



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**“Διερεύνηση εμπλουτισμού λατεριτών Αγ. Ιωάννη”**

**ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΟΥ ΒΙΚΤΩΡΙΑ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Κομνίτσας Κωνσταντίνος (Καθηγητής-επιβλέπων)

Γαλετάκης Μιχαήλ (Καθηγητής)

Δρ. Πετράκης Ευάγγελος (ΕΔΙΠ)

Χανιά, 2020

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Κομνίτσα. Το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Μέρος της πειραματικής διαδικασίας έλαβε μέρος στα Εργαστήρια Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας καθώς και στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας και Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος.

Ο βασικός λόγος επιλογής αυτού του θέματος είναι η επιτακτική ανάγκη παραγωγής σιδηρονικελίου (FeNi) χαμηλού κόστους από μετάλλευμα λατερίτη, λόγω της μεγάλης ανάπτυξης της βιομηχανίας ανοξείδωτου χάλυβα και της εξάντλησης των υψηλής ποιότητας κοιτασμάτων λατερίτη. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν δοκιμές αναγωγικής φρύξης νικελιούχου λατερίτη και υγρού μαγνητικού διαχωρισμού για τον εμπλουτισμό του λατερίτη σε νικέλιο.

Με την επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που με καθοδήγησαν βήμα προς βήμα και μοιράστηκαν μέρος της γνώσης και του χρόνου τους μαζί μου. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα που με εμπιστεύτηκε και μου έδωσε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα να ερευνήσω. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Ευάγγελο Πετράκη, και τη Δρ. Άννα Κρητικάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους και κυρίως την υπομονή τους.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Μιχαήλ Γαλετάκη, για την τιμή που μου κάνει να είναι μέλος της εξεταστικής επιτροπής, τη διδακτορική φοιτήτρια Βασιλική Καρμάλη για την ουσιαστική υποστήριξή της από την αρχή μέχρι το τέλος, το Δρ. Αντώνη Στρατάκη και τη Μηχανικό Ορυκτών Πόρων Παυλίνα Ροτόντο για την εξαιρετική συνεργασία. Χωρίς τη βοήθεια όλων αυτών των προσώπων δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, γιατί χωρίς αυτή δεν θα μπορούσα να ολοκληρώσω τις σπουδές μου και να εκπληρώσω τα όνειρά μου. Τους φίλους μου που με στηρίζουν και με αντέχουν όλα αυτά τα χρόνια τόσο στις όμορφες όσο και στις δύσκολες στιγμές. Η συγκεκριμένη εργασία είναι αφιερωμένη στον πατέρα μου που δυστυχώς δεν πρόλαβε να με δει να ολοκληρώνω τις σπουδές μου.

## Περίληψη

Η διαδικασία παραγωγής κράματος σιδηρονικελίου είναι μία σύνθετη διαδικασία η οποία περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια, την αναγωγική φρύξη του μεταλλευμάτος με στερεά καύσιμα και μετέπειτα την τήξη του προϊόντος που παράγεται. Η αναγωγική φρύξη, δηλαδή η μερική αναγωγή (προαναγωγή) των οξειδίων του σιδήρου πραγματοποιείται στις Περιστροφικές Καμίνους και στη συνέχεια, το παραγόμενο προϊόν (φρύγμα) οδηγείται στις Ηλεκτρικές Καμίνους όπου πραγματοποιείται η τήξη του, δηλαδή η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου και η παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi). Οι ενεργειακές απαιτήσεις της λειτουργίας των Περιστροφικών Καμίνων καταλαμβάνουν μεγάλο ποσοστό της συνολικής ενέργειας που απαιτείται για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Συνεπώς, η βελτιστοποίηση της αναγωγικής φρύξης, συμβάλλει αποφασιστικά στην οικονομικότητα της μεταλλουργικής μεθόδου.

Στην παρούσα εργασία, το μέταλλευμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν νικελιούχος λειμωνιτικός λατερίτης από τον Άγιο Ιωάννη Βοιωτίας (MEI), με περιεκτικότητα νικελίου περίπου 0,9 %, οξείδια του σιδήρου περίπου 55 % και οξείδιο του αργιλίου περίπου 10 %, με σκοπό τον εμπλουτισμό του σε νικέλιο (Ni). Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν στο μέταλλευμα είναι ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο γκαιτίτης ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) και ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), με βασικό φορέα του νικελίου, τον βιλλεμζεΐτη ( $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Πραγματοποιήθηκε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός στο αρχικό υλικό (MEI), και αναγωγική φρύξη του με προσθήκη θειϊκού νατρίου και άνθρακα, ως αναγωγικά μέσα σε διάφορες αναλογίες. Μελετήθηκαν δύο παράγοντες σχετικά με τη συμπεριφορά και την ποιότητα του παραγόμενου φρύγματος. Το είδος και την ποσότητα του καυσίμου και το κατά πόσο ευνοείται η αναγωγή με την προσθήκη του και σε ποιες αναλογίες. Στη συνέχεια η μελετήθηκε η θερμοκρασία και συγκεκριμένα 900 και 1000 °C. Με βάση τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης επιλέχθηκαν τα φρύγματα των 1000 °C και σε αναλογίες (% κ.β) 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C, 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C, 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5% C, 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20% C. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός στα παραπάνω προϊόντα με σκοπό τον εμπλουτισμό τους σε νικέλιο.

## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος .....	2
Περίληψη .....	3
Εισαγωγή .....	8
Κεφάλαιο 1 : Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	10
1.1 : Νικέλιο γενικές πληροφορίες – ιδιότητες.....	10
1.2 : Εφαρμογές - χρήσεις νικελίου .....	11
1.3 : Ελληνική και παγκόσμια βιομηχανία νικελίου.....	12
1.4 : Προέλευση Νικελίου .....	13
Κεφάλαιο 2 : Λατερίτες .....	15
2.1 : Λατερίτες – Λατεριτίωση .....	15
2.2 : Γένεση των λατεριτικών κοιτασμάτων .....	15
2.3 : Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα.....	16
2.4 : Ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα .....	17
2.4.1 : Κατηγορίες λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων .....	17
Κεφάλαιο 3 : Μέθοδοι εμπλουτισμού και εξαγωγική μεταλλουργία .....	18
3.1 : Μέθοδοι εμπλουτισμού.....	18
3.2 : Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου .....	19
3.3 : Πυρομεταλλουργικές διεργασίες.....	21
3.3.1 : Φρύξη.....	21
3.3.2 : Είδη φρύξης .....	21
3.3.3 : Φυσικοχημικές παράμετροι που επηρεάζουν την αναγωγική φρύξη των λατεριτών .....	23
3.4 : Περιγραφή της μεθόδου παραγωγής σιδηρονικελίου από τους ελληνικούς λατερίτες .....	23
3.5 : Βιβλιογραφική έρευνα για την αναγωγική φρύξη λατεριτών.....	24
3.5.1 : Ανασκόπηση της έρευνας για την αναγωγιμότητα ελληνικών νικελιούχων λατεριτών .....	24
3.5.2 : Διεθνής Βιβλιογραφία για την αναγωγιμότητα των νικελιούχων λατεριτών .....	26
Κεφάλαιο 4 : Χαρακτηρισμός λατερίτη .....	30
4.1 : Γεωλογία περιοχής δείγματος.....	30
4.2 : Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) .....	31

4.3 : Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών - X (XRF) .....	34
4.4 : Αποτελέσματα χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης λατερίτη.....	35
Κεφάλαιο 5 : Πειραματική διαδικασία .....	39
5.1 : Θεωρητικό υπόβαθρο .....	39
5.1.1 : Κατάτμηση.....	39
5.1.2 : Μαγνητικός Διαχωρισμός.....	40
5.1.3 : Απώλεια Πύρωσης.....	42
5.2 : Θραύση και λειοτρίβηση .....	42
5.3: Μαγνητικός διαχωρισμός .....	43
5.4 : Παρασκευή δειγμάτων για δημιουργία κυλινδρικών δοκιμίων.....	45
5.5 : Θέρμανση δοκιμίων.....	46
Κεφάλαιο 6 : Αποτελέσματα .....	47
6.1 : Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης.....	47
6.2 : Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης φρυγμένων δοκιμίων .....	54
6.3 : Δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού των φρυγμένων δοκιμίων .....	57
6.4 : Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμένων δοκιμίων.....	58
Συμπεράσματα-προτάσεις.....	65
Βιβλιογραφία .....	66
Ελληνική βιβλιογραφία.....	66
Διεθνής βιβλιογραφία .....	67
Διαδικτυακές πηγές.....	68

## Πίνακας πινάκων

Πίνακας 1 : Χαρακτηριστικά νικελίου ( <a href="http://www.lenntech.com">www.lenntech.com</a> ).....	10
Πίνακας 2 : Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθεματικά για την περίοδο 2017-2018.....	13
Πίνακας 3: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δείγματος MEI .....	36
Πίνακας 4 : Μεγέθη τεμαχιδίων τροφοδοσίας και προϊόντων.....	39
Πίνακας 5 : Προϊόντα από το μαγνητικό διαχωρισμό μονών και διαδοχικών περασμάτων .....	45
Πίνακας 6 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος 1,5 A .....	47
Πίνακας 7 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος 3 A.....	47

Πίνακας 8 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος .....	48
Πίνακας 9 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού διαδοχικών περασμάτων .....	49
Πίνακας 10 : Χημική ανάλυση αθροιστικών μαγνητικών προϊόντων από διαδοχικά περάσματα.....	49
Πίνακας 11 : Χημική ανάλυση αθροιστικών μη μαγνητικών προϊόντων από διαδοχικά περάσματα.....	49
Πίνακας 12 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6 A .....	57
Πίνακας 13 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 3 A .....	58
Πίνακας 14 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 0,5A .....	58
Πίνακας 15 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C (0,5 A).....	59
Πίνακας 16 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 5 % C (0,5 A) ..	59
Πίνακας 17 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 5 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 20 % C (0,5 A)	60
Πίνακας 18: Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 20 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 5% C (0,5 A) .	60
Πίνακας 19 : Χημική ανάλυση των προϊόντων του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 20 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> και 20 % C (0,5 A).....	61

## Πίνακας σχημάτων

Σχήμα 1 : Χρήσεις Νικελίου ( <a href="http://www.lenntech.com">www.lenntech.com</a> ) .....	11
Σχήμα 3 : Παγκόσμια αποθέματα σε σχέση με τον τύπο κοιτασμάτων .....	14
Σχήμα 5 : Διάγραμμα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων.....	22
Σχήμα 6 : Ανάκλαση ακτίνων - X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου .....	33
Σχήμα 7 : Σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων - X.....	35
Σχήμα 8 : Χημική ανάλυση λατερίτη .....	37
Σχήμα 9 : Ακτινοδιάγραμμα δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη (MEI): Ασβεστίτης(Ca),.....	38
Σχήμα 10 : Ένταση μαγνητικού πεδίου σε σχέση με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος .....	41
Σχήμα 11 : Σχηματική απεικόνιση των φάσεων των διαδοχικών περασμάτων από τον υγρό μαγνητικό διαχωριστήρα.....	44
Σχήμα 12 : Περιεκτικότητα Ni των μαγνητικών προϊόντων (μονά περάσματα).....	50
Σχήμα 13 : Περιεκτικότητα Co των μαγνητικών προϊόντων (μονά περάσματα) .....	50
Σχήμα 14 : Περιεκτικότητα SiO <sub>2</sub> , CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> των μαγνητικών προϊόντων .....	51

Σχήμα 15 : Περιεκτικότητα Ni των μαγνητικών προϊόντων.....	51
Σχήμα 16 : Περιεκτικότητα Ni, SiO <sub>2</sub> ,CaO και Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
Σχήμα 17 : Περιεκτικότητα Ni, SiO <sub>2</sub> , CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
Σχήμα 18 : Περιεκτικότητα Co στα αθροιστικώς μαγνητικά και μη μαγνητικά προϊόντα.....	53
Σχήμα 19 : Ακτινοδιαγράμματα XRD MEI χωρίς και με προσθήκη θειϊκού νατρίου και άνθρακα μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 900 °C : αιματίτης (H), μιλερίτης (M), ανορθίτης(An), διοψίδιο (D), ασβεστίτης(Ca), φοστερίτης (F) χαλαζίας (Q), λιζαρδίτης (Li), .....	55
Σχήμα 20 : Ακτινοδιαγράμματα XRD MEI χωρίς και με προσθήκη θειϊκού νατρίου και άνθρακα μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 1000°C: αιματίτης (H), μιλερίτης (M), ανυδρίτης (A), διοψίδιο (D), μαγνητίτης, φοστερίτης (F) χαλαζίας (Q), τροιλίτης (Tr), πεντλανδίτης (P), ταινίτης (T) .....	56
Σχήμα 21 : Περιεκτικότητα Ni στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από φρύξη του αρχικού υλικού σε διάφορες συνθήκες. ....	61
Σχήμα 22 : Περιεκτικότητα Co στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από ....	62
Σχήμα 23 : Περιεκτικότητα SiO <sub>2</sub> , CaOκαι Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού.....	62
Σχήμα 24 : Περιεκτικότητα SiO <sub>2</sub> , CaO και Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> στα μη μαγνητικά προϊόντα.....	63
Σχήμα 25 : Ακτινοδιαγράμματα XRD των μαγνητικών προϊόντων των φρυγμένων δειγμάτων MEI στους 1000 °C χωρίς και με προσθήκη θειϊκού νατρίου και άνθρακα στους 1000 °C: αιματίτης (H), μιλερίτης (M), ανυδρίτης (A), διοψίδιο (D), γαληνίτης (G), φοστερίτης (F), χαλαζίας (Q), χρωμίτης( C ), μαγνητίτης (Ma), τροιλίτης (Tr), τριδυμίτης (Tri), ταινίτης (T).....	64

#### Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1 : Περιθλασίμετρο D8-Advanceακτίνων - X.....	32
Εικόνα 2 : Φασματοσκόπιο ακτίνων - X φθορισμού.....	34
Εικόνα 3 : Ταμπλέτες χημικής ανάλυσης XRF .....	36
Εικόνα 4 : Μεταλλικά καλούπια μορφοποίησης υλικού .....	36
Εικόνα 5 : Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου εμπλουτισμού του Π.Κ.....	42
Εικόνα 6 : Σιαγωνοτός σπαστήρας .....	43
Εικόνα 7 : Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου, του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	44
Εικόνα 8 : Εργαστηριακή υδραυλική πρέσα συμπίεσης.....	46

## Εισαγωγή

Το νικέλιο είναι σιδηρομαγνητικό μέταλλο το οποίο έχει σχετικά υψηλό σημείο τήξης (1453 °C) και πωλείται κυρίως ως εξευγενισμένο μέταλλο. Περίπου το 65 % της συνολικής κατανάλωσης πρωτογενούς νικελίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα και ένα άλλο 12 % για την κατασκευή μη σιδηρούχων κραμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της αντοχής τους στην διάβρωση. Η ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανίας ανοξείδωτου χάλυβα και η εξάντληση των υψηλής ποιότητας κοιτασμάτων λατεριτών έχει οδηγήσει σε ισχυρή ζήτηση για νικέλιο. Για να αντιμετωπιστεί το υψηλό κόστος της παραγωγής ανοξείδωτου χάλυβα, η ανάπτυξη διαδικασιών για την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) χαμηλού κόστους από μετάλλευμα λατερίτη, είναι υψίστης σημασίας. Όμως, επιπλέον μέταλλα όπως το μαγνήσιο, ο σίδηρος και το πυρίτιο μπορούν να βρεθούν στον λατερίτη, γεγονός που καθιστά ακόμη πιο δύσκολη την ανάκτηση του νικελίου.

Για την κατεργασία μεταλλευμάτων λατερίτη εφαρμόζονται συνήθως πυρομεταλλουργικές ή υδρομεταλλουργικές μέθοδοι. Συνήθως προτιμάται η διαδικασία περιστροφικής καμίνου - ηλεκτρικής καμίνου (RKEF). Η διαδικασία αυτή απαιτεί μεγάλη ενέργεια για την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi) από μεταλλεύματα λατερίτη καθώς περιλαμβάνει αρκετά στάδια υψηλής θερμοκρασίας όπως η πύρωση και προ-αναγωγή σε περιστροφική κάμινο και εν συνεχεία η τήξη σε ηλεκτρικό κλίβανο για τον διαχωρισμό του FeNi από τη σκωρία.

Στον Ελλαδικό χώρο, τα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα (λατερίτες) κατεργάζονται πυρομεταλλουργικά για την παραγωγή κράματος σιδηρονικελίου (FeNi).

Η κατεργασία λατεριτών πραγματοποιείται σε περιστροφικές καμίνους με τη μέθοδο R-L (Rotary kiln Reduction LARCO), όπου γίνεται μερική αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου. Η ολοκλήρωση της αναγωγής του νικελίου και η τήξη γίνεται σε ηλεκτρικές καμίνους με τη μέθοδο S-L (Smelting Ni LARCO) και τέλος ο εμπλουτισμός και καθαρισμός του αργού FeNi σε μεταλλάκτες τύπου OBM-LNi (Oxygen bottom Maxhutte LARCO Ni).

Η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή του FeNi προέρχεται στην αναγωγική φρύξη, κύρια από τα στερεά καύσιμα.

Λόγω του ότι το μέταλλευμα περιέχει τόσο Ni όσο και Fe, η φρύξη του λατερίτη είναι αποτελεσματική στην αλλαγή της φάσης του Fe και κατά συνέπεια των μαγνητικών του ιδιοτήτων, οι οποίες με την σειρά τους επιτρέπουν την ανάκτηση του Ni με μαγνητικό διαχωρισμό.

Η ορθή εκτέλεση του πρώτου σταδίου της αναγωγικής φρύξης σε περιστροφική κάμινο ώστε να μπορεί να τροφοδοτήσει με φρύγμα κατάλληλης ποιότητας την ηλεκτρική κάμινο είναι αδιαμφισβήτητα ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την παραγωγή του επιθυμητού τελικού προϊόντος. Οποιοσδήποτε διαταραχές στην ομαλή λειτουργία της περιστροφικής καμίνου έχει σαν συνέπεια την αλλαγή στη σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του φρύγματος, που μπορεί να



επηρεάσει σημαντικά τη τεχνικά σωστή και ενεργειακά αποδοτική λειτουργία. Υπάρχει ένα σύνολο παραμέτρων που επηρεάζουν την αποδοτική λειτουργία της περιστροφικής καμίνου. Σε αυτές συγκαταλέγονται η σύνθεση του λατερίτη, το είδος και η ποσότητα του καυσίμου (διάφοροι τύποι γαιανθράκων, λιγνιτών και κωκ), το είδος και η ποσότητα των ανακυκλώσιμων υλικών (pellets, χιτώνες), η ποσότητα και ποιότητα των υγρών καυσίμων που χρησιμοποιούνται και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας (εισερχόμενος αέρας, θερμοκρασία κλπ). Η μεταβλητότητα των παραμέτρων αυτών και η πολυπλοκότητα της διεργασίας της αναγωγικής φρύξης μέσα στην κάμινο καθιστούν δύσκολη τη δυνατότητα τέλει ρύθμισης αφενός και αφετέρου την εκ των προτέρων εκτίμηση της συμπεριφοράς της και της ποιότητας των παραγόμενων προϊόντων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δύο παράμετροι ως προς τη συμπεριφορά και την ποιότητα του παραγόμενου φρύγματος. Το είδος και η ποσότητα του καυσίμου καθώς και η θερμοκρασία.

Συγκεκριμένα μελετάει τις βέλτιστες συνθήκες αναγωγικής φρύξης, ακολουθούμενη από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό και το κατά πόσο ευνοείται η αναγωγή με την προσθήκη άνθρακα και θειϊκού νατρίου ως μέσα αναγωγής σε διαφορετικές αναλογίες. Για την εκπόνηση της μελέτης χρησιμοποιήθηκε μετάλλευμα νικελιούχου λατερίτη από την περιοχή του Αγίου Ιωάννη Βοιωτίας (ΜΕΙ).

## Κεφάλαιο 1 : Βιβλιογραφική ανασκόπηση

### 1.1 : Νικέλιο γενικές πληροφορίες – ιδιότητες

Το νικέλιο είναι το πέμπτο πιο κοινό χημικό στοιχείο το οποίο στην φύση δεν βρίσκεται σε αυτοφυή μορφή, αλλά συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων και ανόργανων αλάτων. Παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με το σίδηρο, το κοβάλτιο και το χαλκό. Ως εκ τούτου, συνυπάρχουν σε πολλούς τύπους κοιτασμάτων και μπορούν να αντικατασταθούν μεταξύ τους σε μεγάλο βαθμό. Αυτό έχει μεγάλη σημασία, καθώς μπορεί εύκολα να αναμειχθεί με πολλά μέταλλα, σχηματίζοντας κράματα. Είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα. Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματά του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει. ([www.Larco.gr](http://www.Larco.gr) 20/01/2020). Τα υλικά που περιέχουν νικέλιο διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή - στον εξοπλισμό παρασκευής τροφίμων, στα κινητά τηλέφωνα, στον ιατρικό εξοπλισμό, στις μεταφορές, στα κτίρια, στην παραγωγή ενέργειας - ο κατάλογος είναι σχεδόν ατελείωτος. Περίπου το 90 % της παραγωγής νικελίου καταλήγει κάθε χρόνο σε κράματα, τα δύο τρίτα από τα οποία χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ανοξείδωτου χάλυβα (Γκουζιούπα, 2016). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του νικελίου.

Πίνακας 1 : Χαρακτηριστικά νικελίου ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com))

Ατομικός αριθμός	28
Ατομική μάζα	58,71 g.mol <sup>-1</sup>
Ηλεκτροαρνητικότητα σύμφωνα με τον Pauling	1,8
Πυκνότητα	8,9 g.cm <sup>-3</sup> at 20°C
Σημείο τήξεως	1453°C
Σημείο βρασμού	2913°C
Ακτίνα Van der Waals	0,124 nm
Ιοντική ακτίνα	0,069 nm (+2); 0,06 nm (+3)
Ισότοπα	10
Νέφος ηλεκτρονίων	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Ενέργεια 1ου ιονισμού	735 kJ.mol <sup>-1</sup>
Ενέργεια 2ου ιονισμού	1753 kJ mol <sup>-1</sup>
Ενέργεια 3ου ιονισμού	3387 kJ.mol <sup>-1</sup>
Πρότυπο δυναμικό	-0,25 V
Ανακαλύφθηκε από	Alex Constedt 1751

## 1.2 : Εφαρμογές - χρήσεις νικελίου

Η κυριότερη χρήση του νικελίου αφορά στην παρασκευή κραμάτων. Τα κράματα του νικελίου χαρακτηρίζονται από αντοχή, ολκιμότητα και αντίσταση στην διάβρωση και την θερμότητα. Περίπου το 66 % του νικελίου που καταναλώνεται στον δυτικό κόσμο χρησιμοποιείται για την παρασκευή ανοξείδωτου χάλυβα, του οποίου η σύσταση μπορεί να διαφέρει, αλλά είναι συνήθως σίδηρος με περίπου 18 % χρώμιο και 8 % νικέλιο. Το 12 % της συνολικής κατανάλωσης νικελίου χρησιμοποιείται στα υπέρ-κράματα. Το υπόλοιπο 22 % της κατανάλωσης νικελίου αφορά τις παρακάτω εφαρμογές : στα κράματα χάλυβα, στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ως καταλύτης, στη χημική βιομηχανία, στην νομισματοκοπία, στα προϊόντα χυτηρίου και για λοιπές χρήσεις ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com) 25/01/2020), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1 : Χρήσεις Νικελίου ([www.lenntech.com](http://www.lenntech.com))

Σήμερα, το σιδηρονικέλιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε όλες τις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες οικονομίες. Χρησιμοποιείται σε μια πληθώρα εφαρμογών και τομείς : εφαρμοσμένη μηχανική, μεταφορές, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά κτίρια και κατασκευές, μεταλλικά αντικείμενα, σωλήνες και εξαρτήματα σωλήνων. Επίσης καθιστά δυνατή την παραγωγή πολύ χρήσιμων προϊόντων με ειδικές ιδιότητες όπως μαγνητικές, ηλεκτρονικές, ελεγχόμενης διαστολής, καταλυτικές και ιδιότητες σχετιζόμενες με την τεχνολογία των επαναφορτιζόμενων συσσωρευτών. Το σιδηρονικέλιο (FeNi) συμβάλλει σε αποδοτικές τηλεπικοινωνίες, ασφαλείς μεταφορές, αποδοτική παραγωγή πετρελαίου και βενζίνης, καθαρή και αξιόπιστη παραγωγή ενέργειας, κατεργασία τροφίμων και ποτών, ασφαλή και αξιόπιστο ιατρικό εξοπλισμό, καθώς και σε εξοπλισμό μειωμένων εκπομπών από συσκευές έκπλυσης απερίων έως υβριδικά οχήματα. Η χρήση του σιδηρονικελίου είναι εξαιρετικά καινοτόμος, ενώ η μεγάλη του χρηστικότητα, αντισταθμίζει το σχετικά υψηλό του κόστος. Με αποδεδειγμένη την καινοτόμο πορεία του το σιδηρονικέλιο θα

διαδραματίζει έναν ακόμα πιο σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές κοινωνίες από ότι σήμερα ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

### **1.3 : Ελληνική και παγκόσμια βιομηχανία νικελίου**

Το νικέλιο είναι ένα από τα σημαντικότερα μεταλλουργικά προϊόντα της Ελλάδας, όπου η παραγωγή του για το 2018 ήταν 15.720 tons. Όσον αφορά την διεθνή αγορά παρατηρήθηκε αύξηση κατά 5,8 % σε σχέση με το 2017. Η βασική γεωλογική έρευνα και μελέτες διεξάγονται κυρίως από το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) το οποίο παρέχει γενικές πληροφορίες σχετικά με τη γεωλογική δομή της χώρας, το μέγεθος, την τοποθεσία και την ποιότητα των διαφόρων μεταλλείων της Ελλάδας και κατά δεύτερο λόγο από άλλους φορείς ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

Οι ελληνικοί νικελιούχοι λατερίτες εκμεταλλεύονται από την εταιρεία Λάρκο, η οποία αποτελεί τη μοναδική επιχείρηση παραγωγής εγχώριου νικελίου όχι μόνο στη χώρα αλλά και σε ολόκληρη την Ευρωπαϊκή ένωση. Η Λάρκο διεξάγει εκτεταμένη και λεπτομερή έρευνα που περιλαμβάνει γεωλογική αναγνώριση, χαρτογράφηση και ερευνητικές γεωτρήσεις δειγματοληψίας. Η μελέτη και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της γεωλογικής έρευνας έχει ως στόχο τον υπολογισμό του όγκου και της ποιότητας των αποθεμάτων των νικελιούχων μεταλλευμάτων. Με βάση τα δεδομένα που έχουν προκύψει από τη γεωλογική έρευνά, οι ορυκτοί πόροι λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων που υπάρχουν στη χώρα μας, υπερβαίνουν τους 240 εκατομμύρια τόνους και είναι εξαπλωμένοι κυρίως σε τρεις μεγάλες περιοχές, στους νομούς Εύβοιας, Βοιωτίας και Καστοριάς. Τέλος σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα των ελληνικών κοιτασμάτων κυμαίνεται στο 1% ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

Σε παγκόσμιο επίπεδο οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ρωσία, η Κίνα, η Κολομβία, η Κούβα και η Νότια Αφρική, ενώ μονάδες εμπλουτισμού νικελίου υπάρχουν και στη Νορβηγία, Φινλανδία, Γαλλία, Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο ([www.nickelinstitute.org](http://www.nickelinstitute.org) 2/02/2020). Η παγκόσμια παραγωγή νικελίου και τα αποθέματα για την περίοδο 2017-2018 παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2 : Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθεματικά για την περίοδο 2017-2018  
(mineral commodity summaries, 2019)

Χώρα	Μεταλλευτική Παραγωγή (tons)		Αποθέματα (tons)
	2017	2018	
Η.Π.Α.	22.100	19.000	11.000
Αυστραλία	179.000	170.000	19.000.000
Βραζιλία	78.600	80.000	11.000.000
Καναδάς	214.000	160.000	2.700.000
Κίνα	103.000	110.000	2.800.000
Κολομβία	45.500	43.000	440.000
Κούβα	52.800	53.000	5.500.000
Φιλανδία	34.600	46.000	-
Γουατεμάλα	53.700	49.000	1.800.000
Ινδονησία	345.000	560.000	21.000.000
Μαδαγασκάρη	41.700	39.000	1.600.000
Νέα Καληδονία	215.000	210.000	-
Φιλιπίνες	366.000	340.000	4.800.000
Ρωσία	214.000	210.000	7.600.000
Νότιος Αφρική	48.400	44.000	3.700.000
Λοιπές χώρες	146.000	180.000	6.500.000
Παγκόσμια Συνολική Παραγωγή (κατά προσέγγιση)	2.160.000	2.300.000	89.000.000

#### 1.4 : Προέλευση Νικελίου

Ένα μετάλλευμα αποτελεί συγκέντρωση ορυκτών πρώτων υλών από το οποίο μπορεί οικονομικά να εξαχθούν ένα ή περισσότερα μέταλλα. Η συγκέντρωση αυτή οφείλεται στην επίδραση διαφόρων γεωλογικών και γεωχημικών διεργασιών, όπως ενδογενείς διαδικασίες (μαγματισμός, μεταμόρφωση, τεκτονισμός) ή εξωγενείς (κύκλος αποσάθρωσης, μεταφορά, απόθεση υλικών).

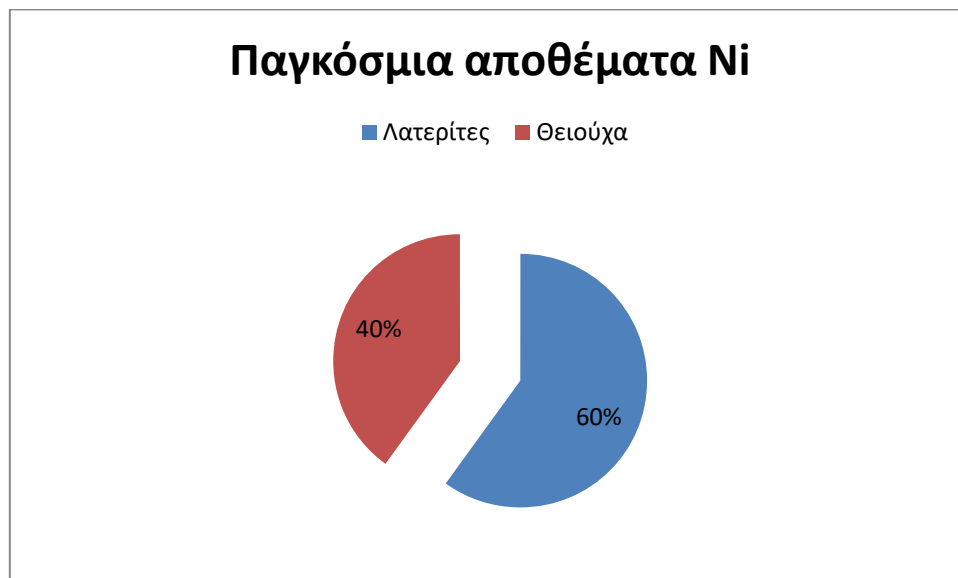
Τα μεταλλεύματα νικελίου με βάση τον τρόπο γένεσης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες :

- Θειούχα μεταλλεύματα, η σύσταση των οποίων αποτελείται από πεντλαντίτη ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ ), χαλκοπυρίτη ( $\text{CuFeS}_2$ ) και μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), όπου ο πεντλαντίτης αποτελεί το κύριο ορυκτό του νικελίου. Συχνά περιέχουν εκμεταλλεύσιμες περιεκτικότητες σε Co, Au, Ag, Se και Te. Συναντώνται, επίσης, μεταλλεύματα αρσενιδίων Ni - Co με φλεβική μορφή, παρουσία ορυκτών Ag, Bi και U. Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου από θειούχα κοιτάσματα είναι η Ν.Καληδονία, η Ινδονησία, η Κούβα, η Αυστραλία, η Δομινικανή Δημοκρατία, η Ιαπωνία, η Βραζιλία και οι Φιλιπίνες.
- Λατεριτικά, προϊόντα είτε λατεριτίωσης υπερβασικών πετρωμάτων (περιδοτίτες) σε συνθήκες τροπικού - υποτροπικού κλίματος με περιεκτικότητα σε ολιβίνη έως 0,3 %, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νικελιούχων πυριτικών ορυκτών, είτε σερπεντινίωσης, με αποτέλεσμα το

σχηματισμό σουλφιδίων και κραμάτων Ni. Στα ανώτερα επιφανειακά στρώματα νικελιούχα οξείδια σιδήρου επιφέρουν τη δημιουργία σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων σε Ελλάδα, Κούβα και Φιλιππίνες. Στα κατώτερα στρώματα της σιδηρούχου ζώνης γίνεται σχηματισμός πυριτικών ορυκτών Ni - Mg και κυρίως γαρνιερίτη (Νέα Καληδονία, Βραζιλία, Ινδονησία). Οι σημαντικότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι : Ρωσία, Αλβανία, Ελλάδα, Αυστραλία, Νέα Καληδονία, Κούβα. Οι τρεις τύποι λατερίτη του νικελίου είναι οι εξής : λειμωνιτικός, ενδιάμεσος και σαπρολιθικός (γαρνιεριτικός). Οι σαπρολιθικοί λατερίτες είναι πλούσιοι σε οξείδια μαγνησίου και πυριτίου και φτωχοί σε σίδηρο, με ποσοστά νικελίου που κυμαίνονται από 1-5 % σε 3-5 %. Οι λειμωνιτικοί είναι πλούσιοι σε οξείδια σιδήρου με ένα μικρό ποσοστό νικελίου που κυμαίνεται σε ποσοστό 1-2 % ([Government of South Australia, Primary Industries and Regions SA](#)).

- Ιζηματογενή, δημιουργήθηκαν από προϊόντα αποσάθρωσης και μεταφοράς του λατεριτικού υλικού. Απαντώνται σε κλειστές λεκάνες πλούσιες σε οργανικές ύλες και με αναγωγικές συνθήκες, γεγονός που οδηγεί σε εμπλουτισμό νικελίου. Οι κόνδυλοι μαγγανίου (Mn) περιέχουν κατά μέσο όρο 0,99 % Ni ([www.orykta.gr 20/01/2020](#)).

Η παγκόσμια παραγωγή Ni για το 2019 ήταν 2.700.000 τόνοι. Τα αποθέματα νικελιούχων μεταλλευμάτων παγκοσμίως περιέχουν 130.000.000 τόνους νικελίου, εκ των οποίων 60 % εμπεριέχεται σε λατεριτικά νικελιούχα μεταλλεύματα και το υπόλοιπο 40 % σε θειούχα ([www.usgs.gov 20/06/2020](#)).



Σχήμα 2 : Παγκόσμια αποθέματα σε σχέση με τον τύπο κοιτασμάτων

## Κεφάλαιο 2 : Λατερίτες

### 2.1 : Λατερίτες – Λατεριτίωση

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 πετρώματος με χρώμα κεραμίδι το οποίο και ονόμασε λατερίτη, από την λατινική λέξη later που σημαίνει κεραμίδι (Schellmann, 2007). Πρόκειται για έναν τύπο εδάφους και βράχου πλούσιο σε σίδηρο και αλουμίνιο και θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί σε θερμές και υγρές τροπικές περιοχές. Στην αρχική του δομή είναι πολύ μαλακό και γίνεται πολύ σκληρό με την ξήρανση. Ως επί το πλείστον οι λατερίτες έχουν σκούρο κόκκινο χρώμα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε οξειδίο του σιδήρου. Με τον όρο λοιπόν λατερίτες χαρακτηρίζεται μία κατηγορία πετρωμάτων, πλούσια σε Al και Fe, που έχουν δημιουργηθεί από την αποσάθρωση προϋπαρχόντων πετρωμάτων. Το είδος της αποσάθρωσης που οδηγεί στο σχηματισμό λατεριτών ονομάζεται λατεριτίωση. Τα αρχικά προϊόντα της αποσάθρωσης είναι ουσιαστικά πετρώματα καολινίτη που ονομάζονται σαπρολίτες (Schellmann, 2007). Στα μέσα της Πλειστόκαινου περιόδου φαίνεται ότι υπήρξε απότομη μείωση των επιφανειακών θερμοκρασιών στην θάλασσα με αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του πάγου, γεγονός που οδήγησε σε μια παγκόσμια ψύξη (Maasch, 1988). Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της λατερίωσης μειώθηκε με την απότομη ψύξη της γης.

Η λατεριτίωση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το κλίμα, το είδος των μητρικών πετρωμάτων, τη δράση του νερού κ.α. Με το πέρας της λατεριτίωσης δημιουργείται ο σχηματισμός ενός μανδύα από νέα ορυκτά που καλύπτουν αναλλοίωτα μητρικά πετρώματα και ο οποίος κατέχει τη θέση των αρχικών ορυκτών που μετασχηματίστηκαν και τη θέση των ορυκτών που διαλύθηκαν και τα στοιχεία τους μετανάστευσαν. Ο μανδύας αυτός αναφέρεται και ως φλοιός λατεριτικής αποσάθρωσης (Σκαρπέλης, 2002).

### 2.2 : Γένεση των λατεριτικών κοιτασμάτων

Οι λατερίτες, όπως προαναφέρθηκε, είναι πετρώματα που σχηματίζονται από χημική αποσάθρωση υπερβασικών, βασικών ή/και όξινων πετρωμάτων σε τροπικά ή υποτροπικά περιβάλλοντα (Χρηστίδης, 2002) και κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες:

- i. Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα
- ii. Σιδηρονικελιούχα 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  $\text{SiO}_2$  και  $\text{MgO}$ , ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου οξειδώνεται και παραμένει στα ανώτερα τμήματα του φλοιού σαν  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (αιματίτης) ή



FeOOH (γκαιτίτης) ή και Fe(OH)<sub>3</sub>. Εκτιμάται ότι περίπου το 90 % του σιδήρου συγκεντρώνεται επί τόπου.

### 2.3 : Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα

Οι γεωλογικές συνθήκες που επικρατούν κατά την ανάπτυξη των νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων είναι απλούστερες από αυτές των θειούχων κοιτασμάτων. Τα λατεριτικά κοιτάσματα αναπτύσσονται επιφανειακά επί υπερβασικών χωρίς να καλύπτονται από άλλα πετρώματα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα το χαμηλό κόστος παραγωγής τους. Εξάιρεση αποτελούν κυρίως τα κοιτάσματα των Βαλκανίων που καλύπτονται συχνά από μεγάλου πάχους νεότερων πετρωμάτων.

Τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα έχουν ως κύρια προϊόντα το νικέλιο, οι περιεκτικότητες του οποίου συνήθως δεν ξεπερνούν το 2 % κ.β. ή και άλλα μέταλλα όπως για παράδειγμα το Co εάν εμφανίζουν κατάλληλες συγκεντρώσεις.

Κατά κανόνα παρουσιάζουν ομοιομορφία στην εμφάνισή τους, με ανάπτυξη χαρακτηριστικής ζώνωσης. Έτσι κατά τη διαδικασία της λατεριτικής αποσάθρωσης ένα τυπικό λατεριτικό profile μπορεί να χωριστεί στις παρακάτω ζώνες :

- Ανώτερη ζώνη, γνωστή ως λειμωνιτική ζώνη καθώς αποτελεί κυρίως ένα κάλυμμα ερυθρού ή κίτρινου λειμωνίτη. Μερικές μαλακές λειμωνιτικές ζώνες είναι δυνατόν να περιέχουν υψηλό ποσοστό αιματίτη. Μάλιστα, ο λειμωνίτης μπορεί σε όξινες συνθήκες να μετατραπεί σε σιδηροπαγές. Παρατηρείται υψηλή περιεκτικότητα σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και χαμηλή σε SiO<sub>2</sub> και MgO. Η ζώνη αυτή περιέχει ένυδρα ή μη οξείδια του σιδήρου (γκαιτίτης, αιματίτης) και ένυδρα οξείδια του αλουμινίου. Επίσης υπάρχουν καολινίτες, χρωμίτες κι ένυδρα οξείδια μαγγανίου. Το νικέλιο βρίσκεται στο πλέγμα του γκαιτίτη ή σε άμορφα υδροξείδια του σιδήρου.
- Αργιλική ζώνη, ενδιάμεσο στρώμα που αποτελείται από νοντρονίτη και χαλαζία. Η προγενέστερη δομή του μητρικού πετρώματος είναι συνήθως καλά διατηρημένη, και
- Κατώτερη ζώνη, γνωστή ως σαπρολιθική ζώνη με υψηλή περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> και MgO και χαμηλή σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η ζώνη αυτή περιέχει κυρίως νικελιούχα πυριτικά ορυκτά (σερπεντίνη, τάλκη, χλωρίτη κ.α). Σε αυτήν την ζώνη βρίσκεται συνήθως το νικέλιο (Αρβανιτάκη, 2015).

Οι ζώνες αυτές δεν παρατηρούνται σε όλα τα λατεριτικά κοιτάσματα, ενώ παράλληλα η κάθε ζώνη δεν έχει τα ίδια λιθολογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά σε όλη την έκτασή της και διαφέρει από κοιτάσμα σε κοιτάσμα. Η ύπαρξή τους εξαρτάται από την αρχική αναλογία των ορυκτών στο μητρικό πέτρωμα και τις κλιματικές συνθήκες όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Η ζώνη νοντρονίτη μπορεί να λείπει και η λειμωνιτική μπορεί να είναι λεπτή ή να έχει διαβρωθεί. Στους περισσότερους τυπικούς λατερίτες, μεγάλη συγκέντρωση Ni παρατηρείται στη σαπρολιθική ζώνη, ενώ ένα ποσοστό του συνυπάρχει και στη λειμωνιτική ζώνη ως νικελιούχος λειμωνίτης.



## 2.4 : Ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα

Τα ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα προήλθαν από αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων του Μεσοζωικού. Καλούνται “απολιθωμένα” και καλύπτονται από ασβεστόλιθους Α. Κρητιδικού (Κενομάνιο – Σενώνιο) ή ιζήματα Μειόκαινου. Σημαντικοί τόποι εκμετάλλευσης είναι η Κεντρική Ευβοια, η Βοιωτία, η Λοκρίδα, καθώς και η Καστοριά με περιοχές ιδιαίτερου ενδιαφέροντος την Κοζάνη, τα Γρεβενά, τη Σκύρο, την Έδεσσα και την Μυτιλήνη. Στο σύνολο τους παρατηρούνται πάνω από 110 εμφανίσεις κοιτασμάτων νικελίου στον ελλαδικό χώρο με περιεκτικότητα σε νικέλιο από 0,4 - 1,2 % και σε σίδηρο από 20 – 79 %. Τέλος τα συνολικά αποθέματα ξεπερνούν τους 500 Mt από τα οποία οι 200 Mt περίπου είναι εκμεταλλεύσιμοι (Καρμάλη, 2018).

### 2.4.1 : Κατηγορίες λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων

Τα λατεριτικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας τους.

- Αυτόχθονα κοιτάσματα, σχηματίστηκαν από τη χημική αποσάθρωση υπερβασικών πετρωμάτων (οφιολίθων), υπό συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος. Κοιτάσματα τέτοιου τύπου είναι αυτά που απαντούν στην περιοχή της Καστοριάς και αποτελούν τα σπανιότερα στην Ελλάδα.
- Αλλόχθονα ή δευτερογενή κοιτάσματα, πρόκειται για διαβρωμένα κοιτάσματα όπου το υλικό τους μεταφέρθηκε με τη βοήθεια της βαρύτητας ή του νερού και αποτέθηκε εκ νέου σε άλλη περιοχή. Οι λατερίτες αυτού του τύπου είναι πιο ομοιόμορφοι και επομένως εξορύσσονται πιο εύκολα. Ωστόσο, έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε νικέλιο. Αυτού του τύπου είναι τα κοιτάσματα του Αγίου Ιωάννη και της Εύβοιας.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία η οποία αποτελείται από τα *ψευδοαυτόχθονα κοιτάσματα* τα οποία συναντώνται στην Έδεσσα. Τα κοιτάσματα αυτά έχουν μεταφερθεί αλλά βρίσκονται πάνω σε οφιολίθους δίνοντας την εντύπωση πρωτογενών κοιτασμάτων ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

## Κεφάλαιο 3 : Μέθοδοι εμπλουτισμού και εξαγωγική μεταλλουργία

### 3.1 : Μέθοδοι εμπλουτισμού

Με τον όρο εμπλουτισμός μεταλλεύματος ορίζουμε τον κύκλο των διεργασιών που πρέπει να πραγματοποιηθούν σε ένα μέταλλευμα ώστε να διαχωριστεί το χρήσιμο ορυκτό από τα συνυπάρχοντα στείρα ορυκτά (Σταμπολιάδης, 2008). Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται σε ήπιες συνθήκες με φυσικές μεθόδους όπως η θραύση και η λειοτρίβηση, μαγνητικές και ηλεκτρικές μεθόδους, επίπλευση και άλλες. Αυτές οι μέθοδοι εκμεταλλεύονται τις διάφορες χημικές και φυσικές ιδιότητες του χρήσιμου και των στείρων ορυκτών. Έτσι, με την βοήθεια ειδικά σχεδιασμένων μηχανών παράγονται το συμπύκνωμα (προϊόν εμπλουτισμένο στο χρήσιμο ορυκτό), το απόρριμμα (στείρο υλικό) και το ενδιάμεσο προϊόν.

Οι κυριότερες ιδιότητες, στις οποίες βασίζεται ο εμπλουτισμός, για το διαχωρισμό των ορυκτών μεταξύ τους, είναι οι διαφορές στη μορφή, όσον αφορά το σχήμα και το μέγεθος, στην όψη, όσον αφορά το χρώμα και τη λάμψη, στο ειδικό βάρος, στις ιδιότητες των επιφανειών, στη μαγνητική επιδεκτικότητα, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και στις χημικές ιδιότητες.

Έτσι λοιπόν ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων πριν την εξαγωγική μεταλλουργία είναι απαραίτητη διαδικασία, καθώς αποσκοπεί στην αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni του συμπυκνώματος. Όσο εμπλουτίζεται η τροφοδοσία σε Ni, τόσο μεγαλώνει η παραγωγή και μικραίνει το κόστος επεξεργασίας ανά μονάδα παραγόμενου Ni. Τα λατεριτικά κοιτάσματα έχουν μικρή περιεκτικότητα σε νικέλιο (0,4 – 1,2 %) με αποτέλεσμα το κόστος επεξεργασίας να είναι αυξημένο και το βάρος της παραγόμενης σκωρίας να είναι 20 φορές το βάρος του παραγόμενου κράματος σιδηρονικελίου (Καρμάλη, 2018).

Συνεπώς, ο εμπλουτισμός πριν την εξαγωγική μεταλλουργία στοχεύει :

- Στην αναβάθμιση της ποιότητας του συμπυκνώματος σε Ni.
- Στην απόρριψη του στείρου υλικού και
- Στην επιλογή της οικονομικότερης μεθόδου.

Μία από τις πιο κοινές διαδικασίες προ-επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για εμπορική υδρομεταλλουργική επεξεργασία των νικελιούχων λατεριτών, πραγματοποιείται με την αφαίρεση ενός χονδρόκοκκου κλάσματος από την τροφοδοσία, η οποία έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε Ni σε σχέση με το πιο λεπτό υλικό (Quast et al., 2015).

Οι μέθοδοι θραύσης και κοσκίνισης, πριν από τον μαγνητικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενες μελέτες για να εμπλουτίσουν ένα ελληνικό λατεριτικό μέταλλευμα (Agatzini-Leonardou et al., 2004). Οι κύριοι φορείς Ni ήταν ο σερπεντινίτης. Ο κύριος στόχος της επεξεργασίας ορυκτών ήταν η αφαίρεση του

ανθρακικού ασβεστίου που καταναλώνει οξύ στην επακόλουθη διαδικασία εκχύλισης. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι κανένα κλάσμα του θρυμματισμένου μεταλλεύματος δεν θα μπορούσε να απορριφθεί αλλά το κλάσμα - 0,15 mm ήταν αρκετά υψηλό σε Νί ώστε να μπορεί να μεταφερθεί στο στάδιο της εκχύλισης.

Δύο χρόνια αργότερα οι [Muir και Johnson \(2006\)](#) επανεξέτασαν τον φυσικό εμπλουτισμό του νικελιούχου λατερίτη, χρησιμοποιώντας βαρυτομετρικό διαχωρισμό (κυρίως για τον διαχωρισμό του χρωμίτη), μαγνητικό και ηλεκτροστατικό διαχωρισμό και ταξινόμηση κατά μέγεθος με επιτυχέστερη τη μέθοδο ταξινόμησης μεγέθους. Το μαγνήσιο, το χρώμιο, το αργίλιο και το πυρίτιο συγκεντρώθηκαν στα πιο χονδρόκοκκα κλάσματα.

Σημαντική ήταν και η μελέτη των [Tong et al., \(2015\)](#), όπου συνέκριναν τρεις διαφορετικούς λατερίτες από την Αυστραλία. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν ένα γκαιτιτικό λατερίτη πλούσιο σε πυρίτιο (SG), έναν γκαιτιτικό λατερίτη (G) κι έναν σαπρολιτικό λατερίτη (SAP) και μελέτησαν τον εμπλουτισμό τους σε Νί μέσω εκλεκτικής λειοτρίβησης. Από τη μελέτη αυτή συμπεράναν ότι το Νί περιέχεται στα κλάσματα μαλακών ορυκτών στα οποία γίνεται πιο εύκολα εμπλουτισμός. Επίσης, κατέληξαν στο συμπέρασμα, ότι ο μικρότερος χρόνος λειοτρίβησης ( $t = 0,25 \text{ min}$ ) είναι βέλτιστος, για την εκλεκτική λειοτρίβηση και τον εμπλουτισμό του Νί. Τα αποτελέσματα της έρευνας για τον εμπλουτισμό του Νί έδειξαν ότι στο μέταλλευμα SG το Νί εμπλουτίστηκε από 0,73 σε 1,22 % στο προϊόν λειοτρίβησης -38  $\mu\text{m}$  με ανάκτηση Νί 33 %. Αντίθετα, στο μέταλλευμα G, η εκλεκτική λειοτρίβηση δεν ήταν αποτελεσματική διότι περιείχε πολύ λίγο χαλαζία.

Τέλος σε μια πιο πρόσφατη μελέτη των [Petrakis et al., \(2018\)](#) πραγματοποιήθηκαν πειράματα υγρής άλεσης σε εργαστηριακό μύλο σε λατερίτες από την Εύβοια, προκειμένου να προσδιοριστούν οι βελτιστες συνθήκες άλεσης για πιθανή αναβάθμιση νικελίου. Η εκλεκτική λειοτρίβηση η οποία εκμεταλλεύεται τη διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ των μαλακών και σκληρών ορυκτών που περιέχει ο λατερίτης θα μπορούσε να αποτελέσει μια αποδοτική μέθοδο εμπλουτισμού του νικελίου. Η αποτελεσματικότητα της εκλεκτικής λειοτρίβησης αξιολογήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την κινητική θραύσης καθώς και τον βαθμό ανάκτησης του νικελίου στα προϊόντα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το νικέλιο τείνει να συγκεντρώνεται στο λεπτότερο κλάσμα (0,075 mm). Σε αυτό το κλάσμα αυξάνεται η ανάκτηση νικελίου σημαντικά με την αύξηση των χρόνων λειοτρίβησης. Συνολικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης του ρυθμού θραύσης δείχνουν ότι οι φάσεις που φέρουν νικέλιο θραύονται με μεγαλύτερο ρυθμό στη μικρότερη περίοδο λειοτρίβησης.

### **3.2 : Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου**

Η ανάκτηση του νικελίου από τους λατερίτες είναι μία δύσκολη διεργασία λόγω της πολύπλοκης ορυκτολογικής τους σύστασης και της περιορισμένης δυνατότητας εφαρμογής γνωστών τεχνολογιών. Τόσο η ποικιλία των διαφορετικών μεταλλευμάτων (άρα και της χημικής τους σύστασης), όσο και η έλλειψη ενός

συγκεκριμένου νικελιούχου ορυκτού, το οποίο θα μπορούσε να ανακτηθεί με συμβατικές φυσικές ή φυσικοχημικές μεθόδους εμπλουτισμού, αποτελούν τις κύριες αιτίες της σχετικά περιορισμένης εκμετάλλευσης των λατεριτών (Παπαϊωάννου, 2015).

Γενικά οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σήμερα για την εξαγωγή νικελίου από λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές. Τα κριτήρια τα οποία λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας είναι η χημική σύσταση του μεταλλεύματος και συγκεκριμένα ο λόγος Ni/Mg για την υδρομεταλλουργική μέθοδο και οι λόγοι Mg/SiO<sub>2</sub> και Mg/Fe για την επιλογή της πυρομεταλλουργικής μεθόδου (Κομνίτσας, 2010). Ωστόσο οι μέθοδοι αυτές δεν θα πρέπει να θεωρούνται ανεξάρτητες καθώς σε πολλές περιπτώσεις η παραγωγή ενός μετάλλου απαιτεί τον συνδυασμό τους.

Τα οξειδωμένα μεταλλεύματα είναι πτωχά σε νικέλιο και δεν εμπλουτίζονται εύκολα, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η πυρομεταλλουργική επεξεργασία απαιτεί υψηλό κόστος και σημαντική κατανάλωση ενέργειας. Από την άλλη πλευρά, η επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων χρησιμοποιεί σχετικά φθηνές μεθόδους εμπλουτισμού και απαιτεί χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και παρέχει τη δυνατότητα ανάκτησης παραπροϊόντων.

Από τη μια μεριά, οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες εφαρμόζονται κατά την παραγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα και λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως 800-1600 °C, απουσία υδατικής φάσης. Τέτοιες διεργασίες αποτελούν η ξήρανση, η πύρωση, η φρύξη, η τήξη, η απόσταξη και η ηλεκτρόλυση τήγματος. Με τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες παράγεται περισσότερο από το 95 % όλων των μετάλλων (Καρμάλη, 2018).

Από την άλλη μεριά, υδρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας του λατερίτη αναφέρονται στην εκχύλιση με αμμωνία και στην εκχύλιση με οξέα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στην εκχύλιση με αμμωνία, απαιτείται προθέρμανση και αναγωγή του μεταλλεύματος, όπως και στην παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi). Γενικότερα, διεξάγονται σε χαμηλές θερμοκρασίες, συνήθως από 25 μέχρι 150 °C περίπου, και περιλαμβάνουν τη χρήση ύδατος ή υδατικών διαλυμάτων για την εξαγωγή των μετάλλων. Επίσης, η πίεση στην οποία λαμβάνει χώρα η υδρομεταλλουργική κατεργασία μπορεί να είναι υψηλή (πολλές ατμόσφαιρες) σε αντίθεση με την πυρομεταλλουργική διεργασία η οποία διεξάγεται συνήθως σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν την εκχύλιση, τον διαχωρισμό στερεής-υγρής φάσης, τις διεργασίες καθαρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος ή αποχωρισμού της ένωσης του μετάλλου (καταβύθιση κ.ά.) και την ηλεκτρόλυση υδατικού διαλύματος ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

Υπάρχει μια βασική διαφορά μεταξύ πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας νικελίου. Το κόστος στην πυρομεταλλουργία είναι ανάλογο του βάρους του κατεργαζόμενου μεταλλεύματος και αυξάνει όσο η περιεκτικότητα του νικελίου είναι

χαμηλή. Από την άλλη το κόστος στην υδρομεταλλουργία είναι, κατά ένα μέρος ανάλογο με το βάρος του ανακτώμενου μετάλλου, με αποτέλεσμα η υδρομεταλλουργία να κατεργάζεται μεταλλεύματα με χαμηλές περιεκτικότητες σε Ni, κυρίως λειμωνιτικούς λατερίτες (Σκαρτάδος, 2000).

### 3.3 : Πυρομεταλλουργικές διεργασίες

Οι Πυρομεταλλουργικές διεργασίες διαιρούνται σε δύο κατηγορίες. Σε αυτές που πραγματοποιούνται χωρίς τήξη οποιουδήποτε συστατικού του μεταλλεύματος και σε αυτές που πραγματοποιούνται με τήξη ενός ή περισσότερων συστατικών του. Οι διεργασίες χωρίς τήξη είναι η ξήρανση, η πύρωση και η φρύξη ενώ οι διεργασίες με τήξη είναι η απλή, η ουδέτερη και η αναγωγική τήξη καθώς και η εξάτμιση και η απόσταξη.

#### 3.3.1 : Φρύξη

Συχνά το μέταλλευμα ή το συμπύκνωμα βρίσκεται σε τέτοια χημική μορφή που δεν είναι ούτε εύκολη ούτε οικονομική η εξαγωγή του μετάλλου μόνο με τήξη. Τότε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η φρύξη, ώστε οι χημικές ενώσεις να μετατρέπονται σε άλλες που μπορούν να επεξεργαστούν ευκολότερα για την εξαγωγή του μετάλλου. Πρόκειται δηλαδή για μία προκαταρκτική κατεργασία που εφαρμόζεται στην εξαγωγική μεταλλουργία. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι μοιάζει με την κοινή ξήρανση. Ωστόσο, η ξήρανση γίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες για να απομακρυνθεί το νερό που περιέχει το μέταλλευμα, ενώ η φρύξη γίνεται σε πιο υψηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε οι κύριες στερεές φάσεις της τροφοδοσίας (μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος) να μετατραπούν σε κάποιες άλλες φάσεις που είναι πιο ευκατέργαστες.

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

Φρύξη υφίσταται ένα μέταλλευμα, όπως ο νικελιούχος λατερίτης κατά την παραγωγή νικελίου ή ένα συμπύκνωμα, όπως ο γαλνίτης PbS, κατά την παραγωγή του μολύβδου. Κατά τη φρύξη το μέταλλευμα θερμαίνεται με την ξένη ουσία (όπως οξυγόνο, υδρατμός, άνθρακας, χλωριούχο νάτριο), έτσι ώστε να λάβει χώρα χημική αντίδραση, η οποία συνοδεύεται συνήθως από αποβολή της πτητικής ένωσης.

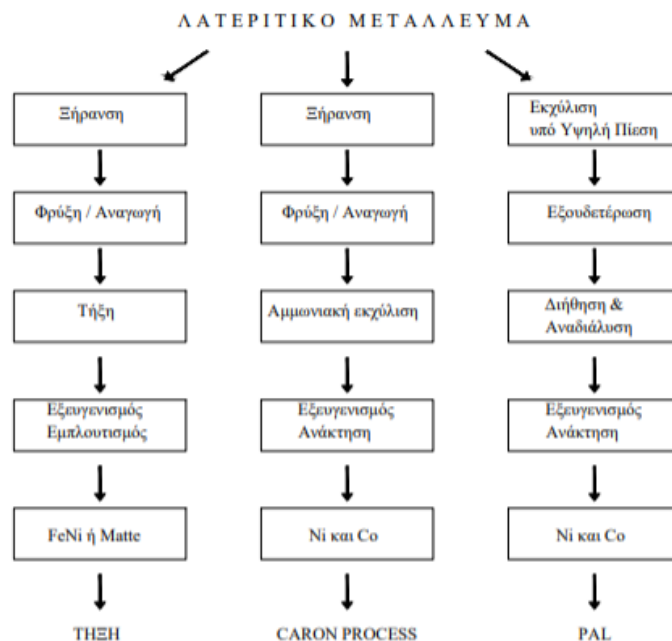
Οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιούνται για τη φρύξη μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων είναι συνεχούς λειτουργίας, όπως η θερμαινόμενη αλυσιδωτή κάμινος, η κατακόρυφη περιστροφική κάμινος πολλών δαπέδων και η κάμινος ρευστοστερεάς κλίνης (Παπαϊωάννου, 2015).

#### 3.3.2 : Είδη φρύξης

Υπάρχουν διάφορα είδη φρύξης, όπως :

- Η οξειδωτική φρύξη, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε θειούχα μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα και μπορεί να είναι μερική ή ολική.
- Η θειωτική φρύξη, που σκοπό έχει τη μετατροπή θειούχων μεταλλικών ενώσεων σε θειϊκές, συνήθως πριν από μια υδρομεταλλουργική κατεργασία.
- Η χλωριωτική φρύξη, με σκοπό τη δημιουργία χλωριούχων ενώσεων που μπορούν να συμπυκνωθούν από την αέρια φάση (εάν είναι πτητικές) ή να εκχυλιστούν από την στερεά φάση (εάν είναι υδατοδιαλυτές).
- Η συσσωματική φρύξη, η οποία επεμβαίνει συγχρόνως στο χημικό και μηχανικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης. Συνδυάζεται συνήθως με την οξειδωτική φρύξη και εφαρμόζεται στα θειούχα μεταλλεύματα (ή συμπυκνώματα)
- Η αναγωγική φρύξη, που έχει σκοπό την αναγωγή ανωτέρου οξειδίου σε κατώτερο ή την παραγωγή μετάλλου σε στερεή κατάσταση με τη βοήθεια αναγωγικού μέσου. Όταν πραγματοποιείται ελεγχόμενη μετατροπή (αναγωγή) του αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) σε μαγνητίτη ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), έτσι ώστε να εφαρμοστεί μαγνητικός διαχωρισμός, ονομάζεται μαγνητική φρύξη.
- Η εξαερωτική φρύξη, κατά την οποία επέρχεται οξείδωση και απομάκρυνση άλλων στοιχείων σε μορφή πτητικών οξειδίων ή μετάλλων (Παπαϊωάννου, 2015).

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η σειρά, η οποία ακολουθείται για την ανάκτηση νικελίου από λατεριτικό μέταλλευμα με τρεις διαφορετικές διαδικασίες.



Σχήμα 3 : Διάγραμμα ροής κατεργασίας λατεριτικών μεταλλευμάτων προς εξαγωγή νικελιούχων προϊόντων



### 3.3.3 : Φυσικοχημικές παράμετροι που επηρεάζουν την αναγωγική φρύξη των λατεριτών

Οι ενεργειακές απαιτήσεις αποτελούν έναν από τους βασικότερους παράγοντες για την ανταγωνιστικότητα και την ανάπτυξη της μεταλλουργικής διαδικασίας.

Η θερμοκρασία είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στην αναγωγική φρύξη των λατεριτών με στερεά καύσιμα. Συγκεκριμένα παρατηρείται ότι η αναγωγή του λατερίτη ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ο ρυθμός αναγωγής των λατεριτών επηρεάζεται και από το μέγεθος των κόκκων. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του μεταλλεύματος και ο βαθμός αναγωγής είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη. Δηλαδή, μειώνοντας το μέγεθος σωματιδίων του ορυκτού, αυξάνεται η ελεύθερη επιφάνεια και συνεπώς αυξάνεται ο συνολικός ρυθμός αναγωγής του μεταλλεύματος.

Μία άλλη παράμετρος που επηρεάζει τη δυνατότητα αναγωγής είναι ο τύπος του στερεού καυσίμου που χρησιμοποιείται ως αναγωγικό μέσο. Τα συνήθη αναγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιούνται στη μεταλλουργία για την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου είναι ο στερεός άνθρακας και τα αναγωγικά αέρια ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  ή μίγματα αυτών). Βέλτιστα αποτελέσματα όσον αφορά την αναγωγική φρύξη επιτυγχάνονται με κατάλληλο συνδυασμό στερεών καυσίμων έτσι ώστε να περιέχεται η κατάλληλη ποσότητα πτητικών, υγρασίας και περιεκτικότητας σταθερού άνθρακα. Γενικά τα πτητικά αυξάνουν το ρυθμό μείωσης.

Στην παρούσα εργασία θα εξεταστούν διαφορετικές θερμοκρασίες αλλά και η προσθήκη διαφορετικών αναγωγικών μεσών στο δείγμα με διαφορετικές περιεκτικότητες.

### 3.4 : Περιγραφή της μεθόδου παραγωγής σιδηρονικελίου από τους ελληνικούς λατερίτες

Η μεταλλουργική κατεργασία των λατεριτών στον Ελαδικό χώρο βασίζεται στην εκλεκτική αναγωγή του μεταλλεύματος εντός περιστροφικής καμίνου. Το φρύγμα τήκεται σε ηλεκτρική κάμινος όπου λαμβάνεται σιδηρούχος σκωρία και κράμα  $\text{FeNi}$ . Το κράμα καθαρίζεται και εμπλουτίζεται στην επιθυμητή περιεκτικότητα. Η μέθοδος που εφαρμόζει η εταιρία ΛΑΡΚΟ, η οποία κατεργάζεται τα ελληνικά λατεριτικά μεταλλεύματα είναι η τροποποιημένη μέθοδος του Λουκά Μουσούλου (Λ.Μ). Οι ελληνικοί λατερίτες διαφέρουν από τους υπόλοιπους στην σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητά τους σε υγρασία και στη σχετικά υψηλότερη σε  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Η μέθοδος Λ.Μ εκτός από την αξιοποίηση των ιδιαίτερων ελληνικών κοιτασμάτων, μπορεί να καλύψει όλους τους τύπους λατεριτικών μεταλλευμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, το μέταλλευμα θραύεται και αναμιγνύεται με μια ποσότητα στερεού καυσίμου (λιγνίτης, γαιάνθρακας). Στη συνέχεια, οδηγείται σε περιστροφικό κλίβανο, όπου υποβάλλεται σε ελεγχόμενη αναγωγή, μια προαναγωγή ουσιαστικά

των οξειδίων Ni καθώς επίσης και μέρος των οξειδίων του σιδήρου. Στην έξοδο του κλίβανου υπάρχει ένας καυστήρας, ο οποίος υποβοηθά τη θέρμανση του μεταλλεύματος, ενώ στα πλάγια της καμίνου υπάρχουν φυσητήρες, από όπου τροφοδοτείται αέρας. Η θερμοκρασία του μεταλλεύματος φτάνει τους 850-900 °C. Τα καυσαέρια της καμίνου παρασύρουν λεπτή σκόνη, η οποία συλλέγεται σε φίλτρα και κατόπιν μορφοποιείται σε pellets τα οποία ανακυκλώνονται στην περιστροφική κάμινο. Το προϊόν των περιστροφικών καμίνων στη συνέχεια υποβάλλεται σε μία επιπλέον αναγωγή οξειδίων του νικελίου και του σιδήρου σε ηλεκτρικές καμίνους αναγωγικής φρύξης. Από εκεί παραλαμβάνεται σιδηρονικελιούχο προϊόν και σκωρία. Το προϊόν αυτό έχει θερμοκρασία 1500 °C και 14 % περιεκτικότητα σε Ni. Η σκωρία αποβάλλεται με θερμοκρασία 1400 °C, ψύχεται και συγχρόνως στερεοποιείται. Στη συνέχεια οδηγείται σε μεταλλάκτες, όπου γίνεται εμπλουτισμός του σιδηρονικελίου και ταυτόχρονα καθαρίζεται από θείο και φώσφορο. Με εμφύσηση οξυγόνου – προπανίου, μέρος του σιδήρου απομακρύνεται ως σκωρία, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του μίγματος σε Ni. Η μεταλλική φάση που παράγεται στους μεταλλάκτες έχει μέγεθος 3 – 35 mm και αποτελεί το τελικό προϊόν προς πώληση, με περιεκτικότητα σε Ni 20 – 25 %, ανάλογα με τις ζητούμενες προδιαγραφές.

### 3.5 : Βιβλιογραφική έρευνα για την αναγωγική φρύξη λατεριτών

#### 3.5.1 : Ανασκόπηση της έρευνας για την αναγωγιμότητα ελληνικών νικελιούχων λατεριτών

Δεδομένου ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις αποτελούν έναν από τους βασικότερους πυλώνες για την ανταγωνιστικότητα μιας μεταλλουργικής μεθόδου κατεργασίας ορισμένης πρώτης ύλης, η επίτευξη του υψηλότερου απαιτούμενου βαθμού αναγωγής του λατεριτικού μεταλλεύματος κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης καθώς και ο χρόνος επίτευξης αυτού, είναι καθοριστικής σημασίας για το πόσο οικονομική ή όχι είναι η διεργασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επίτευξη του βέλτιστου δυνατού βαθμού αναγωγής κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης αντιστοιχεί σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας κατά το επόμενο στάδιο της αναγωγικής τήξης, αλλά και στην μετατροπή αυτής σε μία «ήσυχη» διεργασία, με δεδομένο ότι ελαχιστοποιείται η ποσότητα των αερίων τα οποία εκλύονται από την παραγόμενη σκωρία στις Ηλεκτρικές Καμίνους (Zevgolits et al., 2009).

Η θερμοκρασία έχει αποδειχτεί ότι είναι μία από τις καθοριστικότερες λειτουργικές παραμέτρους των Περιστροφικών Καμίνων (Π/Κ) κατά τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης των νικελιούχων λατεριτών. Χημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων τα οποία ελήφθησαν κατά μήκος των Π/Κ, έδειξαν ότι έως τους 700 – 800 °C, ο βαθμός αναγωγής του λατερίτη παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα (7 % το μέγιστο) (Παπαϊωάννου, 2015). Παρόλα αυτά, ο βαθμός αναγωγής αυξάνεται δραστικά για υψηλότερες τιμές της θερμοκρασίας (φθάνοντας έως και 30 %). Τονίζεται ότι σε βιομηχανικό επίπεδο η θερμοκρασία του προϊόντος της αναγωγικής φρύξης σπάνια υπερβαίνει τους 850 °C, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες επικρατούν κοντά στο στόμιο εξόδου της Π/Κ σε συνδυασμό



με τη λεπτόκοκκη τροφοδοσία λατεριτικού υλικού ευνοούν τη δημιουργία επιθεμάτων στο συγκεκριμένο τμήμα της καμίνου, με αποτέλεσμα αυτό να φράσσεται και να διακόπτεται έτσι η λειτουργία της.

Όλες οι πειραματικές εργασίες αναγωγής δειγμάτων Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών με στερεά αναγωγικά μέσα – στερεά καύσιμα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος 700 – 900 °C, προκειμένου να υπάρξει αντιστοιχία με τις εφαρμοσμένες βιομηχανικές συνθήκες. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην αναγωγή είναι ότι αύξηση αυτής εντός του προκαθορισμένου εύρους τιμών ευνοεί την αναγωγική διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι οι τιμές του βαθμού αναγωγής τόσο των οξειδίων του νικελίου όσο και των οξειδίων του σιδήρου αυξάνουν με ταχύ ρυθμό έως και τους 800 °C, ενώ μεταξύ 800 και 900 °C παραμένουν πρακτικά σταθερές, οπότε και το σύστημα σε κάθε περίπτωση τείνει προς κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Halikia et al., 2002).

Η αναγωγιμότητα των νικελιούχων λατεριτών εξαρτάται άμεσα από την κοκκομετρία του μεταλλεύματος, όπως προέκυψε από τη βιομηχανική λειτουργία των Π/Κ και Η/Κ για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Το συμπέρασμα το οποίο εξήχθη από την ανάλυση και επεξεργασία των λειτουργικών δεδομένων των δύο καμίνων είναι, ότι το μέσο μέγεθος του κόκκου του μεταλλεύματος και ο βαθμός αναγωγής έχουν σχέση αντιστρόφως ανάλογη μεταξύ τους. Ακόμη και με μακροσκοπική παρατήρηση των κόκκων από δείγματα τα οποία ελήφθησαν από προϊόντα αναγωγής των Π/Κ, προκύπτει το γεγονός ότι οι αναγωγικές αντιδράσεις των οξειδίων πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των κόκκων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μείωση του μέσου μεγέθους των τεμαχίων του λατεριτικού μεταλλεύματος να προκαλεί αύξηση της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων και αύξηση της ταχύτητας αναγωγής. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψε ότι σταδιακή μείωση της κοκκομετρίας της τροφοδοσίας από - 40 σε - 12 mm είχε ιδιαίτερος ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά τον τελικό βαθμό αναγωγής. Επιπλέον, περισσότερο λεπτόκοκκο μέταλλευμα αντιστοιχεί σε υψηλότερη μέση θερμοκρασία του φρύγματος και επομένως εξοικονόμηση ενέργειας κατά την αναγωγική τήξη του τελευταίου (Παπαϊωάννου, 2015).

Βέβαια, η μελέτη της επίδρασης της κοκκομετρίας όχι μόνο κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης αλλά και σε αυτό της αναγωγικής τήξης των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών σε βιομηχανικό επίπεδο, έδειξε ότι πολύ μικρό μέγεθος κόκκου έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη μεταλλουργική διεργασία για δύο λόγους :

- Παραγωγή αυξημένου ποσοστού σκόνης στις Π/Κ, το οποίο συνεπάγεται αυξημένο ποσοστό απωλειών νικελίου στα παραπροϊόντα.
- Επιβάρυνση, λειτουργικά προβλήματα και επιπρόσθετο κόστος για τη μεταφορά και διαχείριση της σκόνης.

Οι εργαστηριακές μελέτες οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων Ελληνικού νικελιούχου λατεριτικού μεταλλεύματος και στερεών καυσίμων, επιβεβαίωσαν το συμπέρασμα ότι ο βαθμός αναγωγής των

οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου αυξάνει με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων των υλικών, όπως αυτό προκύπτει και από τη βιομηχανική λειτουργία. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα έντονο για κοκκομετρίες άνω των 3 mm, δεδομένου ότι για μικρότερο μέγεθος κόκκου οι μεταβολές του βαθμού καθώς και της ταχύτητας αναγωγής δεν κρίνονται ως σημαντικές (Χαλικά κ.α., 1998).

### 3.5.2 : Διεθνής Βιβλιογραφία για την αναγωγιμότητα των νικελιούχων λατεριτών

Η διεθνής βιβλιογραφία περιλαμβάνει έναν πιο περιορισμένο αριθμό εργαστηριακών δοκιμών προσδιορισμού της αναγωγιμότητας διαφόρων τύπων νικελιούχων λατεριτών.

Οι Kawahara et al. (1988) μελέτησαν το βαθμό μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου, νικελίου και κοβαλτίου τεσσάρων διαφορετικών τύπων νικελιούχων λατεριτικών μεταλλευμάτων (λειτουργημένων στα – 200 mm) χρησιμοποιώντας το υδρογόνο ως αναγωγικό μέσο, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 400 – 900 °C. Τα μεταλλεύματα τα οποία χρησιμοποίησαν χαρακτηρίζονται από τους συγγραφείς ως :

- i) λειμωνιτικού τύπου, όπου ο σίδηρος βρίσκεται υπό την μορφή κυρίως γκαιτίτη και δευτερευόντως αιματίτη και
- ii) σερπεντινικού τύπου, με μεγάλη ομοιότητα με τους λατερίτες «γαρνιεριτικού τύπου».

Το συμπέρασμα το οποίο προέκυψε είναι ότι ο βαθμός μεταλλοποίησης είναι μεγαλύτερος όσον αφορά τα οξείδια του σιδήρου και του νικελίου για τους λατερίτες ‘λειμωνιτικού’ τύπου, ενώ αντίθετα ο βαθμός μεταλλοποίησης του κοβαλτίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερος για τους σερπεντινικούς λατερίτες. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνούσε το 10 % στους 1000 °C για τους σερπεντινικού τύπου λατερίτες, ενώ έφτασε έως και το 80 % στην ίδια θερμοκρασία για τους λειμωνιτικούς. Ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του κοβαλτίου κυμάνθηκε στην ίδια θερμοκρασία στα επίπεδα του 65 – 70 %. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοούσε καθοριστικά την μεταλλοποίηση των οξειδίων νικελίου και σιδήρου για τους λειμωνιτικούς λατερίτες, ιδίως για το θερμοκρασιακό εύρος 800 – 1000 °C, ενώ αντίθετα είχε μη αξιοσημείωτη επίδραση για τους σερπεντινικούς.

Η χαμηλή ανάκτηση του νικελίου στα σερπεντινικού τύπου λατεριτικά δείγματα, αποδίδεται στον σχηματισμό σε υψηλές θερμοκρασίες του ολιβίνη (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> και την τάση του νικελίου, λόγω όμοιας ατομικής ακτίνας, να αντικαθιστά στο πλέγμα του τελευταίου, το μαγνήσιο, με αποτέλεσμα να καθίσταται ουσιαστικά πολύ δύσκολα προσβάσιμο από το αναγωγικό αέριο. Η υψηλή θερμοκρασία ευνοεί τη σταθερότητα της ορυκτολογικής φάσης του ολιβίνη, με αποτέλεσμα το φαινόμενο να ευνοείται περαιτέρω. Αντίθετα, το χαμηλό ποσοστό πυριτίου και

μαγνησίου των λειμωνιτικού τύπου λατεριτών δεν επαρκεί για να προκαλέσει την ενδόμηση του νικελίου στο πλέγμα του ολιβίνη και ως εκ τούτου η μεταλλοποίηση του οξειδίου του νικελίου αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αυτός είναι και ο λόγος που ο βαθμός μεταλλοποίησης του οξειδίου του νικελίου αυξάνεται εμφανώς στο μετάλλευμα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αυτό του σιδήρου και τη μείωση της περιεκτικότητας σε MgO και SiO<sub>2</sub>. Η αντίθετη τάση εμφανίζεται για το οξείδιο του κοβαλτίου, εξαιτίας του γεγονότος ότι αυτό παρουσιάζει την τάση να αντικαθιστά το δισθενή σίδηρο στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να ευνοείται η αναγωγή του οξειδίου από την αύξηση της θερμοκρασίας και ιδίως για τις χαμηλές θερμοκρασίες (έως τους 600 °C). Τονίζεται τέλος το γεγονός ότι σε κάθε περίπτωση οι αναγωγικές αντιδράσεις πρακτικά μετά την πάροδο 40 λεπτών σταματούσαν, κατ' αντιστοιχία με τις δοκιμές αναγωγιότητας των Ελληνικών νικελιούχων λατεριτών, όπου το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται μετά την πάροδο 20 - 30 λεπτών.

Οι Utigard και Bergman (1992) πραγματοποίησαν εργαστηριακές δοκιμές αναγωγής λατεριτικών δειγμάτων υπό μορφή μπρικετών λειμωνιτικού και σερπεντινικού τύπου, όπως και στην παραπάνω περίπτωση, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο, μίγμα H<sub>2</sub>/CO, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 500 – 1000 °C. Το αποτέλεσμα το οποίο προέκυψε, έδειξε ότι ο βαθμός μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου ήταν μεγαλύτερος για τα λατεριτικά δείγματα στα οποία ο σίδηρος βρίσκεται κατά κύριο λόγο υπό την μορφή γκαιτίτη. Η πρόοδος της μεταλλοποίησης των εν λόγω οξειδίων αυξάνει με την ένταση της ισχύος της αναγωγικής ατμόσφαιρας στο περιβάλλον της καμίνου. Οι συγγραφείς μάλιστα, συσχετίζουν την αναγωγιότητα των μεταλλευμάτων με τη «βασικότητά» τους, όπως την προσδιορίζουν από την τιμή του λόγου (FeO+MgO)/SiO<sub>2</sub> στην πρώτη ύλη. Συγκεκριμένα, υψηλότερη τιμή του λόγου αυτού σε συνδυασμό με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σίδηρο, οδηγεί σε υψηλότερο βαθμό μεταλλοποίησης των οξειδίων του σιδήρου και νικελίου.

Οι Li και Coley (2000), πραγματοποίησαν δοκιμές αναγωγιότητας λατεριτικών δειγμάτων ενδιάμεσου τύπου υπό την μορφή pellets σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 700 – 1000 °C, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο μίγμα CO/CO<sub>2</sub>. Ο σχηματισμός (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> αποδείχτηκε ότι είναι κρίσιμη παράμετρος για την πρόοδο της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου, δεδομένου ότι η αναγωγιότητα του μεταλλεύματος, όπως αυτή προκύπτει από την % μεταβολή του βάρους, λαμβάνει την μέγιστη τιμή της μεταξύ της θερμοκρασίας διάσπασης του σερπεντίνης (Mg,Fe,Ni)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(OH)<sub>6</sub> στους 600 °C περίπου και της θερμοκρασίας στην οποία ανακρυσταλλώνεται ο ολιβίνης, ο οποίος σχηματίστηκε λόγω της προηγούμενης διάσπασης σε μία σταθερή ορυκτολογική φάση, στους 810 °C περίπου.

Πολλοί ερευνητές όπως ο Valixand Cheung (2002), οι Cono et al (2006) και οι Swamy, et al (2003), ασχολήθηκαν με τον εντοπισμό και τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων οι οποίες επιδρούν καθοριστικά στην εκλεκτική αναγωγή του

οξειδίου του νικελίου με αέρια μέσα (μίγμα CO/CO<sub>2</sub>) σε διάφορους τύπους λατεριτικών μεταλλευμάτων, κατά το στάδιο της αναγωγικής φρύξης και πριν από την εκχύλιση σε υδατικά διαλύματα – αμμωνιακά ή διαλύματα οξέων.

Κοινά συμπεράσματα τα οποία εξάγονται είναι τα ακόλουθα:

- Το θερμοκρασιακό διάστημα το οποίο μεσολαβεί μεταξύ της διάσπασης των νικελιούχων σερπεντινικών ορυκτών (λιζαρδίτη, σαπωνίτη κτλ.) και της ανακρυστάλλωσης των προκυπτουσών ορυκτολογικών φάσεων σε φορστερίτη ή ολιβίνη (περίπου 600-800°C), είναι πολύ σημαντικό για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής ανάκτησης του μεταλλικού νικελίου. Ο κατά το δυνατόν έλεγχος της δημιουργίας του φορστερίτη έχει ευεργετική επίδραση στην ανάκτηση του νικελίου.
- Η διάσπαση του γκαιτίτη στους 300 °C περίπου, έχει ως συνέπεια να ανοίγει η δομή του και να διευκολύνεται η επαφή μεταξύ των αναγωγικών αερίων και των ορυκτών του νικελίου.
- Η διάχυση του Ni στο πλέγμα των ορυκτών του σιδήρου τα οποία προκύπτουν ως προϊόντα της αναγωγής, οδηγεί σε πολλές περιπτώσεις στο σχηματισμό της σύνθετης φάσης Ni<sub>3</sub>Fe, η οποία δύσκολα εκχυλίζεται στο επόμενο στάδιο, σε περίπτωση υδρομεταλλουργικής κατεργασίας. Γι' αυτό και ο αποτελεσματικότερος έλεγχος του φαινομένου επιτυγχάνεται με περιορισμό της χρονικής διάρκειας της αναγωγής των αρκετά υψηλών θερμοκρασιών, οι οποίες εκτός των άλλων οδηγούν στο σχηματισμό πιο σταθερής φάσης του φορστερίτη, και της έντασης των αναγωγικών συνθηκών. Η φρύξη πριν την αναγωγή οδηγεί σε περιορισμένη διάχυση νικελίου στο πλέγμα του σιδήρου και αυξημένη ανάκτηση σε νικέλιο κατά την εκχύλιση.

Οι ερευνητές Shiwei Zhou et al., (2015) μελέτησαν τη χλωρίωση που ακολουθείται από μαγνητικό διαχωρισμό για εμπλουτισμό του συμπυκνώματος σιδηρονικελίου. Το δείγμα λατερίτη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη προήλθε από την επαρχία Yunnan της Κίνας. Πρόκειται για μετάλλευμα υψηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο, χαμηλής σε νικέλιο (0,82 %) και ως αναγωγικός παράγοντας χρησιμοποιήθηκε ο ανθρακίτης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αναγωγική φρύξη του μεταλλεύματος λατερίτη απουσία ή παρουσία θειϊκού νατρίου έγινε για την ανάκτηση νικελίου από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Το θειϊκό νάτριο ευρέθη ότι είναι ικανό να ενισχύει την αναγωγή του λατεριτικού μεταλλεύματος αφού απελευθερώνει σίδηρο και νικέλιο ενώ επίσης αυξάνει σημαντικά το μέγεθος των σωματιδίων σιδηρονικελίου. Όταν τα σφαιρίδια λατερίτη ψήθηκαν στους 1100 °C για 60 λεπτά, το μέσο μέγεθος σωματιδίων των κόκκων σιδηρονικελίου ήταν περίπου 50 μm παρουσία θειϊκού νατρίου, πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό απουσίας θειϊκού νατρίου (5 - 10 μm). Σε σύγκριση με εκείνα που μειώθηκαν χωρίς θειϊκό νάτριο, το Ni του συμπυκνώματος σιδηρονικελίου αυξήθηκε από 2,33 % σε 9,48 % και η ανάκτηση Ni του μαγνητικού διαχωρισμού αυξήθηκε από 56,97 % σε 83,01 % με την προσθήκη 20 % θειϊκού νατρίου.

Οι Li et al., (2012), μελέτησαν την ανάκτηση του Ni από λατερίτη με την προσθήκη θειϊκού νατρίου. Το μέταλλευμα λατερίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν από το νησί Sulawesi της Ινδονησίας και είχε υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο και πυρίτιο. Η ανάλυση XRD έδειξε ότι αποτελούνταν κυρίως από σιδηρούχες φάσεις. Έτσι λοιπόν παράχθηκε ένα κράμα σιδηρονικελίου με 9,48 % Ni και 79,3 % Fe με αναγωγική φρύξη σε 1100 °C για 60 λεπτά παρουσία 20 % κ.β. θειϊκού νατρίου ακολουθούμενου από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Το αρχικό μέταλλευμα λατερίτη είχε 1,91 % Ni και 22,1 % Fe. Οι αντίστοιχες ανακτήσεις των Ni και Fe ήταν 83,01 % και 56,36 %. Κατά τη διάρκεια της αναγωγής του νικελιούχου λατερίτη παρουσία θειϊκού νατρίου σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 800 °C, διαπιστώθηκε ότι η μείωση του σιδήρου παρουσία θειϊκού νατρίου δεν παρεμποδίστηκε από το σχηματισμό φορστερίτη και η πλειονοφία του σιδήρου απελευθερώνεται από πυριτικά άλατα. Ένας πιο επιλεκτικός εμπλουτισμός του Ni μπορεί να πραγματοποιηθεί με σχηματισμό FeS, που χρησιμεύει ως ενεργοποιητικός παράγοντας για τη διευκόλυνση της φρύξης και εν συνεχεία την επιτάχυνση της συσσώρευσης σωματιδίων σιδηρονικελίου. Έτσι το σιδηρονικέλιο που παραλαμβάνεται από τον μαγνητικό διαχωρισμό, αυξάνεται. Παράλληλα, η θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να μειωθεί σε εύρος θερμοκρασιών στα 1050 – 1100 °C, σε σύγκριση με άλλες που απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι Kim et al., (2002) μελέτησαν την επίδραση της πύρωσης χαμηλής ποιότητας λατερίτη από την Ινδονησία στον εμπλουτισμό του Ni με μαγνητικό διαχωρισμό. Το μέταλλευμα πρώτα υποβλήθηκε σε φρύξη και κατόπιν σε υγρό μαγνητικό διαχωρισμό για ανάκτηση του νικελίου. Το κύριο εύρημα αυτής της εργασίας ήταν ότι η φρύξη του λατερίτη ακολουθούμενη από τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό είναι ένα αποτελεσματικό κύκλωμα για τη συγκέντρωση του νικελίου στα μαγνητικά προϊόντα. Διαπιστώθηκε ότι όταν το μέταλλευμα υποβλήθηκε σε φρύξη σε 500 °C για 1 ώρα και η πυκνότητα πολφού ρυθμίστηκε στο 20 %, η περιεκτικότητα σε νικέλιο στα μαγνητικά προϊόντα αυξήθηκε από 1,5 % που ήταν στο αρχικό μέταλλευμα σε περίπου 2,9 % με το πέρας της φρύξης, ενώ η ανάκτηση έφθασε στο 48 %. Πειραματικές δοκιμές έδειξαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ni και η ανάκτηση ήταν αποτέλεσμα του μετασχηματισμού της φάσης μαγνητίτη σε φάση αιματίτη με πύρωση. Επίσης, τόσο η ανάκτηση όσο και η περιεκτικότητα του Ni στα μαγνητικά προϊόντα αυξήθηκαν, δείχνοντας την αποτελεσματικότητα της φρύξης.

## Κεφάλαιο 4 : Χαρακτηρισμός λατερίτη

### 4.1 : Γεωλογία περιοχής δείγματος

Όπως έχει προαναφερθεί ο λατερίτης που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας είναι ο λατερίτης Αγίου Ιωάννη (ΜΕΙ).

Τα Μεταλλεία Αγίου Ιωάννη βρίσκονται στο Νέο Κόκκινο του Νομού Βοιωτίας, 7 χιλιόμετρα από το Μεταλλουργικό Εργοστάσιο της Λάρυμνας. Πρόκειται για ένα από τα παλαιότερα Μεταλλεία της Εταιρείας Λάρκο στο οποίο λειτουργούν τρεις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις. Μια τέταρτη επιφανειακή εκμετάλλευση δημιουργήθηκε ως επέκταση στις ήδη υπάρχουσες. Τα Μεταλλεία είναι εξοπλισμένα με σύγχρονο επιφανειακό εξοπλισμό και πρόσθετες μονάδες διατηρητικών μηχανημάτων. Επιπλέον, υπάρχουν δύο εγκαταστάσεις θραύσης - κοσκίνισης καθώς και μονάδα εμπλουτισμού και μονάδα ομογενοποίησης του μεταλλεύματος. Η ετήσια παραγωγή μετά το μαγνητικό διαχωρισμό ανέρχεται σε 700.000 τόνους μεταλλεύματος περιεκτικότητας σε νικέλιο, 1,05 - 1,1 % ([www.larco.gr](http://www.larco.gr) 20/01/2020).

Στα μεταλλεύματα της περιοχής αυτής είναι εμφανής η ύπαρξη σιδηρομεταλλεύματος, που αποτελεί αποτέλεσμα της αρχικής αποσάθρωσης. Επιπρόσθετο αποτέλεσμα της αρχικής αποσάθρωσης του νικελιούχου αιματίτη είναι και ο σχηματισμός πυριτικών ορυκτών του νικελίου (γαρνιερίτης) στα σιδηρομεταλλεύματα.

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα του Αγίου Ιωάννη είναι διαβρωμένα κοιτάσματα που παρασύρθηκαν με τη βοήθεια της βαρύτητας ή του νερού και εναποτάθηκαν σε άλλη περιοχή. Είναι ομοιόμορφα και εξορύσσονται με ευκολία αλλά είναι φτωχά σε νικέλιο. Τα μεταλλεύματα αυτά εμπλουτίστηκαν σε Ni κατά το στάδιο της ιζηματογένεσης του κοιτάσματος υπό κολλοειδή μορφή.

Στην ορυκτολογική σύσταση του σιδηρομεταλλεύματος Αγίου Ιωάννη, το Ni βρίσκεται εντός του σιδηρομεταλλεύματος σε κολλοειδή κυρίως μορφή. Τα ορυκτά που διακρίνονται με σαφήνεια στα μεταλλεύματα αυτά είναι ο αιματίτης, ο γκαιτίτης, ο χαλαζίας και πιθανώς να υπάρχει τάλκης, χλωρίτης και μοντμοριλλονίτης. Η εξακρίβωση της ταυτότητας των πυριτικών ορυκτών και όλων των μεταλλικών φάσεων γίνεται με διαλυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου που αφήνει αδιάλυτα τα πυριτικά ορυκτά. Εκτός λοιπόν της πυριτικής μάζας διακρίνονται τα ορυκτά του Ni, νικελιούχος τάλκης και νικελιούχος χλωρίτης και τα μαγνησιοπυριτικά ορυκτά όπου ένα μέρος του Mg αντικαταστάθηκε από Ni.

Μακροσκοπικά το μέταλλευμα είναι εύθρυπτο και περιέχει πισσόλιθους. Μικροσκοπικά παρατηρούνται πισσόλιθοι αιματίτη και λειμωνίτη καθώς και κόκκοι χαλαζία και χρωμίτη σε μια πυριτική συνδετική μάζα. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι πισόλιθοι αιματίτη και λειμωνίτη (γκαιτίτη) αν και απαντούν και σε μεγάλα μεγέθη, είναι γεμάτοι πόρους και εγκλείσματα άλλων ορυκτών όπως χρωμίτη, αλλά και πυριτικών ορυκτών όπως χαλαζία και άλλων.



Εκτός από τον αιματίτη και τον χαλαζία που αναφέραμε βασικό επίσης ορυκτό είναι και ο χλωρίτης. Μικρότερης σημασίας θα μπορούσαν να θεωρηθούν τα διάφορα νικελιούχα ορυκτά, όπως ο νεπουίτης, ο νικελιούχος τάλκης κ.α καθώς συμμετέχουν με πολύ μικρά ποσοστά. Επίσης διαπιστώνεται στο κοίτασμα η παρουσία του χρωμίτη και του διασπόρου. Το  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  κυμαίνεται περίπου στο 3 % ενώ το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  από 5 % έως 18 %.

Οι φυσικοχημικές συνθήκες που επικράτησαν ανά θέση και εποχή έχουν συμβάλει στον σχηματισμό ιζημάτων πλουσιότερου ή φτωχότερου σε νικέλιο, σίδηρο, πυρίτιο και αργίλιο. Έτσι λοιπόν τα μεταλλεύματα Αγίου Ιωάννη που αποτέθηκαν με μορφή χημικού ιζημάτων παρουσιάζουν περιεκτικότητες σε Ni μεταξύ 0,4 % και 1,2 %.

Συμπερασματικά:

- Το νικέλιο και το πυρίτιο αφθονούν στην συνδετική ύλη, ενώ μειώνεται η περιεκτικότητά τους εντός των πισσολίθων.
- Ο σίδηρος αυξάνεται στους πισσολίθους και μειώνεται στην συνδετική ύλη.
- Γενικά όπου αυξάνεται ο σίδηρος μειώνεται το πυρίτιο και το νικέλιο.

Όσον αφορά τον χλωρίτη στο κοίτασμα Αγίου Ιωάννη, κατανέμεται ανομοιόμορφα υπό μορφή μικροσκοπικών κρυστάλλων μέσα στο σιδηρονικελιούχο μετάλλευμα, με προνομιακή συγκέντρωση στη συνδετική ύλη των πισσολίθων σε ορισμένα στρώματα του κοιτάσματος (Σκαρτάδος, 2000).

#### 4.2 : Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD)

Η ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων του λατερίτη Αγίου Ιωάννου (MEI) έγινε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη μέθοδο περιθλασίμετρου ακτίνων - X (X-Ray Diffraction Analysis ) τύπου D8 – Advance της Bruker AXS το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1 : Περιθλασίμετρο D8-Advance ακτίνων - X

Η περίθλαση ακτίνων - X αποτελεί ένα σημαντικό, ερευνητικό εργαλείο το οποίο αναλύει ποιοτικά και ποσοτικά με μη καταστροφικό τρόπο την κρυσταλλική δομή υλικών σε στερεά μορφή. Μελετά τη διάταξη των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και προσδιορίζει την πλεγματική δομή σύνθετων κρυστάλλων με αυξημένη δομική περιπλοκότητα.

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

Το σύστημα περιθλασίμετρου ακτίνων - X αποτελείται από :

- Μια μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Μια λυχνία ακτίνων - X
- Ένα γωνιόμετρο
- Έναν απαριθμητή ακτίνων - X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και
- Μια μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου γίνεται η διαχείριση ολόκληρου του συστήματος και η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος.

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1 mm και έκταση μερικών  $\text{cm}^2$ , έτσι ώστε να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της



τάξεως του ενός γραμμαρίου, την οποία κατανέμεται στην κοιλότητα του πλακιδίου σχηματίζοντας επίπεδη επιφάνεια (Κωστάκης, 2005). Το πλακίδιο τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασίμετρου. Η θέση του περιθλασίμετρου βρίσκεται πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων - X έτσι ώστε το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Παράλληλα, ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ( $2\theta/\text{min}$ ) και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα ( $\theta/\text{min}$ ). Η ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή με την περιστροφή του δείγματος έχει ως αποτέλεσμα ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων - X της λυχνίας. Με τον τρόπο αυτό καταγράφεται η ακτινοβολία που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος.

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

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

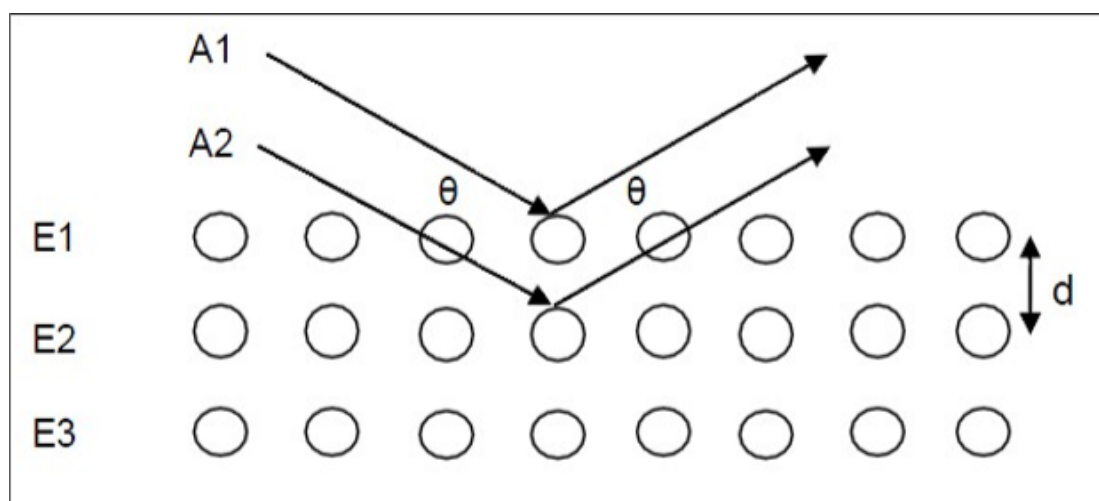
όπου,  $n$  : τάξη ανάκλασης

$\lambda$  : μήκος κύματος

$\theta$  : γωνία πρόσπτωσης

$d$  : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου

Το ζητούμενο μέγεθος στην περιθλασιμετρία ακτίνων - X είναι το  $d$ , το μετρούμενο μέγεθος είναι το  $2\theta$  και το γνωστό μέγεθος είναι το  $\lambda$ .



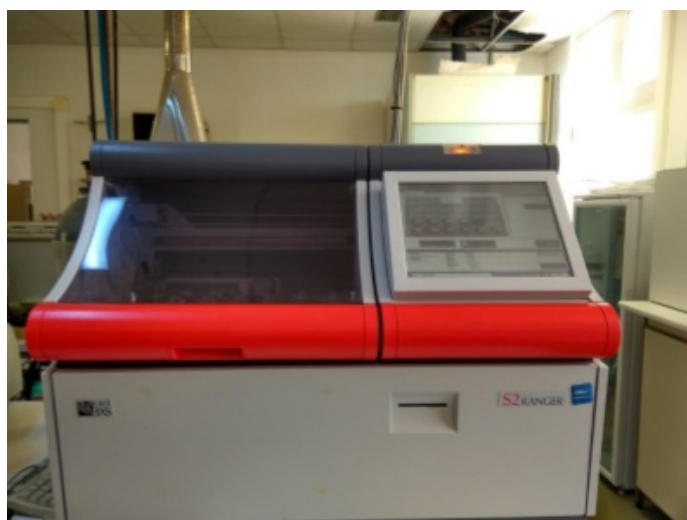
Σχήμα 4 : Ανάκλαση ακτίνων - X στα πλεγματικά επίπεδα ενός κρυστάλλου

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

Η ποιοτική ανάλυση των υλικών, πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος EVA Diffract Plus.

#### 4.3 : Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων - X (XRF)

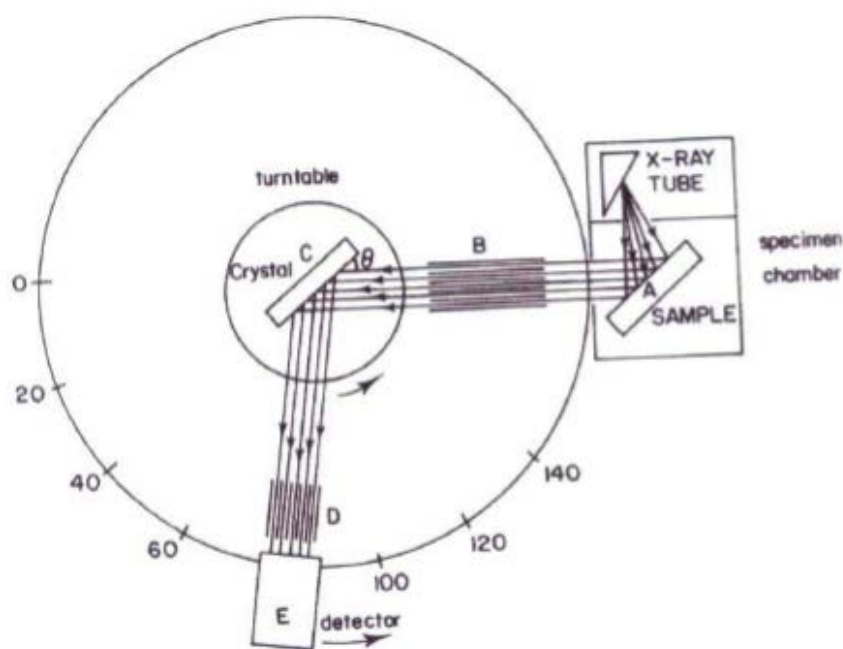
Η χημική ανάλυση του λατερίτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αυτοματοποιημένου φασματοσκοπίου ακτίνων - X φθορισμού (XRF-EDS) τύπου Bruker-AXS S2 Range, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος XRF (X-ray fluorescence) χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση υγρών και στερεών δειγμάτων.



Εικόνα 2 : Φασματοσκόπιο ακτίνων - X φθορισμού

Στην Εικόνα 2 φαίνεται το φασματοσκόπιο ακτίνων - X φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. και στο Σχήμα 7 το σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων - X φθορισμού το αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη :

- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X (X -RAYTUBE)
- Το δειγματοφόρεα (A)
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή (B, D)
- Τον αναλυτή κρύσταλλο (C)
- Τον ανιχνευτή (E)
- Το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής



Σχήμα 5 : Σύστημα φασματοσκοπίας ακτίνων - X

Εάν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια που πέφτουν στις θέσεις αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων - X, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής από την εσωτερική στοιβάδα. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων - X γίνεται με ειδικές λυχνίες, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε. Η γεωμετρία του φασματόμετρου ακτίνων - X είναι όμοια με αυτή του περιθλασιμέτρου ακτίνων - X. Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg :  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ . Το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει ακτίνες - X των στοιχείων που το αποτελούν. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή  $2\theta$  με το γωνιόμετρο του φασματόμετρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφόσον πληρείται η εξίσωση του Bragg. Στη συνέχεια, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς  $\lambda$  ( $2d$  : σταθερό,  $\theta$  : μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Περδικάκης & Πεντάρη, 2003).

#### 4.4 : Αποτελέσματα χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης λατερίτη

Όλες οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση του XRF.

Για την διεξαγωγή των αναλύσεων ήταν απαραίτητη η δημιουργία ταμπλετών. Οι ταμπλέτες (Εικόνα 3) αυτές προκύπτουν από την ανάμειξη 5 g δείγματος με 0,5 g WAX και μικρή ποσότητα βορικού οξέος. Το μίγμα τοποθετήθηκε σε μεταλλικά

καλούπια (Εικόνα 4) για τη μορφοποίησή τους στην υδραυλική πρέσα σύμφωνα με μια διαδικασία που θα αναλυθεί παρακάτω.



Εικόνα 3 : Ταμπλέτες χημικής ανάλυσης XRF

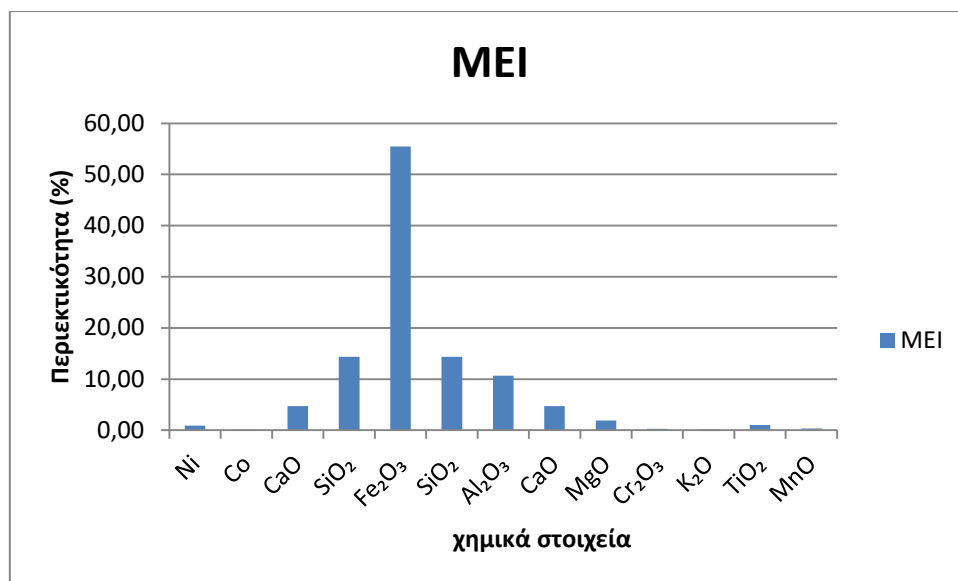


Εικόνα 4 : Μεταλλικά καλούπια μορφοποίησης υλικού

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για το αρχικό δείγμα του λατερίτη φαίνονται στον Πίνακα 3 από τον οποίο προκύπτει και το διάγραμμα 1.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης δείγματος MEI

	Χημική ανάλυση (%)											
	Ni	Co	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	LOI
MEI	0,89	0,035	4,69	14,35	55,49	10,66	1,91	0,28	0,14	1,04	0,32	9,89



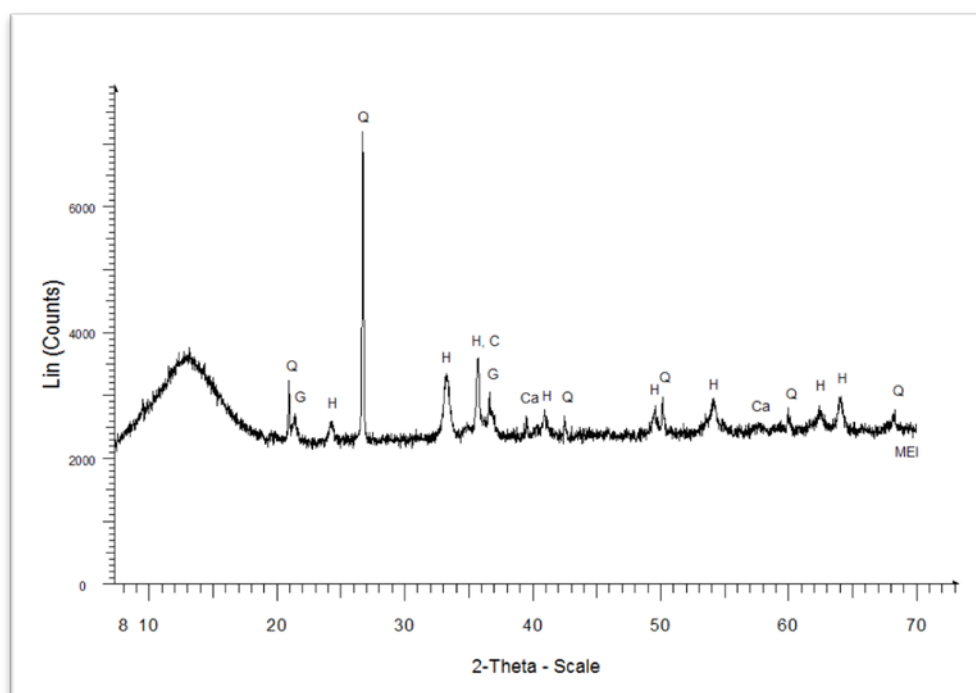
Σχήμα 6 : Χημική ανάλυση λατερίτη

Από το Σχήμα 8 παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του Ni είναι μόλις 0,89 %. Μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε οξείδιο του σιδήρου στο δείγμα (55,49 %) και μικρότερη αυτή του κοβαλτίου (0,04 %).

Για τις ορυκτολογικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ενός γραμμαρίου του φρυγμένου λειοτριβημένου υλικού για τα XRD.

Η λειοτριβημένη κονία για τις ορυκτολογικές αναλύσεις τοποθετήθηκε ομοιόμορφα σε πλαστικούς δειγματοφορείς δημιουργώντας μια επίπεδη επιφάνεια.

Το αποτέλεσμα της ορυκτολογικής ανάλυσης παρατίθεται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 9).



Σχήμα 7 : Ακτινοδιάγραμμα δείγματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη (MEI): Ασβεστίτης(Ca), Χρωμίτης(C), γκαιτίτης(G), Αιματίτης (H), Χαλαζίας (Q)

Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε τα παρακάτω ορυκτά :

- ο Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ )
- ο Χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )
- ο Γκαιτίτης ( $(\text{FeO}(\text{OH}))$ )
- ο Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- ο Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )

Οι χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι το μεταλλεύμα που μελετήθηκε είναι λειμωνιτικού τύπου όπου η περιεκτικότητα σε σίδηρο είναι μεγαλύτερη από 32 % και η περιεκτικότητα σε οξείδιο του μαγνησίου μικρότερη από 10 %. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίζονται στο μέταλλευμα είναι ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο γκαιτίτης ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) και ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), ενώ σε μικρές περιεκτικότητες βρίσκεται ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ). Βασικός φορέας του νικελίου είναι ο βιλλεμζεΐτης  $((\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Παρατηρείται ότι η ορυκτολογία του λατερίτη που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση αυτής της μελέτης είναι κοινή με αυτή άλλων λειμωνιτικών λατεριτών της ίδιας περιοχής, όπως έχουν δείξει άλλες μελέτες (Komnitsas et al., 2018).

## Κεφάλαιο 5 : Πειραματική διαδικασία

### 5.1 : Θεωρητικό υπόβαθρο

#### 5.1.1 : Κατάτμηση

Με τον όρο κατάτμηση εννοούμε τη διαδικασία ελάττωσης του μεγέθους των τεμαχιδίων των πετρωμάτων και βιομηχανικών ορυκτών σε μεγέθη κατάλληλα για τον εμπλουτισμό, την επεξεργασία και χρήση του υλικού. Η κατάτμηση περιλαμβάνει όλα τα στάδια της ελάττωσης των μεγεθών (θραύση, λειοτρίβηση) ανεξάρτητα από το αρχικό και τελικό μέγεθος των τεμαχίων (Wills and Napier-Munn, 2006). Η ελάττωση του μεγέθους δε γίνεται συνήθως σε ένα στάδιο, αλλά σε περισσότερα. Τα στάδια της κατάτμησης από το αρχικό μέγεθος μέχρι περίπου 10 mm έως 2 mm ονομάζεται θραύση, ενώ για πιο λεπτόκοκκα προϊόντα η διαδικασία ονομάζεται λειοτρίβηση ή άλεση. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα συνήθη μεγέθη τεμαχιδίων (mm) για τα διάφορα στάδια της κατάτμησης.

Πίνακας 4 : Μεγέθη τεμαχιδίων τροφοδοσίας και προϊόντων στα διάφορα στάδια κατάτμησης (Πετράκης, 2004)

Στάδια	Φάσεις	Μέγεθος τεμαχιδίων (mm)	
		Τροφοδοσίας	Προϊόντων
Θραύση	α. Πρωτογενής	1200-200	300-60
	β. Δευτερογενής	250-90	80-25
		100-30	30-8
	γ. Τριτογενής	35-5	10-2
Λειοτρίβηση	α. Χονδρομερής	25-2	1-0,5
	β. Λεπτομερής	10-2β	0,5-0,074
	γ. Άλεση	10-2β	-0,074 ή -0,040

Οι μηχανές κατάτμησης χρησιμοποιούνται για τη μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων, και διακρίνονται σε μηχανές θραύσης και μηχανές λειοτρίβησης. Κατά τη θραύση του σώματος του τεμαχίου, λαμβάνουν χώρα θλιπτικές και κρουστικές δυνάμεις για τη μείωση του μεγέθους, ενώ κατά τη διαδικασία της λειοτρίβησης, δρουν κυρίως οι δυνάμεις της τριβής.

Θραύση ονομάζεται η διαδικασία ελάττωσης του μεγέθους τεμαχίων μεταλλεύματος σε μικρότερα τεμάχια. Η τροφοδοτούμενη μηχανή θραύσης, δίνει ως προϊόν, μικρότερα τεμάχια του αρχικού μεταλλεύματος. Υπάρχει η απλή θραύση, όπου προκαλείται από ένα σύστημα εξωτερικών δυνάμεων, το οποίο δρα μια φορά στο σώμα του τεμαχίου και από την πολλαπλή στην οποία γίνεται επανάληψη της απλής θραύσης σε διαδοχικούς κύκλους δράσης.

Η θραύση μπορεί να προκληθεί από τα παρακάτω είδη δυνάμεων (Σταμπολιάδης, 2008).

- Θλίψη, όπου οι θλιπτικές δυνάμεις προκαλούνται από τη συμπίεση ενός τεμαχιδίου μεταξύ δύο επιφανειών.



- Κρούση, όπου οι κρουστικές δυνάμεις προκύπτουν από την πρόσκρουση ενός τεμαχιδίου σε κινούμενη επιφάνεια ή αντιστρόφως.
- Τριβή, όπου οι δυνάμεις της τριβής προκύπτουν από την αντίθετη κίνηση, δύο παράλληλων κινούμενων επιφανειών.
- Διάτμηση, η οποία αφορά μια εφελκυστική δύναμη, που δρα στην επιφάνεια του τεμαχίου.

Σε μια διάταξη κατάτμησης, βασικό και αναπόσπαστο κομμάτι της αποτελεί ο μύλος. Βασική προϋπόθεση για την επιλογή μύλου λειοτρίβησης, αποτελεί το είδος του υλικού, καθώς το κάθε υλικό, ανάλογα με της μηχανικές του ιδιότητες και τη σκληρότητα του, διαφέρει στον τρόπο άλεσης. Οι δυνάμεις που ενεργούν στα τεμάχια μέσα στο μύλο είναι κυρίως οι δυνάμεις κρούσης και τριβής, ενώ συναντώνται και δυνάμεις σύνθλιψης. Οι μύλοι λειοτρίβησης χαρακτηρίζονται και ως μύλοι κυλιόμενου φορτίου (ραβδόμυλοι, σφαιρόμυλοι, πλανητικοί μύλοι και κροκαλόμυλοι), όπου η ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων επιτυγχάνεται από τη σχετική τους κίνηση σε σχέση με τα μέσα λειοτρίβησης (ράβδοι, σφαίρες ή κροκάλες).

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). Στην παρούσα εργασία η λειοτρίβηση του μεταλλεύματος πραγματοποιήθηκε με χρήση του πλανητικού μύλου (planetary mill) Pulverisette 5 της Fritsch.

### 5.1.2 : Μαγνητικός Διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός είναι η μέθοδος εμπλουτισμού που εκμεταλλεύεται τη διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών. Θεωρείται φυσικός διαχωρισμός, καθώς πολλά ορυκτά κατατάσσονται στην κατηγορία των μαγνητικών. Η ευαισθησία των ορυκτών αποτελεί τη βάση του διαχωρισμού για την αποτελεσματική συγκέντρωση ορυκτών προϊόντων. Εφαρμόζεται για την ανάκτηση χρήσιμων μαγνητικών ορυκτών από μη μαγνητικά, στείρα ορυκτά όπως, π.χ., ο διαχωρισμός μαγνητίτη από χαλαζία, αλλά και για την απομάκρυνση βλαβερών μαγνητικών ορυκτών από χρήσιμα μη μαγνητικά ορυκτά, όπως, π.χ., η απομάκρυνση σερπεντίνη από λευκόλιθο, όσο το δυνατόν καλύτερα. Η ένταση του μαγνητικού πεδίου καθορίζει την καθαρότητα του συμπυκνώματος ή την ανάκτηση σε χρήσιμο μέταλλο.

Κατά την πειραματική διαδικασία, ο μαγνήτης της συσκευής ενεργοποιείται και δημιουργείται μαγνητικό πεδίο που έχει ως αποτέλεσμα τα μαγνητικά ορυκτά να παραμένουν προσκολλημένα στην επιφάνεια του μαγνήτη, ενώ τα μη μαγνητικά ορυκτά να διέρχονται ανεπηρέαστα.

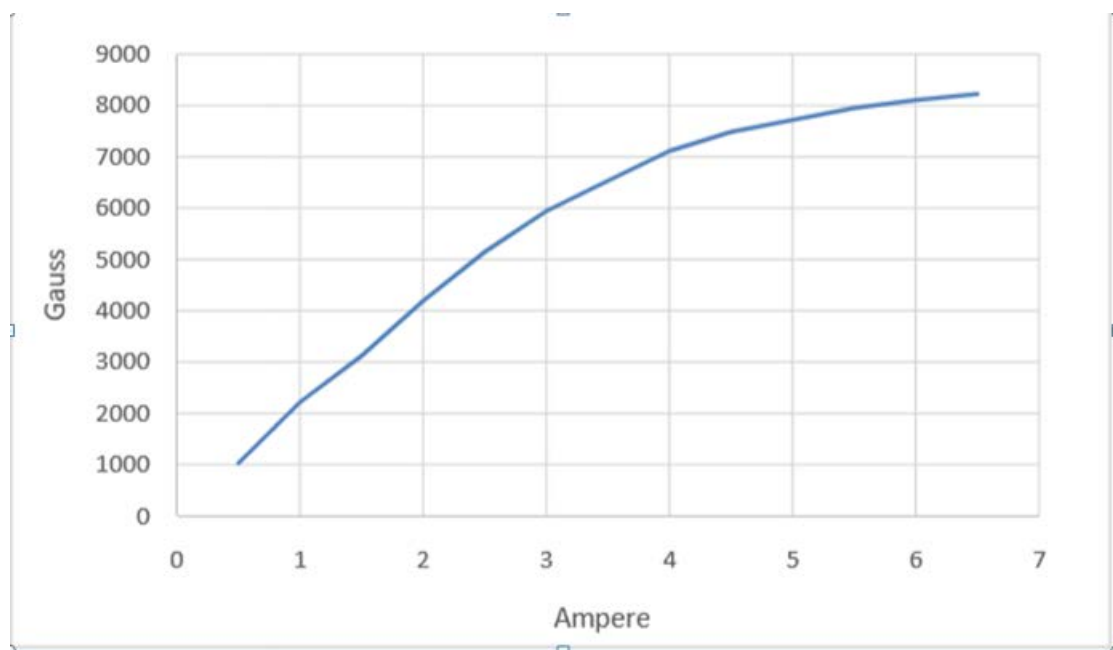
Τα υλικά ταξινομούνται ως :



- Σιδηρομαγνητικά, όπου η δύναμη έλξης από το μαγνητικό πεδίο είναι πολύ μεγάλη. Διαχωρίζονται σε μαγνήτες χαμηλής έντασης.
- Παραμαγνητικά, με τη δύναμη έλξης να συγκεντρώνεται στα σημεία του μαγνητικού πεδίου, στα οποία η έντασή του αυξάνεται. Διαχωρίζονται σε μαγνήτες υψηλής έντασης και
- Διαμαγνητικά, στα οποία η δύναμη έλξης είναι αρκετά μικρή για το μέταλλευμα, με αποτέλεσμα να μην επηρεάζεται από το μαγνητικό πεδίο.

Οι μαγνητικοί διαχωριστές χωρίζονται ως υψηλής ή χαμηλής έντασης, ανάλογα με το μαγνητικό πεδίο που δημιουργούν. Επιπλέον, χωρίζονται σε ξηρούς ή υγρούς, όπου η τροφοδοσία είναι ξηρή ή σχεδόν ξηρή στον ξηρό διαχωριστή, και υπό μορφή πολφού στον υγρό (Σταμπολιάδης, 2008).

Στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή ρυθμίζεται η ένταση του ρεύματος έτσι ώστε να δημιουργηθεί το μαγνητικό πεδίο. Αρχικά το υλικό εισάγεται στο μαγνητικό διαχωριστή μέσω μιας εισόδου η οποία είναι χωνοειδούς μορφής, σταδιακά και σε μικρές ποσότητες. Στη συνέχεια το υλικό εισέρχεται σε μια ορθογώνια μεταλλική μήτρα μέσα στην οποία έχουν τοποθετηθεί μεταλλικές σφαίρες. Όσο πιο μικρές τόσο μεγαλύτερη μαγνητική επαγωγή δημιουργείται. Οι μεταλλικές σφαίρες συγκρατούνται μέσα στο μεταλλικό ορθογώνιο από ένα πλέγμα που υπάρχει στον πάτο του ορθογωνίου. Σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία ο πολφός μαγνητίζεται και οι μεταλλικές σφαίρες συγκρατούν τους μαγνητικούς κόκκους. Οι κόκκοι που δεν μαγνητίστηκαν συλλέγονται σε ένα δοχείο που βρίσκεται κάτω από τη μεταλλική διάταξη. Τέλος απενεργοποιείται το μαγνητικό πεδίο για τη συλλογή του μαγνητικού υλικού και γίνεται έκπλυση των μεταλλικών σφαιρών με νερό ώστε να πραγματοποιηθεί η συλλογή του. Ακολούθως φαίνεται η αντιστοίχιση της έντασης του μαγνητικού (Gauss) και του ηλεκτρικού πεδίου (Ampère).



Σχήμα 8 : Ένταση μαγνητικού πεδίου σε σχέση με την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος

### 5.1.3 : Απώλεια Πύρωσης

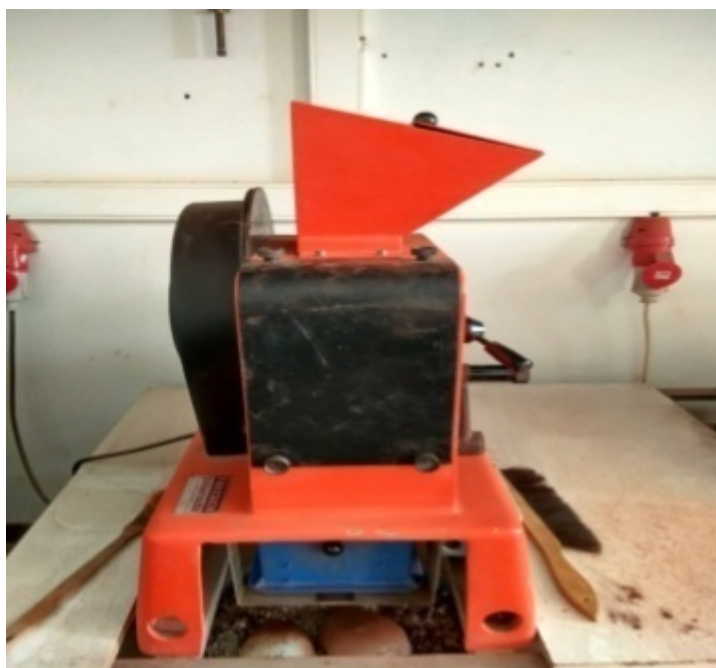
Η απώλεια πύρωσης των υλικών πραγματοποιήθηκε στον εργαστηριακό φούρνο (Εικόνα 5). Χρησιμοποιήθηκε μια μικρή ποσότητα των δειγμάτων η οποία θερμάνθηκε σε φούρνο στους 1050 °C για 4 ώρες, ώστε να προσδιορισθεί η % απώλεια βάρους του δείγματος επί του αρχικού ξηρού βάρους.



Εικόνα 5 : Φούρνος έψησης του Εργαστηρίου εμπλουτισμού του Π.Κ.

### 5.2 : Θραύση και λειοτρίβηση

Στο αρχικό στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, 1 kg μεταλλεύματος λατερίτη Αγίου Ιωάννη (ΜΕΙ) υποβλήθηκε σε θραύση σε σιαγωνινό σπαστήρα τύπου Fritsch (Εικόνα 6). Ο συγκεκριμένος σπαστήρας έχει 5 ανοίγματα τα οποία καθορίζουν και το μέγεθος των τελικών προϊόντων. Εδώ, η θραύση του ΜΕΙ πραγματοποιήθηκε με διαδοχικά περάσματα στο σπαστήρα ξεκινώντας από το άνοιγμα στη θέση 5 και στη συνέχεια στη θέση 3.



Εικόνα 6 : Σιαγωντός σπαστήρας

Αφού θραύστηκε το υλικό σε πιο διαχειρίσιμο μέγεθος, τεταρτοδιαιρέθηκε ώστε να προκύψουν αντιπροσωπευτικά δείγματα για την επεξεργασία που ακολουθήθηκε. Η τεταρτοδιαίρεση επιτεύχθηκε με το διαχωριστήρα Jones του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού. Στη συνέχεια το υλικό λειοτριβήθηκε στον πλανητικό μύλο, planetary mill Pulverisette 5, έως ότου κονιοποιηθεί. Πιο συγκεκριμένα τοποθετούνταν μικρή ποσότητα του θραυσμένου δείγματος μέσα στο δοχείο και υποβάλλονταν σε λειτουργία, αυστηρά για δέκα λεπτά. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για αρκετές φορές έως ότου 1000 g υλικού λειοτριβηθούν σε μέγεθος μικρότερο από 75  $\mu\text{m}$ .

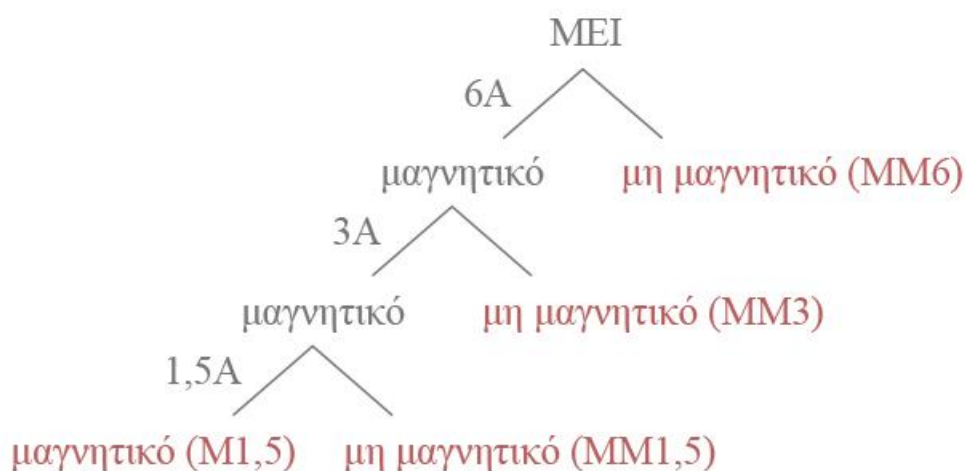
### 5.3: Μαγνητικός διαχωρισμός

Για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε η μέθοδος του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 7 : Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου, του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Αρχικά παρασκευάστηκε το κατάλληλο δείγμα για τον μαγνητικό διαχωρισμό από την ανάμειξη 30 g υλικού και 170 g νερού. Έγιναν δύο φάσεις περασμάτων από τον διαχωριστή. Μονά περάσματα, με τρεις διαφορετικές εντάσεις ρεύματος (6 A, 3 A και 1,5 A) και διαδοχικά περάσματα ξεκινώντας από τα 6 A καταλήγοντας στα 1,5 A όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 11).



Σχήμα 9 : Σχηματική απεικόνιση των φάσεων των διαδοχικών περασμάτων από τον υγρό μαγνητικό διαχωριστήρα

Η πειραματική διαδικασία έγινε όπως αναλύθηκε προηγουμένως (5.1.2). Έπειτα, έγινε διήθηση υπό κενό των προϊόντων που προέκυψαν από τον μαγνητικό διαχωρισμό για να διαχωριστούν τα στερεά από το νερό. Στη συνέχεια το δείγμα ξηράθηκε στον εργαστηριακό φούρνο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 100 °C.

Έτσι με το πέρας των παραπάνω διαδικασιών ελήφθησαν τα προϊόντα που φαίνονται στον Πίνακα 5. Αυτά ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης (XRF).

**Πίνακας 5 : Προϊόντα από το μαγνητικό διαχωρισμό μονών και διαδοχικών περασμάτων**

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		
ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
6 A	MM6	M6
3 A	MM3	M3
1,5 A	MM1,5	M1,5
ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		
ΕΝΤΑΣΕΙΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ	ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
6 A	MM6	-
3 A	MM3	-
1,5 A	MM1,5	M1,5

#### 5.4 : Παρασκευή δειγμάτων για δημιουργία κυλινδρικών δοκιμίων

Για την παρασκευή των δειγμάτων οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το λειοτιβημένο μετάλλευμα νικελιούχου λατερίτη Αγίου Ιωάννη (MEI), το θειϊκό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ως μέσο θείωσης και ο άνθρακας (C) ως στερεό καύσιμο. Αρχικά ο άνθρακας κονιοποιήθηκε μέσα σε γουδί από αχάτη ώστε να αποφευχθεί η ύπαρξη συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν οι μάζες των πρώτων υλών και αναμείχτηκαν μεταξύ τους σύμφωνα με τις παρακάτω αναλογίες.

- 4 δείγματα MEI ως έχει
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5% C (κωδ. MEI(5,5))
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20% C (κωδ. MEI(5,2))
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5% C (κωδ. MEI(1,5))
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20% C (κωδ. MEI(1,2))
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5% C (κωδ. MEI(2,5))
- 4 δείγματα από ανάμειξη 20g MEI με 20%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20% C (κωδ. MEI(2,2))

Για τη δημιουργία κυλινδρικών δοκιμίων των παραπάνω 28 δειγμάτων εφαρμόστηκε η μέθοδος μονοαξονικής συμπίεσης χρησιμοποιώντας υδραυλική πρέσα (Εικόνα 8). Η μορφοποίηση των δειγμάτων έγινε σε μεταλλικό καλούπι. Αρχικά, τοποθετήθηκε στο καλούπι το δείγμα και ελάχιστες σταγόνες απιονισμένου νερού και έπειτα εφαρμόστηκε πάνω του ένα έμβολο συμπίεσης. Στη συνέχεια το καλούπι μαζί με το έμβολο τοποθετήθηκαν στην υδραυλική πρέσα συμπίεσης όπου και πραγματοποιήθηκε η συμπίεση του δείγματος. Η δύναμη που εφαρμόστηκε ήταν 30 bar. Τέλος, αφαιρέθηκε από την υδραυλική πρέσα το καλούπι με το έμβολο και έγινε εξώθηση του υλικού, υπό μορφή ταμπλέτας πλέον.



Εικόνα 8 : Εργαστηριακή υδραυλική πρέσα συμπίεσης.

### 5.5 : Θέρμανση δοκιμών

Όπως αναφέρθηκε και στις δύο παραπάνω ενότητες το λατεριτικό νικελιούχο μετάλλευμα αναμίχθηκε επιμελώς με άνθρακα και θειϊκό νάτριο σε διαφορετικές αναλογίες και με τη χρήση υδραυλικής πρέσας δημιουργήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια (ταμπλέτες). Τα δοκίμια αυτά ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες. Εν συνεχεία μεταφέρθηκαν σε κατακόρυφο κλίβανο ηλεκτρικής αντίστασης με παροχή αζώτου για αναγωγική φρύξη. Ο χρόνος θέρμανσης τους ήταν 2 ώρες και η πτώση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε σταδιακά εντός του κλιβάνου μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας έγινε με ρυθμό 10 °C/min. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Η πρώτη δοκιμή έγινε στους 900 °C και η δεύτερη στους 1000.°C.

Όταν ελαττώθηκε η θερμοκρασία των δοκιμών, απομακρύνθηκαν από τον κλίβανο και μετρήθηκε ξανά το βάρος τους. Παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια που υπέστησαν φρύξη με προσθήκη υψηλού ποσοστού θειϊκού νατρίου και άνθρακα παρουσίασαν σημαντική συρρίκνωση όγκου σε σύγκριση με το αρχικό δοκίμιο. Τέλος, τα φρυγμένα δοκίμια λειοτριβήθηκαν στον πλανητικό μύλο ώστε να κονιοποιηθούν.



## Κεφάλαιο 6 : Αποτελέσματα

### 6.1 : Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης και των δύο σειρών δοκιμών φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες.

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα επιλεγμένων οξειδίων και μετάλλων των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού, μονού περάσματος, σε ένταση ρεύματος 1,5 A. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Ni αυξήθηκε κατά 3,3% στο μη μαγνητικό προϊόν σε σχέση με εκείνη της αρχικής τροφοδοσίας, σε αντίθεση με το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που κυριαρχεί στο μαγνητικό προϊόν (αύξηση 6,2 %).

Πίνακας 6 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος 1,5 A

MONA ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 1,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
M1.5	65,79	0,89	0,045	62,76	12,95	3,60
MM1.5	34,21	0,93	0,036	51,99	12,55	8,65
ΣΥΝΟΛΟ	100,00	<b>0,90</b>	<b>0,042</b>	<b>59,08</b>	<b>12,81</b>	<b>5,33</b>
ΜΕΤΑΛΛΟΜΟΝΑΔΕΣ						
		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
		0,58	0,03	41,29	8,52	2,37
		0,32	0,01	17,79	4,29	2,96
		0,90	0,04	59,08	12,81	5,33

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7) δίδεται η περιεκτικότητα επιλεγμένων οξειδίων και μετάλλων των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού, μονού περάσματος, εντάσεως 3 A. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι και εδώ η περιεκτικότητα του Ni αυξήθηκε κατά 9,89 %, στο μη μαγνητικό προϊόν σε αντίθεση με το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που κυριαρχεί στο μαγνητικό προϊόν με κατά 6,17 %.

Πίνακας 7 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος 3 A

MONA ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 3 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
M3	73,70	0,88	0,043	62,28	11,12	4,42
MM3	26,30	1,00	0,034	48,51	12,38	10,88
ΣΥΝΟΛΟ	100,00	<b>0,91</b>	<b>0,041</b>	<b>58,66</b>	<b>11,45</b>	<b>6,12</b>
ΜΕΤΑΛΛΟΜΟΝΑΔΕΣ						
		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
		0,65	0,03	45,90	8,19	3,26
		0,26	0,01	12,76	3,26	2,86
		0,91	0,04	58,66	11,45	6,12



Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα επιλεγμένων οξειδίων και μετάλλων προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού, μονού περάσματος, σε ένταση ρεύματος 6 A. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η περιεκτικότητα του Ni αυξήθηκε κατά 10,86 %, στο μη μαγνητικό προϊόν σε σχέση με εκείνη της αρχικής τροφοδοσίας ενώ το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> κυριαρχεί στο μαγνητικό προϊόν με αύξηση 6,84 %. Το Ni εμπλουτίστηκε ακόμη περισσότερο σε σχέση με τα 3 A. Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του Ni στα 6 A είναι κατά 1,08 % μεγαλύτερη από τα 3 A και κατά 2,17 % από τα 1,5 A. Όσον αφορά τη περιεκτικότητα του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ελαττώθηκε κατά 1,62 % σε σύγκριση με τα 3 A και κατά 2,32 % από τα 1,5 A.

Πίνακας 8 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού μονού περάσματος σε ένταση ρεύματος 6 A

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 6 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
M6	76,17	0,89	0,043	61,66	11,35	4,43
MM6	23,83	1,02	0,031	45,08	13,21	11,71
ΣΥΝΟΛΟ	100,00	<b>0,92</b>	<b>0,040</b>	<b>57,71</b>	<b>11,79</b>	<b>6,17</b>
ΜΕΤΑΛΛΟΜΟΝΑΔΕΣ						
		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
		0,68	0,03	46,97	8,65	3,38
		0,24	0,01	10,74	3,15	2,79
		0,92	0,04	57,71	11,79	6,17

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα επιλεγμένων οξειδίων και μετάλλων των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού, διαδοχικών περασμάτων. Καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος από τα 6 A στα 3 A και από τα 3 A στα 1,5 A, η περιεκτικότητα του Ni στο μη μαγνητικό προϊόν, μειώθηκε κατά 16,30 % και 4,54 % αντίστοιχα. Η μικρότερη περιεκτικότητα του Ni παρουσιάστηκε στο μαγνητικό προϊόν (0,86 %), συγκεκριμένα μειώθηκε κατά 4,44 % σε σχέση με εκείνη της αρχικής τροφοδοσίας. Αντίθετα, το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξήθηκε κατά 13,39 % και 11,98 % αντίστοιχα στο μη μαγνητικό προϊόν και η μεγαλύτερη τιμή της περιεκτικότητας του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> παρουσιάστηκε στο μαγνητικό προϊόν (65,68 %), δηλαδή αυξήθηκε κατά 7,39 % σε σχέση με την αρχική τροφοδοσία.

Πίνακας 9 : Χημική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού διαδοχικών περασμάτων

ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
MM6	15,45	1,07	0,033	46,30	12,96	11,43
MM3	10,40	0,92	0,047	52,50	11,82	8,41
MM1.5	2,23	0,88	0,042	58,79	11,43	5,09
M1,5	71,92	0,86	0,046	65,68	10,63	2,66
ΣΥΝΟΛΟ	100,00	<b>0,90</b>	<b>0,044</b>	<b>61,16</b>	<b>11,13</b>	<b>4,67</b>
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ %				
		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
		18,40	11,48	11,70	18,00	37,83
		10,72	11,19	8,93	11,05	18,74
		2,19	2,11	2,14	2,29	2,43
		68,69	75,21	77,23	68,67	41,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Στους παρακάτω Πίνακες 10 και 11 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των επιλεγμένων, αθροιστικών μαγνητικών και μη μαγνητικών προϊόντων.

Πίνακας 10 : Χημική ανάλυση αθροιστικών μαγνητικών προϊόντων από διαδοχικά περάσματα

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΩΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ					
		ΑΝΑΛΥΣΗ %			
ΒΑΡΟΣ %		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> CaO
84,55		0,87	0,046	63,87	10,80 3,43
74,15		0,86	0,046	75,12	10,65 2,74
71,92		0,86	0,046	83,22	10,63 2,66

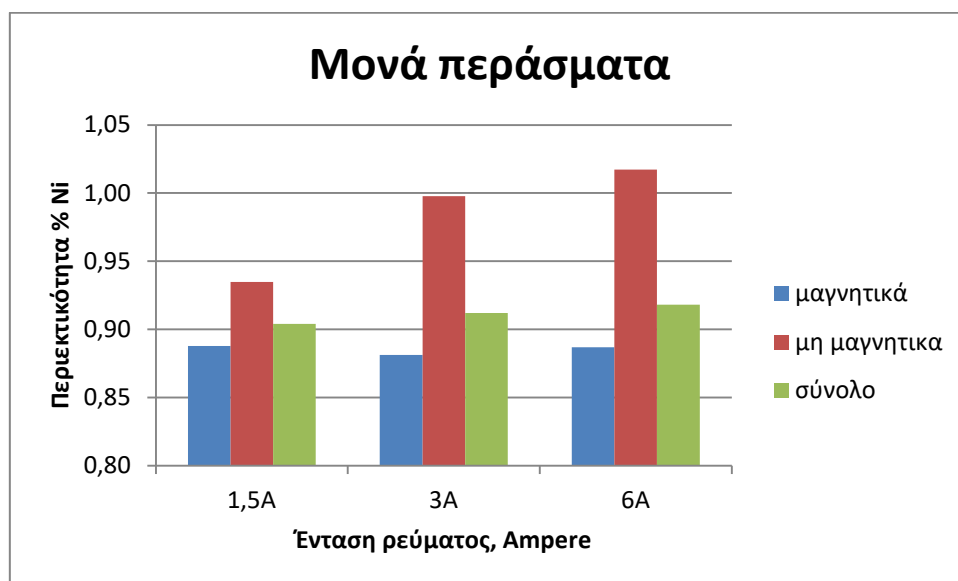
Πίνακας 11 : Χημική ανάλυση αθροιστικών μη μαγνητικών προϊόντων από διαδοχικά περάσματα

ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΩΣ ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ					
		ΑΝΑΛΥΣΗ %			
ΒΑΡΟΣ %		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> CaO
15,45		1,07	0,033	46,30	12,96 11,43
25,85		1,01	0,039	48,79	12,50 10,22
28,08		1,00	0,039	49,58	12,42 9,81
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ %			
		Ni	Co	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> CaO
		18,40	11,48	11,70	18,00 37,83
		29,12	22,67	20,63	29,05 56,57
		31,31	24,79	22,77	31,33 59,00

Από τους παραπάνω πίνακες προέκυψαν τα παρακάτω Σχήματα (12-18), που δείχνουν συγκεντρωτικά τις περιεκτικότητες των μαγνητικών προϊόντων, από μονά περάσματα, διαδοχικά περάσματα καθώς και των αθροιστικών μαγνητικών και μη μαγνητικών προϊόντων.

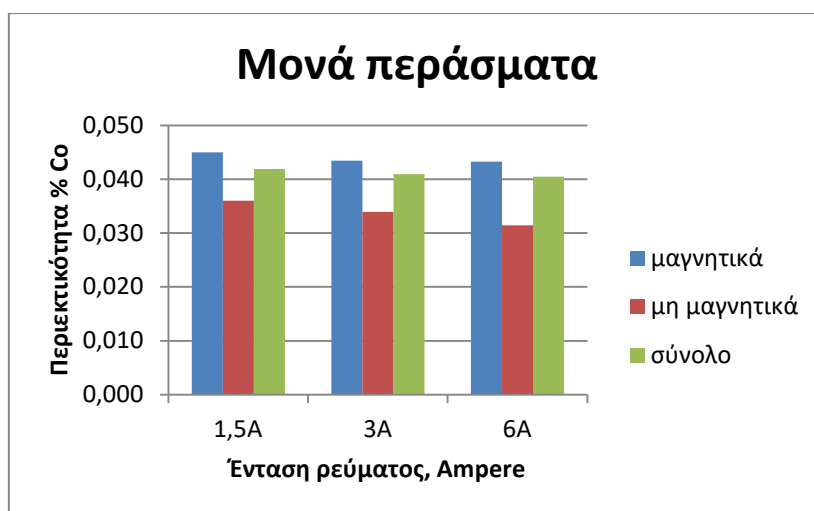
Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του Ni των μαγνητικών προϊόντων, μονών περασμάτων, για 3 διαφορετικές εντάσεις ρεύματος. Τα αποτελέσματα

δείχνουν ότι καθώς αυξάνεται η ένταση του ρεύματος, η περιεκτικότητα του Ni μειώνεται στα μαγνητικά και αυξάνεται στα μη μαγνητικά προϊόντα.



Σχήμα 10 : Περιεκτικότητα Ni των μαγνητικών προϊόντων (μονά περάσματα) για 3 διαφορετικές εντάσεις ρεύματος.

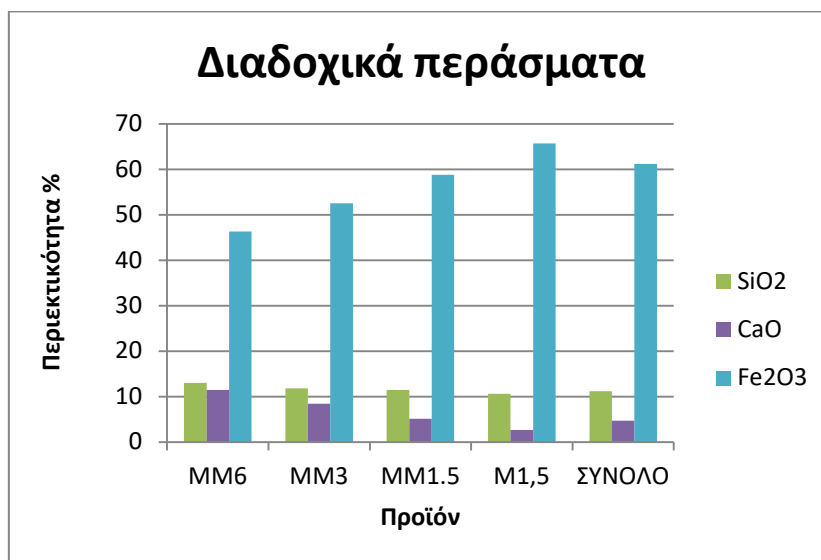
Όσον αφορά το Co (Σχήμα 13) φαίνεται ότι με την αύξηση της έντασης του ρεύματος μειώνεται ελάχιστα η περιεκτικότητά του Co % στα μαγνητικά αλλά περισσότερο στα μη μαγνητικά προϊόντα. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα Co % (0,045 %) παρουσιάζεται στο μαγνητικό προϊόν, όταν η ένταση του ρεύματος ήταν 1,5 A.



Σχήμα 11 : Περιεκτικότητα Co των μαγνητικών προϊόντων (μονά περάσματα) για 3 διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

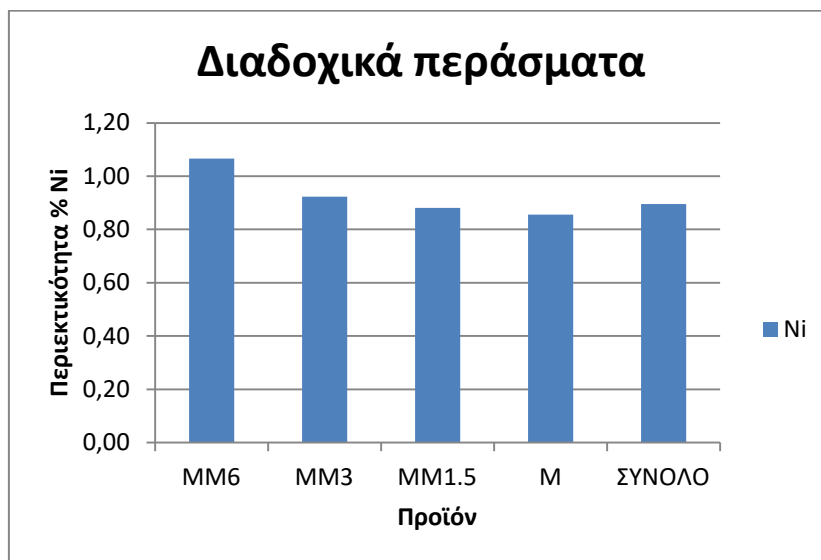
Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες των SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO των προϊόντων (MM6, MM3, MM1,5 και M1,5) μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Παρατηρείται ότι όσο μειώνεται η ένταση του ρεύματος

(από 6 A σε 1,5 A) μειώνεται και η περιεκτικότητα των  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Επομένως, μεγαλύτερη περιεκτικότητα αυτών των οξειδίων εμφανίζεται στα μη μαγνητικά προϊόντα. Αντίθετα, η περιεκτικότητα του  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  αυξάνεται με τη μείωση της έντασης του ρεύματος και εμφανίζει μέγιστη τιμή (65,68 %) στο μαγνητικό προϊόν M1,5.



Σχήμα 12 : Περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  των μαγνητικών προϊόντων (διαδοχικά περάσματα) για 3 διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

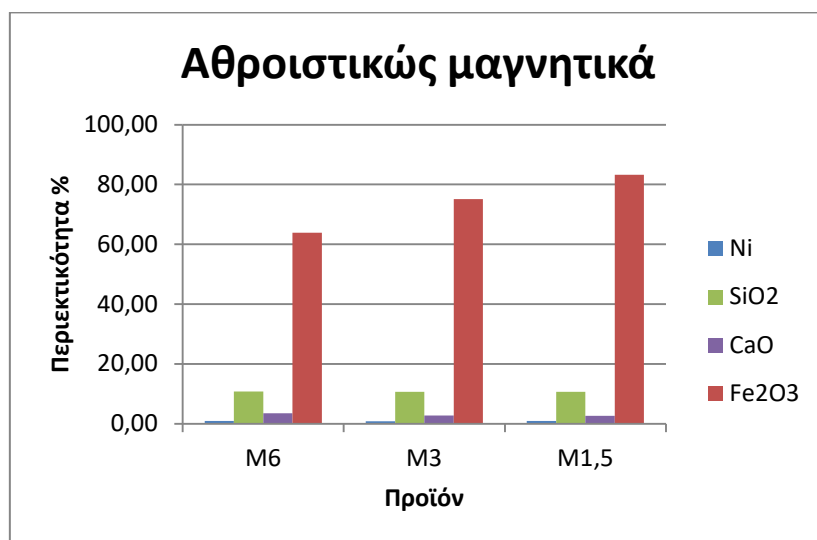
Από το Σχήμα 15 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα του Ni μειώνεται καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος από τα 6 A στα 1,5 A, με τη μικρότερη περιεκτικότητα (0,86 %) να εμφανίζεται στο μαγνητικό προϊόν M1,5.



Σχήμα 13 : Περιεκτικότητα Ni των μαγνητικών προϊόντων (διαδοχικά περάσματα) για 3 διαφορετικές εντάσεις ρεύματος

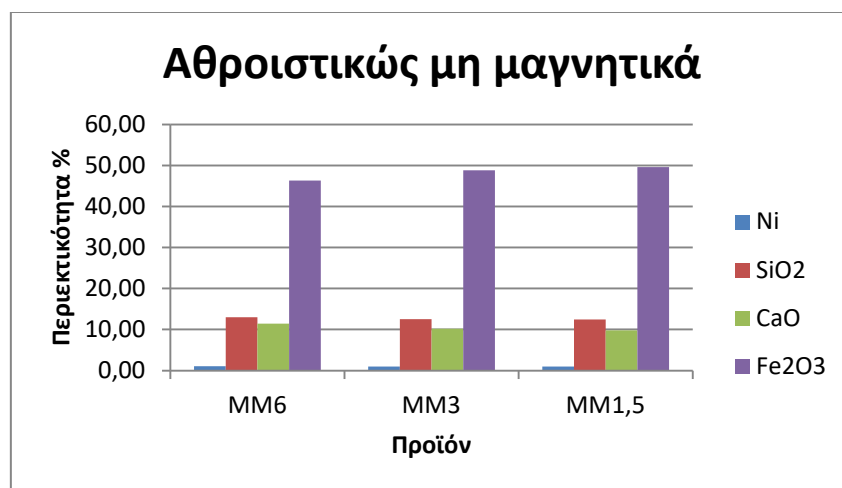
Όσον αφορά τα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα (Σχήμα 16), φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των Ni και  $\text{SiO}_2$  παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ του  $\text{CaO}$  μειώνεται

από το αθροιστικώς μαγνητικό M6 στο M1,5. Αντίθετα, το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  αυξάνεται στο αθροιστικώς μαγνητικό προϊόν M1,5.



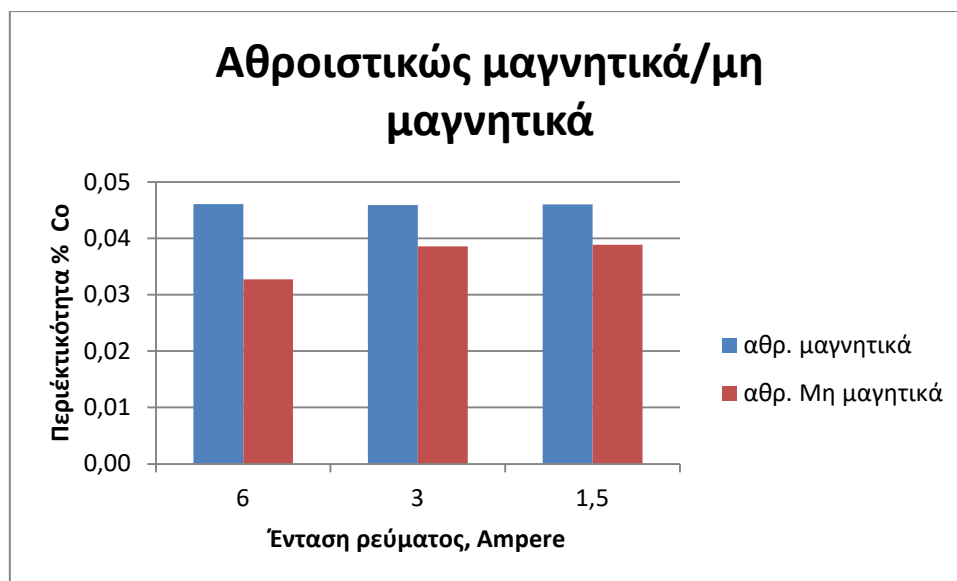
Σχήμα 14 : Περιεκτικότητα Ni, SiO<sub>2</sub>, CaO και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα

Στο Σχήμα 17, φαίνεται ότι η περιεκτικότητα των Ni, SiO<sub>2</sub> και CaO μειώνεται από το αθροιστικώς μαγνητικό MM6 στο MM1,5, ενώ αντίθετα, το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  αυξάνεται.



Σχήμα 15 : Περιεκτικότητα Ni, SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα αθροιστικώς μη μαγνητικά προϊόντα

Στο Σχήμα 18, παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του Co στα αθροιστικώς μαγνητικά και μη μαγνητικά προϊόντα. Συγκεκριμένα η περιεκτικότητά του, παραμένει σχεδόν σταθερή, στα διάφορα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα, ενώ αυξάνεται, όσο μειώνεται η ένταση του ρεύματος, στα μη μαγνητικά προϊόντα.



Σχήμα 16 : Περιεκτικότητα Co στα αθροιστικώς μαγνητικά και μη μαγνητικά προϊόντα

Συμπερασματικά από όλα τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι στα

- Μονά περάσματα, η περιεκτικότητα σε Ni, (0,89 %), Co και SiO<sub>2</sub> στα μαγνητικά προϊόντα είναι μεγαλύτερη σε ένταση ρεύματος 1,5 A. Στα μη μαγνητικά το Ni έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα 6 A (1,02 %). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στα μαγνητικά προϊόντα παρατηρείται στα 1,5 A (62,76 %). Όσον αφορά τα μη μαγνητικά προϊόντα, παρατηρείται αύξηση των περιεκτικοτήτων σε Ni, CaO και SiO<sub>2</sub> καθώς αυξάνεται η ένταση από 1,5 στα 6 A, ενώ η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Co (0,036 %) και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51.99 %) παρατηρείται σε ένταση ρεύματος 1,5 A.
- Διαδοχικά περάσματα, οι περιεκτικότητες των προϊόντων σε SiO<sub>2</sub>, CaO και Ni μειώνονται καθώς μειώνεται η ένταση του ρεύματος από τα 6 A στα 1,5 A, ενώ του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται. Η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Ni (1,07 %) παρατηρήθηκε στο μη μαγνητικό προϊόν (MM6). Το Co βρίσκεται γενικά σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα, με το μεγαλύτερο ποσοστό του να παρατηρείται στο μη μαγνητικό προϊόν (0,047 %) με ένταση ρεύματος 3 A.
- Αθροιστικώς μαγνητικά, υπάρχει ελάχιστη μείωση των περιεκτικοτήτων των Ni, Co, SiO<sub>2</sub> και CaO από το αθροιστικώς μαγνητικό M6 στο M1,5. Το Ni κυμαίνεται μεταξύ 0,86 - 0,87 % στα διάφορα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα. Αντίθετα, η περιεκτικότητα του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται από το αθροιστικώς μαγνητικό M6 στο M1,5 με μέγιστη περιεκτικότητα (83,22 %).
- Αθροιστικώς μη μαγνητικά, όπου μειώνεται η περιεκτικότητα των Ni, SiO<sub>2</sub>, CaO από το αθροιστικώς μη μαγνητικό M6 στο M1,5. Το Ni κυμαίνεται μεταξύ 1,00 - 1,07 %, στα διάφορα αθροιστικώς μη μαγνητικά προϊόντα. Αντίθετα η περιεκτικότητα σε Co και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αυξάνεται από το αθροιστικώς μαγνητικό M6 στο M1,5. Η μέγιστη περιεκτικότητα του Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι 49,58 %.

## 6.2 : Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης φρυγμένων δοκιμίων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής (XRD) ανάλυσης των φρυγμένων δοκιμίων στους 900 °C .

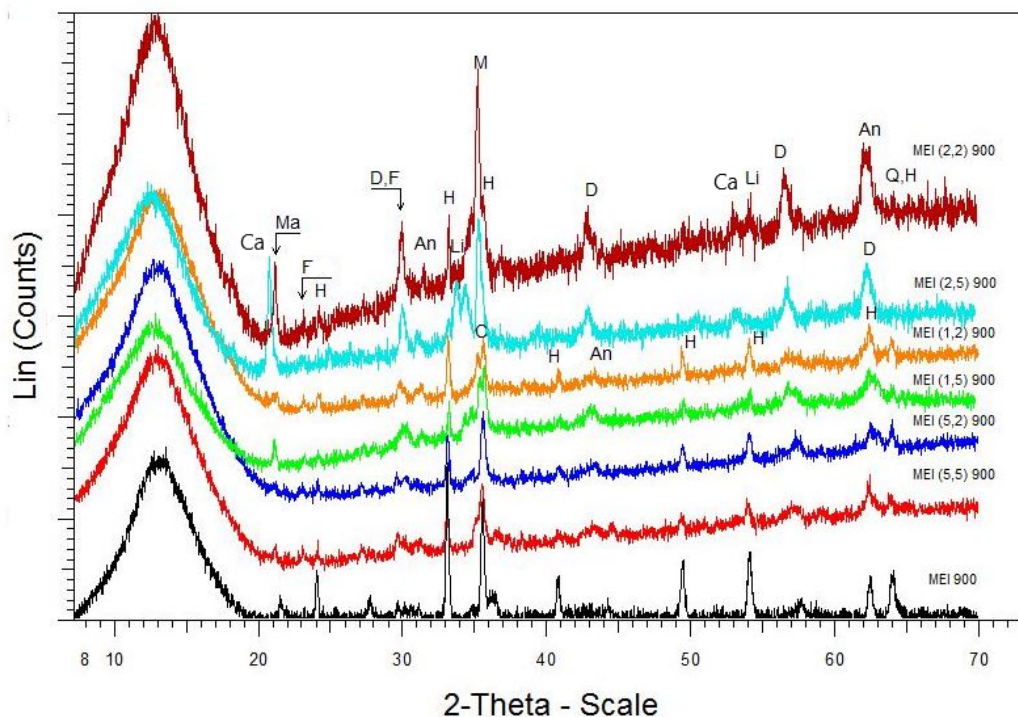
Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις και οι μετασχηματισμοί φάσεων του φρυγμένου δοκιμίου MEI στους 900 °C (MEI900). Επιπρόσθετα παρουσιάζονται κατά σειρά τα δοκίμια με προσθήκη 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C (MEI(5,5)900), με προσθήκη 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C (MEI(5,2)900), με προσθήκη 10 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C (MEI(1,5)900), με προσθήκη 10 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C (MEI(1,2)900), με προσθήκη 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C (MEI(2,5)900) και τέλος το δοκίμιο με προσθήκη 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C (MEI(2,2)900).

Συγκεκριμένα φαίνεται να δημιουργούνται οι φάσεις, μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), φοστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), μιλερίτης (NiS), ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) και λιζαρδίτης ( $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ ) στα φρύγματα. Από τις παραπάνω φάσεις, αυτές που εμφανίζονται στο φρύγμα MEI (900) είναι ο ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) και ο φοστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Οι υπόλοιπες νέες φάσεις εμφανίζονται στα φρυγμένα δείγματα με τις προσμίξεις θεϊκού νατρίου και άνθρακα.

Η ορυκτολογική ανάλυση, (Σχήμα 19), έδωσε τα εξής ορυκτά:

- ο Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- ο Μιλερίτης (NiS)
- ο Διοψίδιο ( $\text{CaMgSiO}_2\text{O}_6$ )
- ο Φοστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )
- ο Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )
- ο Χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ )
- ο Χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ )
- ο Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )
- ο Λιζαρδίτης ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )



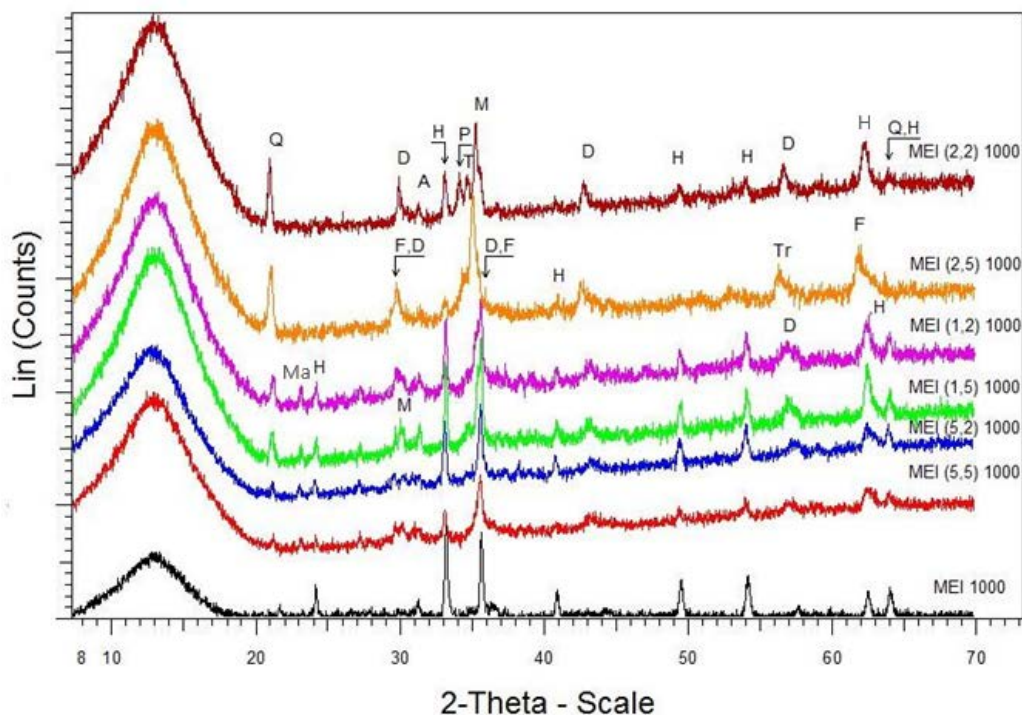


Σχήμα 17 : Ακτινοδιαγράμματα XRD MEI χωρίς και με προσθήκη θειϊκού νατρίου και άνθρακα μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 900 °C : αιματίτης (H), μιλερίτης (M), ανορθίτης(An), διοψίδιο (D), ασβεστίτης(Ca), φοστερίτης (F) χαλαζίας (Q), λιζαρδίτης (Li), μαγνητίτης (Ma), χρωμίτης (C)

Στο Σχήμα 20 φαίνονται οι ορυκτολογικές φάσεις των φρυγμάτων στους 1000 °C. Οι επιπλέον φάσεις που σχηματίζονται σε σχέση με τους 900 °C είναι οι ταϊνίτης (γ-(Ni,Fe)) ανυδρίτης (CaSO<sub>4</sub>), **διοψίδιο (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)**, ανορθίτης (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), τροιλίτης (FeS) και πεντλανδίτης ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) και αφορούν τα φρυγμένα δείγματα με την παρουσία θειϊκού νατρίου και άνθρακα σε διαφορετικές αναλογίες. Στο φρυγμένο δοκίμιο MEI (1000) σε σχέση με το MEI (900) παρατηρείται ο σχηματισμός του διοψιδίου (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>).

Η ορυκτολογική ανάλυση, (Σχήμα 20), έδωσε τα εξής ορυκτά:

- Αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Μιλερίτης (NiS)
- Ταϊνίτης (γ-(Ni,Fe))
- Ανυδρίτης (CaSO<sub>4</sub>)
- Διοψίδιο (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)
- Φοστερίτης (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)
- Ανορθίτης (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)
- Χρωμίτης (FeCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)
- Χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>)
- Τροιλίτης (FeS)
- Πεντλανδίτης ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)
- Λιζαρδίτης (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)
- Μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)



Σχήμα 18 : Ακτινοδιαγράμματα XRD MEI χωρίς και με προσθήκη θεικού νατρίου και άνθρακα μετά από θέρμανση σε φούρνο με παροχή αζώτου στους 1000°C: αιματίτης (H), μλερίτης (M), ανυδρίτης (A), διοψίδιο (D), μαγνητίτης, φοστερίτης (F) χαλαζίας (Q), τροϊλίτης (Tr), πεντλανδίτης (P), ταινίτης (T)

Από τα παραπάνω ακτινοδιαγράμματα XRD των φρυγμένων δοκιμίων στους 900 και 1000 °C συμπεραίνεται ότι η παρουσία (θεικού νατρίου)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και (άνθρακα) C μπορεί να εντείνει την αναγωγή των οξειδίων του νικελίου με ταυτόχρονη αναστολή της αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου. Ως εκ τούτου, και τα δύο πρόσθετα συνέβαλλαν στους μετασχηματισμούς φάσης κατά τη διάρκεια του αναγωγικού ψησίματος.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία παρατηρείται ότι κατά την αύξηση της, από τους 900 στους 1000 °C ξεκίνησε η αφυδροξυλίωση του λιζαρδίτη, ακολουθούμενη από το σχηματισμό Fe - Ni που προέκυψε από την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου. Συγκεκριμένα εμφανίζονται τέσσερις νέες φάσεις, ο τροϊλίτης ( $\text{FeS}$ ), ο πεντλανδίτης ( $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ) ο ταϊνίτης ( $\gamma\text{-(Ni,Fe)}$ ) και ο ανυδρίτης ( $\text{CaSO}_4$ ), οι οποίοι δεν υπήρχαν στους 900 °C.

Συνεπώς λόγω της εμφάνισης αυτών των φάσεων στους 1000 °C, στις οποίες βρίσκεται το Ni, επιλέγονται τα φρύγματα που ψήθηκαν σε αυτή τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα τα δείγματα με τις παρακάτω αναλογίες.

- ο Λατερίτης χωρίς προσθήκες : MEI 1000
- ο Λατερίτης με 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C : MEI (5,5) 1000
- ο Λατερίτης με 5 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C : MEI (5,2) 1000
- ο Λατερίτης με 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C : MEI (2,5) 1000

- ο Λατερίτης με 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C : MEI (2,2) 1000

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εμπλουτισμός των δειγμάτων με τη μέθοδο του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού τα οποία θα αναλυθούν χημικά και ορυκτολογικά. Ο λόγος που επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες αναλογίες ήταν για να γίνει σύγκριση του δείγματος ελέγχου με αυτά με την μικρότερη και μεγαλύτερη αναλογία προσθετικών (θειϊκό νάτριο και ανθρακας). Σύμφωνα με τον Rao και άλλους ερευνητές (2016) τα αποτελέσματα θα ήταν πολύ καλύτερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Φυσικά η διαδικασία θα μπορούσε να επαναληφθεί και για καλύτερα αποτελέσματα, αλλά ο εργαστηριακός φούρνος που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της εργασίας δεν μπορούσε να φθάσει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000 °C.

Για να πραγματοποιηθεί όμως ο διαχωρισμός ήταν απαραίτητο να θερμανθούν επιπλέον δοκίμια, με τις παραπάνω αναλογίες, στους 1000 °C και να κονιοποιηθούν, μετά την θέρμανση τους, ώστε να υπάρχει επαρκές υλικό για τη συνέχεια των πειραμάτων.

### 6.3 : Δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού των φρυγμένων δοκιμών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εμπλουτισμού των παραπάνω δοκιμών με υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε διαφορετικές εντάσεις ρεύματος ώστε να επιλεγεί η καταλληλότερη. Η δοκιμή των διαδοχικών περασμάτων δεν εφαρμόστηκε καθώς από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5.3 δεν ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματική. Οι εντάσεις ηλεκτρικού ρεύματος με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές του μαγνητικού διαχωρισμού ήταν κατά σειρά 6 A, 3 A και 0,5 A.

Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τον διαχωρισμό των μαγνητικών από τα μη μαγνητικά, αναλύθηκε στο κεφάλαιο 4.2.

Τα αποτελέσματα από το μαγνητικό διαχωρισμό στα 6 A φαίνονται στον Πίνακα 12.

**Πίνακας 12 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 6 A**  
Μονά περάσματα 6<sup>A</sup>

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ(%)
MM6 (σκέτο)	4,25
M6 (σκέτο)	95,74
MM6 (5,5)	0,94
M6 (5,5)	99,05
MM6 (5,2)	0
M6 (5,2)	100,00
MM6 (2,5)	1,99
M6 (2,5)	98,01
MM6 (2,2)	0,02
M6 (2,2)	99,97

Η ένταση αυτή απορρίφθηκε, καθώς κατά τον μαγνητικό διαχωρισμό του δείγματος MEI (5,2) 1000, όλο το υλικό πέρασε στα μαγνητικά. Έτσι ακολούθησε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός με ένταση ρεύματος 3 A. Τα αποτελέσματα του διαχωρισμού παρατίθενται στον Πίνακα 13.

**Πίνακας 13 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 3 A**

Μονά περάσματα 3 A	
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ(%)
MM3(σκέτο)	3,22
M3 (σκέτο)	96,77
MM3 (5,5)	2,03
M3 (5,5)	97,96
MM3 (5,2)	0
M3 (5,2)	100,00
MM3 (2,5)	0
M3 (2,5)	100,00
MM3 (2,2)	0,01
M3 (2,2)	99,99

Αντιστοίχως ούτε ο μαγνητικός διαχωρισμός με ένταση ρεύματος 3 A απέδωσε, καθώς δεν έχει περάσει υλικό στα MM3 (5,2) και MM3 (2,5). Επομένως ακολούθησε μαγνητικός διαχωρισμός εντάσεως ρεύματος 0,5 A, ο οποίος όπως αποδείχθηκε, ήταν ο ιδανικότερος. Τα αποτελέσματα αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 14 : Κατανομές βάρους προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού για ένταση ηλεκτρικού ρεύματος 0,5A**

Μονά περάσματα 0,5 A	
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ (%)
MM0,5 (σκέτο)	66,86
M0,5 (σκέτο)	33,14
MM0,5 (5,5)	4,36
M0,5 (5,5)	95,64
MM0,5 (5,2)	9,51
M0,5 (5,2)	90,49
MM0,5 (2,5)	4,62
M0,5 (2,5)	95,38
MM0,5 (2,2)	11,32
M0,5 (2,2)	88,68

#### 6.4 : Χημική και Ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμένων δοκιμίων

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της χημικής (XRF) και ορυκτολογικής (XRD) ανάλυσης των φρυγμένων δοκιμίων μέσω διαδικασιών που αναλύθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια. Πιο συγκεκριμένα έγινε χημική ανάλυση στα φρυγμένα δοκίμια, ψημένα στους 1000 °C, μετά την κονιοποίηση τους και στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού που προέκυψαν σε ένταση ρεύματος 0,5 A. Στα τελευταία πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πιο συγκεκριμένα στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα επιλεγμένων οξειδίων και μετάλλων του φρυγμένου πλέον δείγματος χωρίς προσθήκες αναγωγικών μέσων στους 1000 °C, έπειτα από μαγνητικό διαχωρισμό μονού περάσματος, εντάσεως 0,5 A. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται πως το φρυγμένο δείγμα δεν εμπλουτίστηκε σε Ni καθώς η διαφορά στην περιεκτικότητά του, σε σχέση με του αρχικού είναι μόλις 1,25 %.

**Πίνακας 15 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C (0,5 A)**

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ, 0,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M0,5(σκετο)	33,14	0,80	0,048	20,60	8,72	53,84
MM0,5(σκετο)	66,86	0,79	0,049	20,21	8,23	54,99
αρχ(σκετο)	100,00	0,79	0,049	20,34	8,39	54,38
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ				
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		33,55	32,46	33,56	34,44	32,38
		66,45	67,54	66,44	65,56	67,62
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Από τον Πίνακα 16 παρατηρείται ότι με την προσθήκη 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 5 % C στο αρχικό δείγμα μετά το πέρας του μαγνητικού διαχωρισμού το Ni κατανέμεται κατά 95,64 % στα μαγνητικά. Η περιεκτικότητά του Ni στα προϊόντα δεν μεταβάλλεται.

**Πίνακας 16 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 5 % C (0,5 A)**

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 0,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M0,5(5,5)	95,64	0,78	0,046	21,02	6,98	57,87
MM0,5(5,5)	4,36	0,78	0,069	11,62	30,58	9,52
αρχ(5,5)	100,00	0,78	0,047	20,61	8,01	55,76
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ				
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		95,64	93,60	97,54	83,34	99,26
		4,36	6,40	2,46	16,66	0,74
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Από τον Πίνακα 17, προκύπτει ότι στο φρυγμένο δείγμα με προσθήκη 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 20 % C όλα τα στοιχεία Ni, Co, SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό βρίσκονται κυρίως στα μαγνητικά προϊόντα με ποσοστά 90,49 %, 88,56 %, 84,72 % 86,75 % και 94,21 % αντίστοιχα. Επίσης, η περιεκτικότητά του Ni παραμένει σταθερή σε ποσοστό 0,76 %.

Πίνακας 17 : Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 5 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 20 % C (0,5 A)

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 0,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M0,5(5,2)	90,49	0,76	0,046	20,88	7,04	56,85
MM0,5(5,2)	9,51	0,76	0,057	30,34	9,77	33,20
αρχ(5,2)	100,00	0,76	0,047	21,78	7,30	54,60
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ				
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		90,49	88,56	86,75	87,26	94,21
		9,51	11,44	13,25	12,74	5,79
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Αντίστοιχα και στον Πίνακα 18 προκύπτει ότι τόσο τα οξείδια όσο και το Ni και το Co κατανέμονται στα μαγνητικά προϊόντα ειδικά το SiO<sub>2</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> σε ποσοστό 99,65 % και 99,96 %. Η περιεκτικότητα του Ni στο μαγνητικό προϊόν αυξήθηκε κατά 2,67 % σε σχέση με το αρχικό, ενώ μειώθηκε κατά 54,67 % στο μη μαγνητικό.

Πίνακας 18: Χημική ανάλυση των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 20 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και 5% C (0,5 A)

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 0,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M0,5(2,5)	95,38	0,77	0,043	21,88	6,45	57,74
MM0,5(2,5)	4,62	0,34	0,056	1,54	32,20	0,40
αρχ(2,5)	100,00	0,75	0,044	20,94	7,64	55,09
		ΚΑΤΑΝΟΜΗ				
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		97,92	94,11	99,66	80,52	99,97
		2,08	5,89	0,34	19,48	0,03
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Τέλος στον Πίνακα 19, συμπεραίνεται πως η κατανομή των στοιχείων και οξειδίων έχει διαφοροποιηθεί σε σχέση με τα προηγούμενα αποτελέσματα σε υψηλότερες εντάσεις ρεύματος. Παρατηρείται αύξηση της περιεκτικότητας των στοιχείων στα μη μαγνητικά προϊόντα. Η περιεκτικότητα του Ni στο μαγνητικό προϊόν αυξήθηκε κατά 1,31 % σε σχέση με το αρχικό, ενώ μειώθηκε κατά 11,76 % στο μη μαγνητικό.

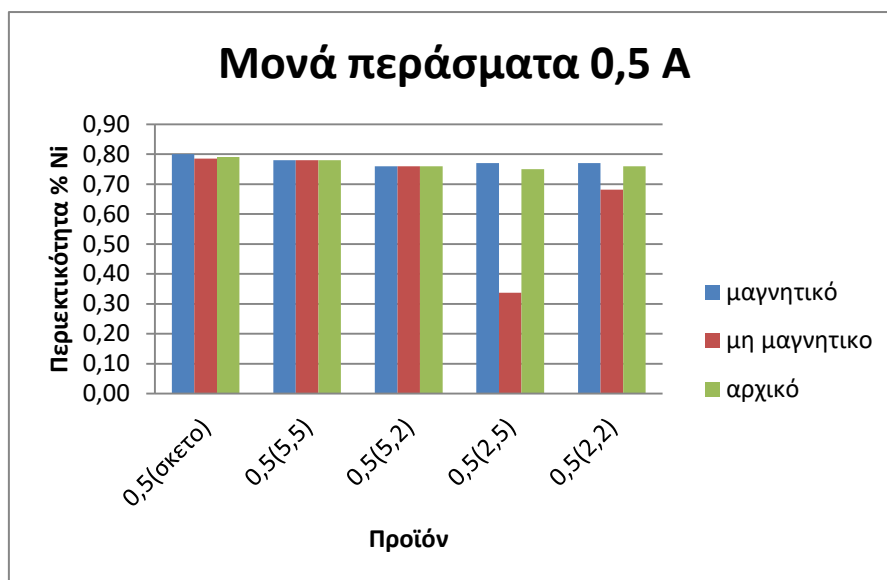


Πίνακας 19 : Χημική ανάλυση των προϊόντων του φρυγμένου δείγματος στους 1000 °C με προσθήκη 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C (0,5 A)

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 0,5 A						
		ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ %				
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΒΑΡΟΣ %	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
M0,5(2,2)	88,68	0,77	0,045	21,96	5,11	58,57
MM0,5(2,2)	11,32	0,68	0,054	22,67	23,66	24,13
αρχ(2,2)	100,00	0,76	0,046	22,04	7,21	54,67
ΚΑΤΑΝΟΜΗ						
		Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		89,84	86,75	88,36	62,85	95,00
		10,16	13,25	11,64	37,15	5,00
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Από τους παραπάνω πίνακες προέκυψαν τα παρακάτω γραφήματα.

Στο Σχήμα 21 που ακολουθεί παρατηρείται ότι μόνο στις δύο τελευταίες περιπτώσεις, δηλαδή με την προσθήκη 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 5 % C (0,5(2,5)) και 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και 20 % C (0,5(2,2)), υπάρχει μια διαφοροποίηση στην κατανομή της περιεκτικότητας του νικελίου στα προϊόντα. Συγκεκριμένα στην περίπτωση 0,5 (2,5) μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό, η περιεκτικότητα του Ni στα μαγνητικά προϊόντα είναι 0,77 % ενώ στα μη μαγνητικά 0,34 %. Το δείγμα εμπλουτίστηκε σε Ni κατά 2,67 % σε σχέση με το αρχικό προϊόν. Στην περίπτωση (0,5 (2,2)), η περιεκτικότητα του Ni στα μαγνητικά είναι 0,77 % και στα μη μαγνητικά 0,68 %. Το δείγμα εμπλουτίστηκε σε Ni κατά 1,32 % σε σχέση με το αρχικό προϊόν.

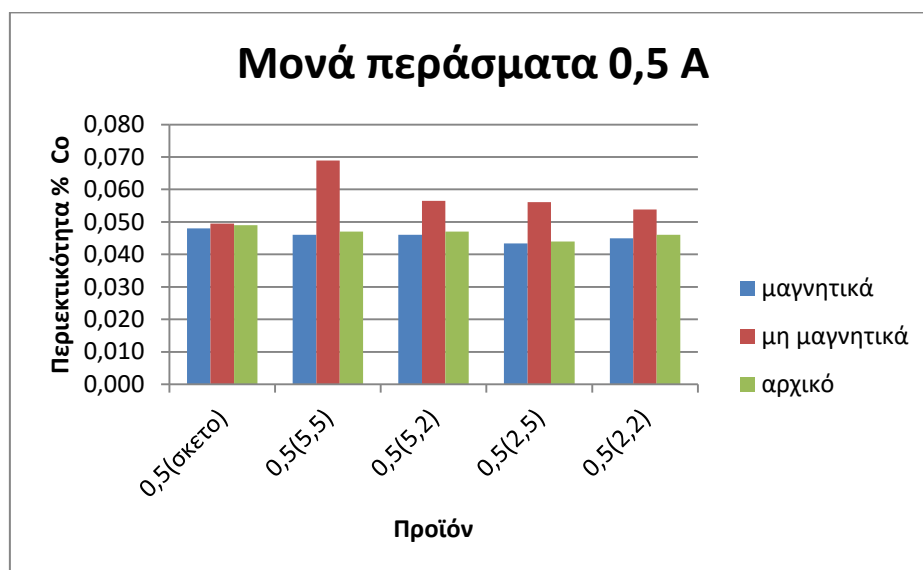


Σχήμα 19 : Περιεκτικότητα Ni στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από φρύξη του αρχικού υλικού σε διάφορες συνθήκες.

Στο Σχήμα 22 προκύπτει ότι, στα δείγματα που έχει γίνει προσθήκη των αναγωγικών μέσων καθώς και στο αρχικό προϊόν μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό, η περιεκτικότητα του Co στα μη μαγνητικά προϊόντα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα

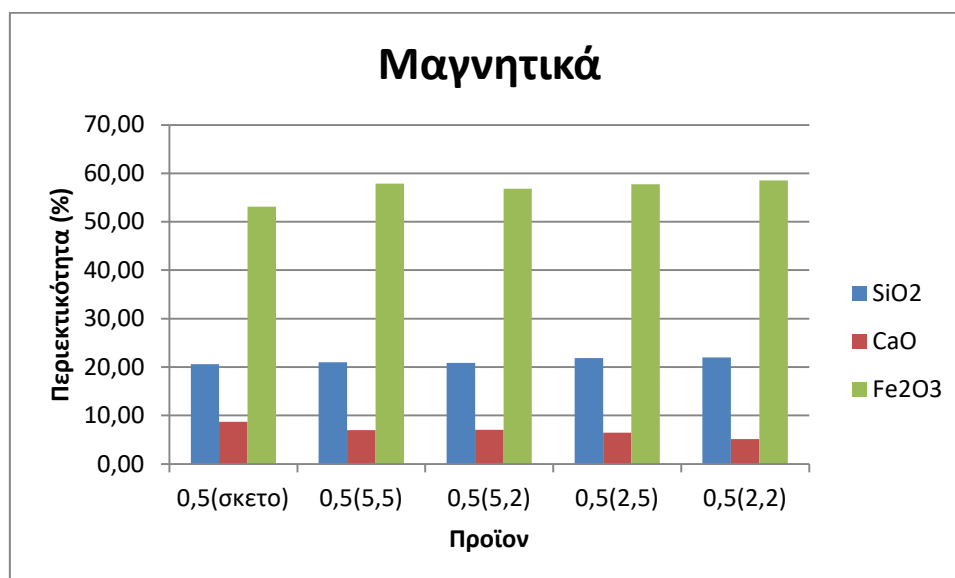


μαγνητικά. Συγκεκριμένα στο δείγμα ελέγχου κατά 2,08 %, στο 0,5 (5,5) κατά 50 %, στο 0,5 (2,5) κατά 23,9 % και τέλος στο 0,5 (2,2) κατά 17,39 %.



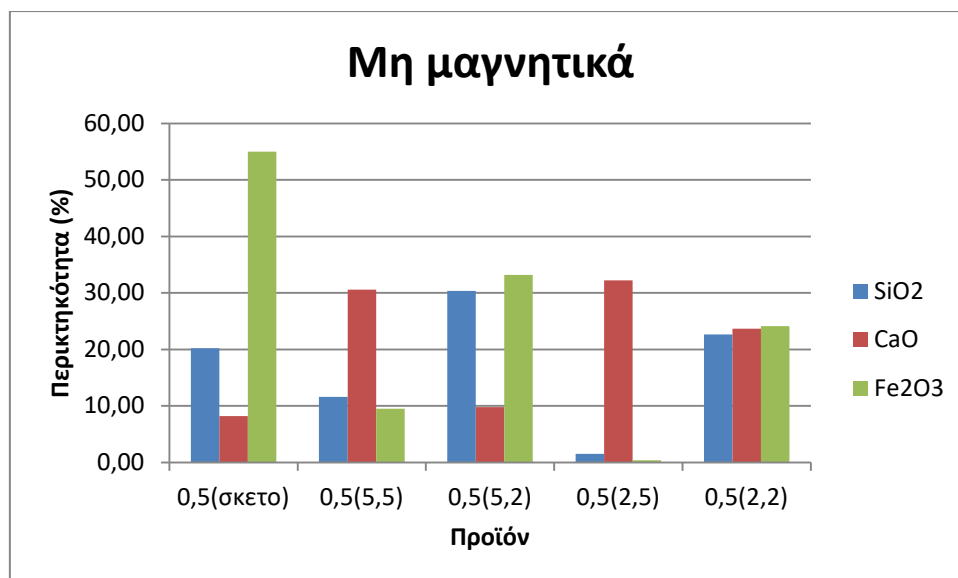
Σχήμα 20 : Περιεκτικότητα Co στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από φρύξη του αρχικού υλικού σε διάφορες συνθήκες

Στο παρακάτω Σχήμα 23 παρουσιάζεται το ποσοστό της περιεκτικότητας των οξειδίων  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  που συγκεντρώνονται στα μαγνητικά προϊόντα. Σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρίσκεται το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  με μεγαλύτερο ποσοστό 58,57 % στο δείγμα 0,5 (2,2).



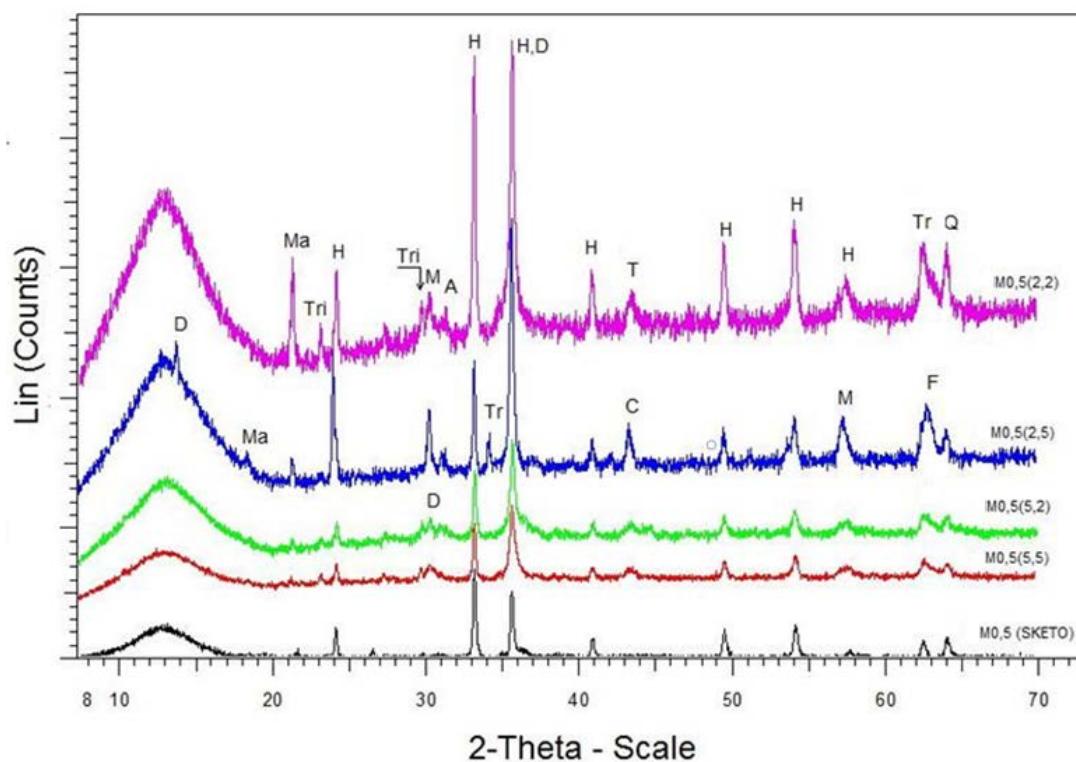
Σχήμα 21 : Περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού μετά από φρύξη του αρχικού υλικού σε διάφορες συνθήκες

Τέλος, στο Σχήμα 24 φαίνεται το ποσοστό της περιεκτικότητας των οξειδίων  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στα μη μαγνητικά προϊόντα. Το  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν τα αναγωγικά μέσα ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{C}$ ) σε σύγκριση με το δείγμα ελέγχου.



Σχήμα 22 : Περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στα μη μαγνητικά προϊόντα

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των μαγνητικών προϊόντων των φρυγμένων δοκιμίων στους  $1000^\circ\text{C}$  με αλλά και χωρίς προσθήκες  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και  $\text{C}$  φαίνονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 25). Συγκρίνοντας το παρακάτω σχήμα με το Σχήμα 20 φαίνεται πως σχηματίστηκε μια επιπλέον φάση ο Τριδυμίτης ( $\text{SiO}_2$ ) ενώ εξαφανίστηκαν οι φάσεις πεντλανδίτης ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ ) λιζαρδίτης ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) και ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ).



Σχήμα 23 : Ακτινοδιαγράμματα XRD των μαγνητικών προϊόντων των φρυγμένων δειγμάτων MEI στους 1000 °C χωρίς και με προσθήκη θεικού νατρίου και άνθρακα στους 1000 °C: αιματίτης (H), μιλερίτης (M), ανυδρίτης (A), διοψίδιο (D), γαληνίτης (G), φοστερίτης (F), χαλαζίας (Q), χρωμίτης (C), μαγνητίτης (Ma), τροιλίτης (Tr), τριδυμίτης (Tri), ταινίτης (T)

Συνολικά παρατηρώντας και τα δύο σχήματα, νέες κορυφές κάνουν την εμφάνισή τους στα 2 δείγματα που προστέθηκε 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , δηλαδή στα ακτινοδιαγράμματα M0,5 (2,2) και M0,5 (2,5). Στα υπόλοιπα δεν υπήρχε καμία αλλαγή.

## Συμπεράσματα-προτάσεις

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν ο εμπλουτισμός του φτωχού νικελιούχου λατερίτη Αγίου Ιωάννη (MEI), μέσω της αναγωγικής φρύξης, ακολουθούμενη από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας και το αν η προσθήκη αναγωγικών μέσων ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  και C) στο δείγμα εντείνει ή όχι την αναγωγή και αν ναι ποια αναλογία ήταν η πιο αποτελεσματική για την ανάκτηση του νικελίου.

Συνολικά προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα

- Οι χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις έδειξαν ότι το μετάλλευμα που μελετήθηκε είναι λειμονιτικού τύπου με περιεκτικότητα σε σίδηρο μεγαλύτερη από 32 % και σε οξείδιο του μαγνησίου μικρότερη από 10 %. Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίζονται στο μετάλλευμα είναι ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο γκαιτίτης ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) και ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), με βασικό φορέα του νικελίου, το βιλλεμζέϊτη  $((\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .
- Στην ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμένων δοκιμίων στους 900 °C δεν υπήρχε εμφανές FeNi ενώ η εμφάνιση των πρώτων κόκκων σιδηρονικελίου ήταν στη θερμοκρασία των 1000 °C. Συνεπώς η εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του νικελίου επί των οξειδίων του σιδήρου επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες των 1000 °C και άνω.
- Από τα XRD φαίνεται πως από τις διαφορετικές αναλογίες των αναγωγικών μεσών που μελετήθηκαν, οι μόνες που επηρέασαν το αποτέλεσμα αν και ελάχιστα ήταν αυτές που είχαν 20 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Συγκρίνοντας τη χημική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων με τα τελικά φαίνεται πως τελικά το δείγμα δεν εμπλουτίστηκε σε νικέλιο μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό.

Σε μία μελλοντική μελέτη συνίσταται η χρήση αναγωγικών μέσων όπως η προσθήκη  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , αλλά σε ποσοστό 20 % και άνω, για πιθανά καλύτερα αποτελέσματα.

## Βιβλιογραφία

### Ελληνική βιβλιογραφία

1. Αρβανιτάκη, Χ. (2015). Ανάκτηση Ni από φτωχό λατεριτικό μετάλλευμα με τη μέθοδο της εκχύλισης. Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
2. Γκίκας, Ι. (2019). Ορυκτολογική μελέτη και δυνατότητα ανάκτησης νικελίου με χρήση μεθόδων εμπλουτισμού του λατεριτικού σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Mamez (Αλβανία), Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
3. Καρμάλη, Β. (2018). Εμπλουτισμός λατεριτών με εκλεκτική λειοτρίβηση, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
4. Κομνίτσας, Κ. (1988). Εκχύλιση λατεριτών με θειικό οξύ υπό πίεση, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα.
5. Κομνίτσας Κ. (2010). Μεταλλουργικές Διεργασίες, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
6. Κωστάκης, Γ. (2005). Συστηματική Ορυκτολογία. Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
7. Παπαϊωάννου, Δ. (2015). Αναγωγική φρύξη λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεά καύσιμα, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα.
8. Περδικάτσης, Β. και Πεντάρη, Δ. (2003). Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας, Εργαστηριακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
9. Πετράκης, Ε. (2004). Σχέση ενέργειας και μεγέθους κόκκων κατά την λειοτρίβηση ψαθυρών υλικών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
10. Σκαρπέλης, Ν (2002). Εισαγωγή στην Κοιτασματολογία. Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Γεωλογίας, Σχολή Θετικών Επιστημών, ΕΚΠΑ, Αθήνα.
11. Σαρτάδος, Κ (2000). Μελέτη της αναγωγικής φρύξης σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων και της επίδρασης της στην τηξη για την παραγωγή σιδηρονικελίου. Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.
12. Σταθογιάννη, Φ. (2007). Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
13. Σταμπολιάδης, Η. (2008). Μηχανική των τεμαχιδίων, Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

14. Χαλικιά, Η., Νέου-Συγκούνα, Π., Καταπότης, Μ.(1998). Αναγωγική φρύξη σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος με χρήση λιγνίτη. Θερμοδυναμική και Κινητική Προσέγγιση, Αθήνα.
15. Χρηστίδης, Γ. (2002). Κοιτασματολογία 1 (Γενικές αρχές-μεταλλικά ορυκτά), Σημειώσεις του μαθήματος, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

### Διεθνής βιβλιογραφία

1. Agatzini – Leonardou, S., Zafiratos, I.G., Spathis, D. (2004). Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore. Part I. Mineral processing. Hydrometallurgy 74, 259–265.
2. Conor, F, Cheung, W.H., Valix, M. (2006). Reduction Roasting of Limonite Ores. Effect of Dehydroxylation, International Journal of Mineral Processing, 80, 88-99.
3. Elias, M. (2002): Nickel laterite deposits-geological overview, resources and exploitation -in Cooke, D., and Pontgratz, J., eds., Giant ore deposits: characteristics, genesis and exploration: Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania, Special Publication 4, 205-220
4. Gkoutzioupa K., Alevizos G., Stratakis A., Petrakis E., Apostolikas A. (2016). Quality Characteristics and Washability Treatment of Nickeliferous Iron Ore of Agios Athanasios Deposit (Kastoria, Greece), Geomaterials6, 39-49
5. Halikia, I., Skartados, K., Neou-Syngouna, P. (2002). Effect of reductive roasting on smelting characteristics of Greek nickel laterites, Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Vol. III, 135-142
6. Kawahara, M., Toguri, J.M. and Bergman, R.A. (1988). Reducibility of Laterite Ores, Metallurgical Transactions B, April, 19(B), 181-185.
7. Kim, J., Dodbiba, G., Tanno, H., Okaya, K., Matsuo, S., Fujita T., (2002). Calcination of low – grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation, Minerals Engineering 23, 282-287
8. Li, S.and Coley, K.S. (2000). Kinetics and Mechanism of Reduction of Laterite Ore High inSerpentine, J.M. Toguri Symposium, Fundamentals of Metallurgical Processing, (ed. G. Kaiura, C. Pickles, T. Utigard and A. Vahed), Canada, 179-192.
9. Li, G., Shi, T., Rao, M., Jilang, T., Zhang, Y. (2012) Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate, Minerals Engineering 23, 282-288.
10. Maasch, K.A. (1988). Statistical Detection of the mid-Pleistocene Transition, Climate Dynamics, Springer Berli : Heidelberg, Climate Dynamics 2,133-143
11. Quast, K., Connor, N., J., Skinner, W., Robinson, J.D., Addai-Mensah J. (2015). Preconcentration strategies in the processing of nickel laterite ores Part 1. Literature review, Minerals Engineering 79, 261–268.
12. Petrakis, E., Karmali, V., Komnitsas, K. (2018). Factors affecting nickel upgrade during selective grinding of low – grade limonitic laterites, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1-10.

13. Rao, M., Li, G., Zhang, X., Luo, J., Peng, Z., Jiang, T. (2016). Reductive roasting of nickel laterite ore with sodium sulfate for Fe-Ni production. Part I: Reduction/sulfidation characteristics, Separation Science and Technology 51(8), 1408-1420.
14. Schellmann, W, (2007).An Introduction in Laterite, <http://www.laterite.de>.
15. Zhou, S.,Wei, Y., Li, B., Wang, H., Ma, B., Wang, C., (2015).Chloridization and Reduction Roasting of HighMagnesium Low-Nickel Oxide Ore Followed by Magnetic Separation to Enrich Ferronickel Concentrate, Metallurgical and Materials Transactions 47(B), 145-153.
16. Swamy, Y.V., Kar, B.B. and Mohanty, J.K. (2003). Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites, Hydrometallurgy 69, 89-98.
17. Tong, L., Klein, B., Zanin, M., Quast, K., Skinner, W., Addai-Mensah, J., Robinson, D. (2015). Stirred milling of nickel laterites for selective comminution. SAG Conference, Vancouver, British Columbia, Canada
18. Utigard, T., Bergman, R.A. (1992). Gaseous Reduction of Laterite Ores, Metallurgical Transactions B 23, 271-275.
19. Valix, M. and Cheung, W.H. (2002). Study of Phase Transformation of Laterite Ores at High Temperature, Minerals Engineering 15, 607-612.
20. Wills, B.A., Napier-Munn, T., (2006). Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, seventh ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, 7-18.
21. Zevgolits, E.N., Zografidis, C. and Halikia I. (2009). Roasting reduction study of Greek nickeliferous laterites, Proceedings of the 138th TMS Congress, San Francisco, California, 493-500.

### Διαδικτυακές πηγές

1. [www.larco.gr](http://www.larco.gr)
2. [www.lenntech.com](http://www.lenntech.com)
3. [www.orykta.gr](http://www.orykta.gr)
4. [www.nickelinstitute.org](http://www.nickelinstitute.org)
5. [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov)