



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

*Μελέτη της μικροκυματικής προεπεξεργασίας λατεριτών στην απόδοση της
λειτουργίας*

Δήμητρα Βάθη

Εξεταστική επιτροπή

Κων/νος Κομνίτσας, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Μιχαήλ Γαλετάκης, Καθηγητής

Δρ. Ευάγγελος Πετράκης, ΕΔΙΠ

Χανιά

Οκτώβριος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού με επιβλέποντα Καθηγητή τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της μικροκυματικής προεπεξεργασίας λατεριτών στην απόδοση της λειοτρίβησης. Η προεπεξεργασία με μικροκύματα επιλέχθηκε διότι, η μικροκυματική θέρμανση μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική μέθοδο αντικατάστασης της συμβατικής θέρμανσης καθώς, συντελεί στην αύξηση της ευθραυστότητας των υλικών και στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης.

Αρχικά, μετά την ολοκλήρωση της διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα για την εμπιστοσύνη και τη δυνατότητα που μου έδωσε να εργαστώ στο συγκεκριμένο θέμα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Μιχάλη Γαλετάκη και τον Δρ. Ευάγγελο Πετράκη για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα όμως, να ευχαριστήσω από καρδιάς τον Δρ. Ευάγγελο Πετράκη, για την καθοδήγησή του από την πρώτη κιόλας στιγμή της διεξαγωγής την εργασίας καθώς, και για την πολύτιμη βοήθεια του, την υπομονή του και τη συνεργασία όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξή της όλο το διάστημα των σπουδών μου καθώς και τους φίλους μου που ήταν δίπλα μου αυτά τα χρόνια.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την διερεύνηση της επίδρασης της μικροκυματικής ακτινοβολίας στη λειοτρίβηση λατερίτη Καστοριάς. Η μικροκυματική θέρμανση μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική μέθοδο αντικατάστασης της συμβατικής θέρμανσης καθώς συντελεί στην αύξηση της ευθραυστότητας των υλικών και στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές λειοτρίβησης σε συγκεκριμένα κοκκομετρικά κλάσματα λατερίτη με χρήση εργαστηριακού σφαιρόμυλου. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία σε φούρνο μικροκυμάτων για 400 και 800W, και στη συνέχεια συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται όταν το μετάλλευμα δεν είχε υποβληθεί σε μικροκυματική ακτινοβολία (επίπεδο ισχύος 0 W). Σύμφωνα με τη διαδικασία τα κλάσματα τροφοδοσίας του μύλου λειοτριβήθηκαν για συγκεκριμένους χρόνους 0.5, 2, 4, 16 και 32 min και μελετήθηκαν τα προϊόντα που παρήχθησαν με χρήση κινητικών μοντέλων λειοτρίβησης. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η μικροκυματική ακτινοβολία έχει μια δυναμική ως προς την αύξηση της ευθραυστότητας του λατερίτη. Παρόλα αυτά, απαιτείται μια λεπτομερέστερη μελέτη των παραγόντων που επιδρούν στη θερμική συμπεριφορά των διαφόρων υλικών όταν αυτά υποβάλλονται σε ακτινοβολία με μικροκύματα και κατά πόσο περιορίζεται η ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους θέρμανσης.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	2
Περίληψη	3
Περιεχόμενα.....	4
Κεφάλαιο 1: Νικέλιο.....	8
1.1 Τιμή νικελίου	8
1.2 Εφαρμογές-χρήσεις νικελίου	9
1.3 Προέλευση νικελίου.....	10
1.3.1 Ελληνική και παγκόσμια παραγωγή κατανάλωση νικελίου	10
1.3.2 Πόροι και αποθέματα νικελίου	11
Κεφάλαιο 2: Λατεριτικά κοιτάσματα.....	14
2.1 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων	14
2.2 Ταξινόμηση λατεριτών.....	15
2.3 Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα	16
2.3.1 Ορυκτολογία των Ni-λατεριτών	17
2.3.2 Ταξινόμηση νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων.....	17
2.4 Σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα.....	18
2.4.1 Ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα.....	18
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι εμπλουτισμού.....	22
3.1 Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων	22
3.2 Σημασία εμπλουτισμού στην παραγωγή νικελίου στην Ελλάδα	22
3.3 Μεταλλουργικές μέθοδοι εξαγωγής νικελίου από λατερίτες.....	23
Κεφάλαιο 4: Κατάτμηση υλικού.....	25
4.1 Μηχανές κατάτμησης	25
4.1.1 Θραύση	25
4.1.2 Λειοτρίβηση.....	26
4.2 Κινητικά μοντέλα.....	29
4.2.1 Κινητικό μοντέλο – Μοντέλο ισοζυγίου πληθυσμού.....	29
4.2.2 Ρυθμός θραύσης (breakage rate)	30
4.2.3 Συνάρτηση Θραύσης (Breakage function).....	31

4.2.4 Επίδραση μεγέθους σφαίρας (Effect of ball size)	34
Κεφάλαιο 5: Θεωρητικά στοιχεία για μικροκύματα και της αλληλεπίδρασης τους με την ύλη.....	38
5.1 Γενικά στοιχεία για τα μικροκύματα	38
5.2 Συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης.....	38
5.3 Βασική Αρχή της μικροκυματικής θέρμανσης.....	39
5.4 Πλεονεκτήματα μικροκυμάτων σε σχέση με την απλή θέρμανση.....	40
Κεφάλαιο 6: Εφαρμογές μικροκυμάτων στην πυρομεταλλουργία	41
6.1 Θερμική συμπεριφορά ορυκτών με μικροκύματα	41
6.2 Εφαρμογές των μικροκυμάτων σε λατερίτες στην πυρομεταλλουργία	44
Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός λατερίτη.....	46
7.1 Γεωλογική περιγραφή περιοχής δείγματος	46
7.2 Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ	46
7.3 Χημική ανάλυση.....	47
7.4 Κοκκομετρική ανάλυση	48
Κεφάλαιο 8: Πειραματική διαδικασία	50
8.1 Περιγραφή εξοπλισμού	50
8.1.1 Εργαστηριακός θραυστήρας με σιαγόνες	50
8.1.2 Εργαστηριακός σφαιρόμυλος	50
8.1.3 Φούρνος μικροκυμάτων	51
8.1.4 Μηχανή κοσκίνισης	52
8.1.5 Κοκκομετρικός αναλυτής Laser	52
8.2 Διαδικασία πειράματος	53
8.2.1 Διαδικασία θραύσης.....	53
8.2.2 Εφαρμογή μικροκυμάτων στον λατερίτη Καστοριάς	54
8.2.3 Διαδικασία λειοτρίβησης	54
8.2.4 Διαδικασία κοσκίνισης προϊόντων λειοτρίβησης	56
Κεφάλαιο 9: Επεξεργασία των μετρήσεων.....	58
9.1 Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) συναρτήσει μεγέθους.....	58
9.1.1 Τροφοδοσία -3.35 + 1.70 mm.....	58
9.1.2 Τροφοδοσία -0.850 + 0.425 mm.....	61
9.1.3 Τροφοδοσία -0.212 + 0.106 mm.....	63
9.2 Επίδραση του επιπέδου ισχύος των μικροκυμάτων	65
9.2.1 Τροφοδοσία -3.35 + 1.70 mm.....	65
9.2.2 Τροφοδοσία -0.850 + 0.425 mm.....	67

9.2.3 Τροφοδοσία $-0.212 + 0.106 \text{ mm}$	68
9.3 Επίδραση του χρόνου παραμονής στα μικροκύματα	69
9.4 Προσδιορισμός του φαινομένου συντελεστή σχήματος (shape factor)	70
9.5 Επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μέγεθος d_{80} των προϊόντων λειοτριβήσεως.....	74
9.5.1 Τροφοδοσία $-3.35 + 1.70 \text{ mm}$	74
9.5.2 Τροφοδοσία $-0.850 + 0.425 \text{ mm}$	75
9.5.3 Τροφοδοσία $-0.212 + 0.106 \text{ mm}$	77
9.6 Προσδιορισμός του ρυθμού θραύσεως	78
9.6.1 Τροφοδοσία $-3.35 + 1.70 \text{ mm}$	78
9.6.2 Τροφοδοσία $-0.850 + 0.425 \text{ mm}$	80
9.6.3 Τροφοδοσία $-0.212 + 0.106 \text{ mm}$	82
9.7 Ρυθμός θραύσεως συναρτήσει του μεγέθους τροφοδοσίας	84
9.8 Σχέση ρυθμού θραύσεως- ισχύος μικροκυμάτων	87
9.10 Συνάρτηση θραύσεως.....	90
10. Συμπεράσματα	94
Βιβλιογραφία	95
Ελληνική βιβλιογραφία.....	95
Ξένη βιβλιογραφία.....	96
Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	99

Κατάλογος εικόνων

<i>Εικόνα 1: Διακυμάνσεις της διεθνούς τιμής νικελίου από τον Ιανουάριο του 1991 έως τον Μάιο του 2021. (πηγή: Ιδία επεξεργασία από https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage).</i>	<i>9</i>
<i>Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση χρήσεων του νικελίου (πηγή: Ιδία επεξεργασία από https://nickelinstitute.org/about-nickel/properties-of-nickel).</i>	<i>10</i>
<i>Εικόνα 3: Παγκόσμιοι πόροι νικελίου, αποθέματα ανά χώρα και παραγωγή (Πηγή: USGS, 2021).</i>	<i>12</i>
<i>Εικόνα 4 Παγκόσμιος χάρτης απεικόνισης χωρών παραγωγής νικελίου (Πηγή: https://www.mapsofworld.com/minerals/world-nickel-producers.html).</i>	<i>13</i>
<i>Εικόνα 5: Σχηματικές τομές λατεριτικών τομών για διαφορετικές συνθήκες (πηγή: Dalvi A., Bacon G., Osborne R., 2004).</i>	<i>16</i>

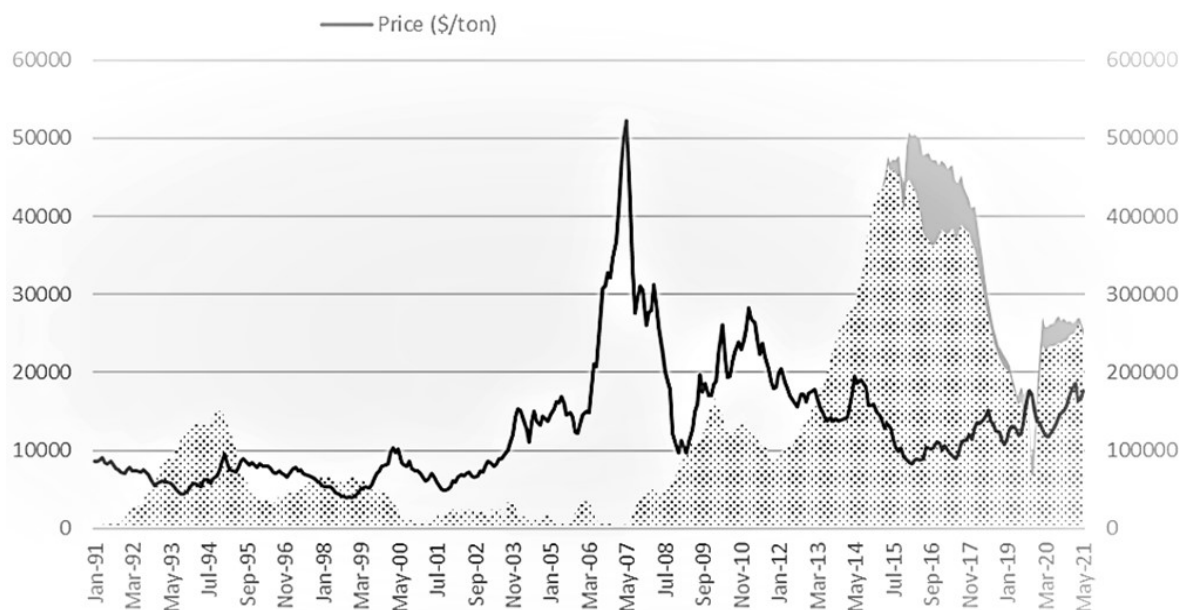
<i>Εικόνα 6: Λατεριτικές τομές και κατανομή διαφόρων τύπων νικελιούχου μεταλλοφορίας (Alcock 1988, Brand et al. 1998). α.Σεπεντινωμένος περιδοτίτης β. Σερπεντινωμένος δουνίτης γ. Μη σερπεντινωμένος δουνίτης δ. Μη σερπεντινωμένος δουνίτη.....</i>	<i>18</i>
<i>Εικόνα 7: Χάρτης απεικόνισης κοιτασμάτων Fe-Νιλατεριτών στην Ελλάδα (Μιχαηλίδης 1982).</i>	<i>19</i>
<i>Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της λειοτρίβησης εντός μύλου (πηγή: Wills and Napier-Munn, 2006).....</i>	<i>27</i>
<i>Εικόνα 9: Ζώνη κρούσης και Ζώνη τριβής στο εσωτερικό του μύλου (πηγή: Napier-Munn et al. 1996)</i>	<i>27</i>
<i>Εικόνα 10: Συνάρτηση θραύσης κάτω από ορισμένες συνθήκες φορτίου του μύλου (Πηγή: Samanli et al., 2010).</i>	<i>33</i>
<i>Εικόνα 11: Επίδραση μεγέθους σφαίρας στο ρυθμό θραύσης (Πηγή: Katubilwa and Moys , 2009)</i>	<i>37</i>
<i>Εικόνα 12: α. Μικροκυματική θέρμανση νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη (Ισχύς 700W, μάζα δειγμάτων 15g) β. Μικροκυματική θέρμανση (για 20min) συμβατικά προθερμασμένων (για 60 min) δειγμάτων (πηγή: Pickles, 2004).</i>	<i>43</i>
<i>Εικόνα 13:Ποσοστό της απορροφούμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας 10gσυναρτήσει του μεγέθους της αποδιδόμενης ισχύος και (β) ποσοστό απορροφούμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη (575W) από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας συναρτήσει της μάζας του δείγματος (πηγή: Pickles, 2009).</i>	<i>44</i>
<i>Εικόνα 14: Σιαγονωτός σπαστήρας FRITSCH pulverisette 1.....</i>	<i>50</i>
<i>Εικόνα 15: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor (Batchballmill).....</i>	<i>51</i>
<i>Εικόνα 16: Φούρνος μικροκυμάτων.....</i>	<i>51</i>
<i>Εικόνα 17: Κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S τύπου Malvern (πηγή: Πετράκης, 2004).</i>	<i>53</i>

Κεφάλαιο 1: Νικέλιο

1.1 Τιμή νικελίου

Η τιμή του νικελίου έχει δείξει σημαντική μεταβλητότητα τα τελευταία τριάντα χρόνια. Το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 1) δείχνει την ιστορική τιμή LME για το νικέλιο σε ονομαστικές τιμές από το 1991 έως το 2021. Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 υπήρξε μια κορυφή στην τιμή του νικελίου. Στο πρώτο μισό της δεκαετίας του 1990, η οικονομική κατάρρευση των πρώην χωρών του «Ανατολικού Μπλοκ» οδήγησε σε αύξηση των εξαγωγών νικελίου που οδήγησαν τις τιμές του νικελίου σε χαμηλότερες τιμές από το κόστος παραγωγής, με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής νικελίου στη «Δύση». Μέχρι το 2003 η τιμή νικελίου παρέμενε κάτω από 10.000 \$/t. Η τιμή ξεπέρασε τα 14.000 \$/t το 2005 και στη συνέχεια κλιμακώθηκε δραματικά μέχρι το 2006 πριν κορυφωθεί στα 52.179 \$/t το Μάιο του 2007. Οι τιμές του νικελίου στη συνέχεια μειώθηκαν μέχρι το τέλος του 2008, όταν η μέση τιμή μετρητών έφτασε το χαμηλό των 9.678 \$/t το Δεκέμβριο. Στις αρχές του 2009, οι τιμές του νικελίου άρχισαν να ανεβαίνουν για άλλη μια φορά και έφτασαν τα 24.103 \$/t μέχρι το τέλος του 2010. Το 2011 η τιμή συνέχισε να ανεβαίνει και έφτασε στο αποκορύφωμά της το Φεβρουάριο, με μέση τιμή 28.247 \$/t. Η τιμή στη συνέχεια μειώθηκε κάτω από 14.000 \$/t στο τέλος του 2013. Με την εφαρμογή της απαγόρευσης εξαγωγής μη επεξεργασμένων μεταλλευμάτων στην Ινδονησία τον Ιανουάριο του 2014, η τιμή του νικελίου ανέβηκε λίγο κάτω από 20.000 \$/t τον Ιούλιο του 2014, αλλά στη συνέχεια μειώθηκε σχεδόν κάθε μήνα έως τον Φεβρουάριο του 2016 σε περίπου 8.300 \$/t. Μετά από αυτό το κατώφλι, ακολούθησε ένα έτος μεταβλητότητας περίπου 10.000 \$/t και από το τέλος του 2017, οι μηνιαίες μέσες τιμές έχουν ξεπεράσει σταθερά τα 10.000 \$/t, παρουσιάζοντας ανοδική τάση και κορυφή στα 15.111 \$/t τον Ιούνιο του 2018. Μετά το 2018, οι τιμές του νικελίου ήταν περίπου σταθερές όταν σε σύγκριση με τους ετήσιους μέσους όρους, που κυμαίνονται γύρω στα 13.500 \$/t, ωστόσο οι σημαντικές αποκλίσεις από μήνα σε μήνα δεν μπορούν να αγνοηθούν. Μετά την κορύφωση στα 17.673 \$/t τον Σεπτέμβριο του 2019, οι τιμές του νικελίου υπέστησαν τεράστια πτώση στα 11.753 \$/t τον Απρίλιο του 2020, με αυτή τη μείωση να αντικατοπτρίζει τον αντίκτυπο της πανδημίας Covid-19 στη ζήτηση νικελίου. Με πολλά κατασκευαστικά έργα σε κατάσταση αναμονής, η χρήση ανοξείδωτου χάλυβα επηρεάστηκε πολύ. Η ταχεία ανάκαμψη της κινεζικής οικονομίας κατά το δεύτερο εξάμηνο του 2020 ήταν ένας σημαντικός παράγοντας πίσω από την αύξηση των τιμών του νικελίου

που έφτασε τα 18.568 \$/t τον Φεβρουάριο του 2021. (<https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage>)



Εικόνα 1: Διακυμάνσεις της διεθνούς τιμής νικελίου από τον Ιανουάριο του 1991 έως τον Μάιο του 2021(\$US/t). (πηγή: Ιδία επεξεργασία από <https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage>).

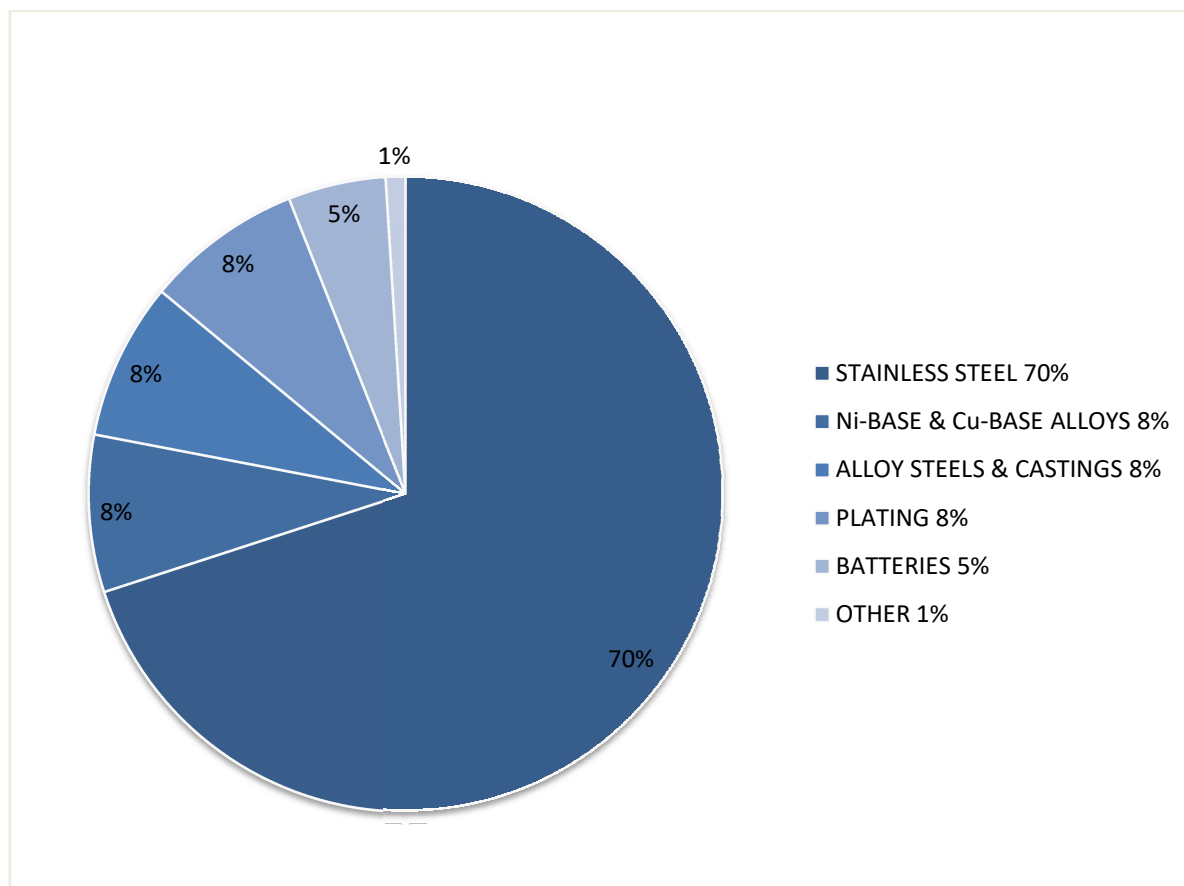
1.2 Εφαρμογές-χρήσεις νικελίου

Το νικέλιο είναι ένα φυσικό μεταλλικό στοιχείο με ασημί λευκό χρώμα και γυαλιστερή εμφάνιση. Είναι το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη γη και εμφανίζεται εκτενώς στον φλοιό και τον πυρήνα της. Το νικέλιο, μαζί με το σίδηρο, είναι επίσης ένα κοινό στοιχείο στους μετεωρίτες και μπορεί ακόμη και να βρεθεί σε μικρές ποσότητες σε φυτά, ζώα και θαλασσινό νερό. Ενώ η συγκέντρωση νικελίου στον φλοιό της γης είναι 80 ppm, ο πυρήνας της γης αποτελείται κυρίως από κράμα νικελίου-σιδήρου.

Το νικέλιο παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξεως (1455°C). Είναι ένα στοιχείο το οποίο δεν οξειδώνεται εύκολα στην ατμόσφαιρα και διαλύεται δύσκολα στα οξέα (εκτός από το νιτρικό στο οποίο διαλύεται εύκολα). Επίσης, δεν επηρεάζεται από τα αλκάλια και αναμιγνύεται εύκολα με πολλά μέταλλα, σχηματίζοντας ειδικά κράματα.

Περίπου το 70% του νικελίου που παράγεται χρησιμοποιείται για την κατασκευή ανοξειδωτού χάλυβα. Ένα άλλο 16% χρησιμοποιείται σε άλλα κράματα χάλυβα και μη σιδηρούχα - συχνά για εξαιρετικά εξειδικευμένες βιομηχανικές, αεροδιαστημικές και

στρατιωτικές εφαρμογές. Περίπου το 8% χρησιμοποιείται σε επιμετάλλωση, το 5% του νικελίου χρησιμοποιείται σε μπαταρίες για ηλεκτρονικά, και σε μπαταρίες για φορητό εξοπλισμό και υβριδικά αυτοκίνητα και περίπου το 1% χρησιμοποιείται σε χημικές ουσίες, καταλύτες, βαφές κ.ά. (<https://nickelinstitute.org/about-nickel/properties-of-nickel>).



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση χρήσεων του νικελίου (πηγή: Ιδία επεξεργασία από <https://nickelinstitute.org/about-nickel/properties-of-nickel>).

1.3 Προέλευση νικελίου

1.3.1 Ελληνική και παγκόσμια παραγωγή κατανάλωση νικελίου

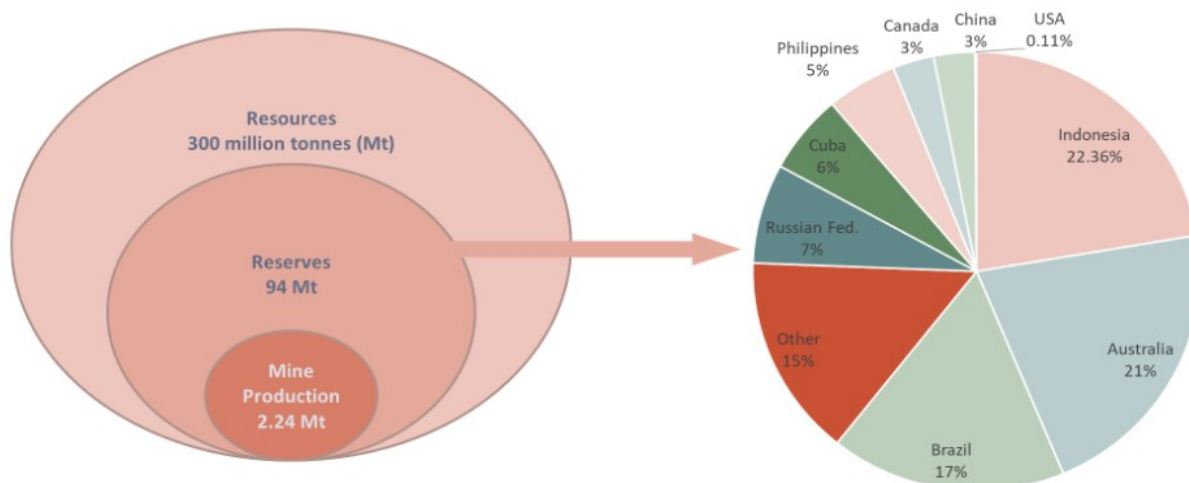
Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου είναι: η Ρωσία, ο Καναδάς, η Νέα Καληδονία, η Αυστραλία, η Ινδονησία, η Κούβα, η Κίνα, η Νότια Αφρική, η Δομινικανή Δημοκρατία, η Μποτσουάνα και η Βραζιλία. Μονάδες εμπλουτισμού νικελίου με σημαντική παραγωγή λειτουργούν επίσης, στην Νορβηγία, στη Φινλανδία, στη Γαλλία, στην Ιαπωνία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (nickelinstitute.org).

Σύμφωνα με τη Υπηρεσία Γεωλογικής Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS) και τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν το 2020 παρατηρείται ότι η Λατινική Αμερική και η Καραϊβική παρήγαγαν το 6.3% του νικελίου στον κόσμο. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας η Κίνα έγινε η κύρια παραγωγός νικελίου ισοδύναμη της Ινδονησίας και των Φιλιππινών. Από το 2017, οι παραγωγοί νικελίου στην Ινδονησία αύξησαν τη δραστηριότητα τους καλύπτοντας εν μέρει την κινεζική παραγωγή, μια τάση που έγινε ακόμη πιο σημαντική το 2018, το 2019 και το 2020 λόγω της απαγόρευσης εξαγωγής μεταλλεύματος από την Ινδονησία (με αποτέλεσμα μικρότερη τροφοδοσία για τα Κινέζικα εργοστάσια). Έτσι, η Ασία απέκτησε εξέχουσα θέση τα τελευταία δέκα χρόνια ως κύριος παραγωγός νικελίου (<https://insg.org>).

1.3.2 Πόροι και αποθέματα νικελίου

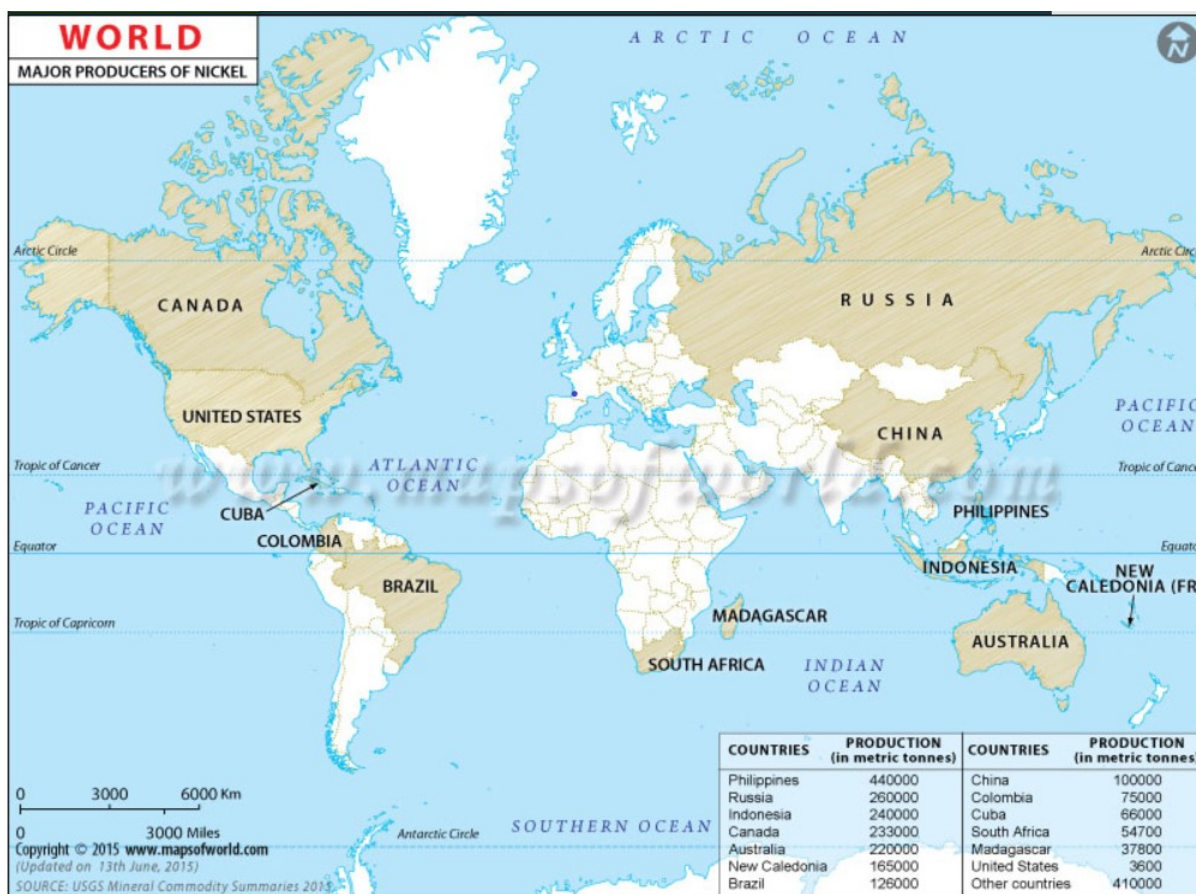
Η Υπηρεσία Γεωλογικής Έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS) εκτιμά κατά μέσο όρο ότι τα παγκόσμια αποθέματα με $\geq 0.5\%$ περιεκτικότητα σε νικέλιο ανέρχονται σε 300 εκατομμύρια τόνους (Mt) νικελίου. Με το 60% να προέρχεται από λατερίτες και το 40% από θειούχες ενώσεις, μέχρι τον Ιανουάριο του 2021. Μία σημαντική αλλά ανεξερεύνητη πηγή είναι τα κοιτάσματα νικελίου που βρίσκονται σε κονδύλους μαγγανίου στον πυθμένα των ωκεανών (USGS, 2021).

Η USGS εκτιμά ότι τα παγκόσμια αποθέματα ανέρχονται σε 94 εκατ. τόνους, με τη Λατινική Αμερική να κατέχει σχεδόν το ένα τέταρτο: η Βραζιλία με 17% (16 εκατ. Τόνους) και η Κούβα με 6% (5.5 εκατ. τόνους) έχουν τα μεγαλύτερα αποθέματα (USGS, 2021). Από τον Φεβρουάριο του 2019, η USGS ανέφερε επίσης ότι η Γουατεμάλα διέθετε 1.8 εκατ. τόνους και η Κολομβία 440 χιλιάδες τόνους (kt).



Εικόνα 3: Παγκόσμιοι πόροι νικελίου, αποθέματα ανά χώρα και παραγωγή (Πηγή: USGS, 2021).

Στην παρακάτω Εικόνα 4 απεικονίζονται τα παγκόσμια λατεριτικά και θειούχα κοιτάσματα νικελίου. Τα θειούχα κοιτάσματα εμφανίζονται στη Βόρεια Αμερική, τη Νότια Αφρική, τη Δυτική Αυστραλία αλλά και στις Σκανδιναβικές χώρες. Αποθέματα περισσότερα από 10 Mt νικελίου βρίσκονται στο Sudbury του Καναδά, Thomson, της Kambalda της Αυστραλίας, Yilgarn της Δυτικής Αυστραλίας, Jinchuan της Κίνας, και Norilsk της Ρωσίας. Όσον αφορά τα νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα, εμφανίζονται κυρίως στην Κεντρική και Νότια Αμερική, στην Ινδία, στην Αυστραλία και στη Νότια Ευρώπη. Περισσότερους από 10 Mt νικέλιο έχουν τα κοιτάσματα της Νέας Καληδονίας, το Murrin–Murrin της Δυτικής Αυστραλίας, της Κούβας και της Λοκρίδας–Εύβοιας στην Ελλάδα.



Εικόνα 4 Παγκόσμιος χάρτης απεικόνισης χωρών παραγωγής νικελίου (Πηγή: <https://www.mapsofworld.com/minerals/world-nickel-producers.html>).

Στην Ελλάδα η εξόρυξη του νικελίου και η παραγωγή κοκκοποιημένου σιδηρονικελίου (FeNi) γίνεται από τη Γ.Μ.Μ.Α.Ε. ΛΑΡΚΟ, η οποία είναι μια από τις πέντε μεγαλύτερες παραγωγούς σιδηρονικελίου στον κόσμο. Η εταιρεία εκμεταλλεύεται τα νικελιούχα κοιτάσματα που βρίσκονται στους νομούς Εύβοιας, Λοκρίδας και Καστοριάς.

Τα μεταλλεία Καστοριάς βρίσκονται κοντά στα Αλβανικά σύνορα και η εξόρυξη γίνεται επιφανειακά. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται στους 300.000 τόνους μεταλλεύματος με υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο. Στο νομό Λοκρίδας βρίσκεται το μεταλλείο του Αγίου Ιωάννη στο οποίο η εξόρυξη γίνεται με τρεις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις. Η ετήσια παραγωγή μεταλλεύματος ανέρχεται στους 700.000 τόνους με περιεκτικότητα σε νικέλιο 1.05 -1.1%. Στην περιοχή της Εύβοιας λειτουργούν πέντε μεταλλεία επιφανειακής εκμετάλλευσης. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 1.2-1.5 εκατομμύρια τόνους μεταλλεύματος, ενώ η μέση περιεκτικότητα είναι σε νικέλιο 1-1.03% (<http://www.larco.gr>).

Κεφάλαιο 2: Λατεριτικά κοιτάσματα

2.1 Γένεση λατεριτικών κοιτασμάτων

Οι λατερίτες είναι αργιλικά εδάφη που σχηματίζονται από χημική αποσάθρωση υπερβασικών, βασικών ή όξινων πετρωμάτων σε τροπικά ή υποτροπικά κλίματα. Με τον όρο λατερίτης χαρακτηρίζεται ένα κόκκινο υπόλειμμα εδάφους, τροπικών και υποτροπικών περιοχών με καλή αποστράγγιση, το οποίο συνίσταται από υδροξείδια του σιδήρου, του αργιλίου και του νικελίου και από το οποίο έχει απομακρυνθεί το πυρίτιο. Ο λατερίτης μπορεί να αποτελέσει μετάλλευμα σιδήρου, αργιλίου και νικελίου (Χρηστίδης, 2002).

Οι ορυκτολογικές φάσεις των αρχικών πετρωμάτων διαλύονται μερικώς παρουσία μετεωρικού νερού το οποίο είναι ελαφρά όξινο δηλαδή, pH περίπου 5 λόγω CO₂ και χουμικών οξέων. Τα ορυκτά είναι ευδιάλυτα σε όξινες-οξειδωτικές συνθήκες και μετασχηματίζονται σε δευτερογενείς φάσεις σταθερές στις διαβρωτικές συνθήκες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διάφορα στοιχεία να μετακινούνται προς τα κάτω, ενώ άλλα να παραμένουν στις θέσεις αποσάθρωσης. Πιο συγκεκριμένα, τα στοιχεία Fe και Al παραμένουν στην επιφάνεια σχηματίζοντας σταθερές ενώσεις οξειδίων, τα αλκάλια και οι αλκαλικές γαίες (Na, K, Mg και Ca) που είναι ευδιάλυτα στο νερό και δεν αντιδρούν με άλλα μέταλλα απομακρύνονται, ενώ το πυρίτιο διαλύεται μερικώς. Ένα σημαντικό ποσοστό του διαλυμένου πυριτίου απομακρύνεται, ενώ ένα μέρος του αντιδρά με το αργίλιο σχηματίζοντας καολινίτη. Ο διαλυτοποιημένος σίδηρος αντιδρά με ιόντα υδροξυλίου σχηματίζοντας γκαιτίτη και αιματίτη. Η γεωχημική διεργασία που περιγράφηκε ονομάζεται λατεριτίωση.

Οι παράγοντες που συνεισφέρουν στη δημιουργία των λατεριτών είναι (Χρηστίδης, 2002):

- ✓ Σταθερό τροπικό κλίμα που οδηγεί σε αποσάθρωση σε βάθος
- ✓ Μεγάλες εμφανίσεις υπερβασικών πετρωμάτων
- ✓ Κλίση ως 20° στα πρηνή
- ✓ Επίπεδη τοπογραφία που δημιουργεί σταθερή και αργή κίνηση του νερού κάτω από την επιφάνεια.
- ✓ Χρόνος και τεκτονική σταθερότητα (ρυθμός αποσάθρωσης μεγαλύτερος από αυτόν της διάβρωσης)
- ✓ Αυξομειώσεις του υδροφόρου ορίζοντα

- ✓ Βλάστηση
- ✓ Ισοζύγια μάζας

Η λατεριτίωση είναι πολύ αποτελεσματική διαδικασία φυσικού εμπλουτισμού αφού το Ni εμπλουτίζεται 10 έως 30 φορές.

2.2 Ταξινόμηση λατεριτών

Τα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε:

- Ni-λατεριτικά
- Λατεριτικούς βωξίτες
- Σιδηρολατερικά

Στα λατεριτικά εδάφη διακρίνονται 3 ζώνες, η εξέλιξη των οποίων, από την επιφάνεια προς τους βαθύτερους ορίζοντες, δίνεται από τον (Golightly , 1981) ως εξής :

Ζώνη λειμωνίτη:

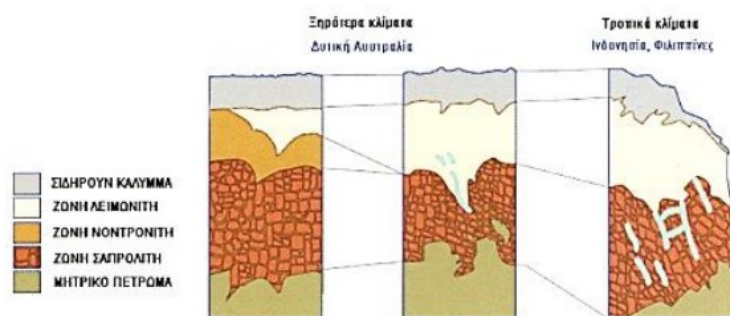
Η ζώνη αυτή αποτελεί κυρίως ένα κάλυμμα ερυθρού ή κίτρινου λειμωνίτη. Μερικές μαλακές λειμωνιτικές ζώνες είναι δυνατόν να περιέχουν υψηλό ποσοστό αιματίτη. Ο λειμωνίτης μπορεί σε όξινες συνθήκες να μετατραπεί σε σιδηροπαγές (ferricrete).

Αργιλική ζώνη

Είναι ένα ενδιάμεσο στρώμα που αποτελείται κυρίως από νοντρονίτη και χαλαζία. Η προγενέστερη δομή του μητρικού πετρώματος είναι συνήθως καλά διατηρημένη.

Ζώνη σαπρολίτη

Είναι μια ζώνη εν μέρει εξαλλοιωμένου υποβάθρου στην οποία τα περισσότερα από τα ορυκτά του μητρικού πετρώματος εξακολουθούν να υφίστανται και ο αρχικός ιστός του πετρώματος διατηρείται σε καλή κατάσταση. Αποτελείται από ένα μίγμα αναλλοίωτου μητρικού πετρώματος, σαπρολίτη, μπλοκ χαλαζία (Silcrete) και φλεβίδια γαρνιεριτών. Σε ορισμένα κοιτάσματα το ανώτερο τμήμα του σαπρολίτη μπορεί να εμφανίζει υψηλές περιεκτικότητες σιδήρου χωρίς όμως να δύναται να χαρακτηριστεί σαν λειμωνιτική ζώνη.



Εικόνα 5: Σχηματικές τομές λατεριτικών τομών για διαφορετικές συνθήκες (πηγή: Dalvi A., Bacon G., Osborne R., 2004).

Επισημαίνεται ότι οι ζώνες αυτές δεν παρατηρούνται σε όλα τα λατεριτικά κοιτάσματα. Η ύπαρξή τους εξαρτάται από την αρχική αναλογία των ορυκτών στο μητρικό πέτρωμα και τις κλιματικές συνθήκες. 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 σαπρολιτική ζώνη. Το μητρικό πέτρωμα είναι κυρίως χαρτζβουργίτης, αλλά μπορεί να είναι και κάποιος άλλος τύπος περιδοτίτη. Το Co δείχνει μια παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του Ni, εξ' αιτίας όμως της μικρότερης κινητικότητας, η μέγιστη συγκέντρωση του Co απαντάται μόνιμα πάνω από τη ζώνη με το μέγιστο του Ni (Golightly 1981).

2.3 Νικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα

Πρόκειται για υπολειμματικά κοιτάσματα λατεριτικών φλοιών αποσάθρωσης υπερβασικών πετρωμάτων με οικονομική σημασία όσον αφορά την περιεκτικότητά τους σε νικέλιο και, κατά κανόνα και κοβάλτιο. Το 85% αυτών των λατεριτικών νικελιούχων κοιτασμάτων, ηλικίας Μειοκένου-Πλειοκαίνου, αναπτύσσεται σε περιοχές με εκτεταμένα οφιολιθικά συμπλέγματα αποτελούμενα από δουνίτες, χαρτσβουργίτες και σερμπεντινίτες, ενώ το υπόλοιπο 15% αναπτύσσεται σε περιοχές Αρχαϊκών κρατόνων και Πρωτεροζωικών ζωνών πρασινοπετρωμάτων με κοματιίτες (Brand et al, 1998).

Η συντριπτική πλειοψηφία των κοιτασμάτων αυτών αναπτύσσεται επιφανειακά χωρίς να καλύπτονται από υπερκείμενα πετρώματα, με εξαίρεση μια σειρά κοιτασμάτων της

Βαλκανικής που καλύπτονται από κυμαινόμενου πάχους υπερκείμενα, που λειτούργησαν προστατευτικά για τη διατήρησή τους. Η κάλυψη των κοιτασμάτων αυτών καθιστά την εκμετάλλευσή τους, σε σύγκριση με τα επιφανειακά, οικονομικά ακριβότερη (Αποστολίκας, 2010).

2.3.1 Ορυκτολογία των Ni-λατεριτών

Οι νικελιούχοι λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης έχουν μία ευρεία ορυκτολογική σύσταση, η οποία διαφοροποιείται στους επιμέρους ορίζοντες του λατεριτικού προφίλ και εξαρτάται πάντοτε από τον τύπο του κοιτάσματος. Αυτό που διαφοροποιείται σε ένα κοιτάσμα είναι η αναλογία τους από ορίζοντα σε ορίζοντα ή από κοιτάσμα σε κοιτάσμα. Ορυκτά τα οποία μπορούν να εμφανίζονται σε όλους τους ορίζοντες είναι ο χαλαζίας, χρωμίτης, ασβολάνης (Mn-οξειδία) και ο δευτερογενώς σχηματισθείς ασβεστίτης (Αποστολίκας, 2010).

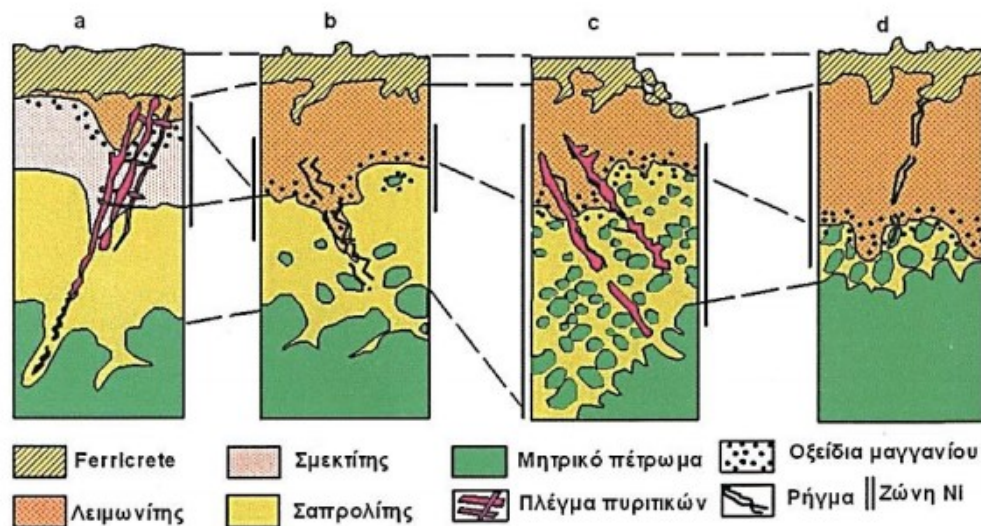
2.3.2 Ταξινόμηση νικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων

Τα λατεριτικά νικελιούχα κοιτάσματα σύμφωνα με τους Brand et. al (1998) και Gleeson et al.(2003), ταξινομούνται σε τρεις κυρίως τύπους:

Ένυδρα πυριτικά: σε αυτά τα κοιτάσματα επικρατεί η ζώνη του σαπρολίτη και το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με ένυδρα Ni-Mgούχα πυριτικά ορυκτά, τα λεγόμενα και «γαρνιεριτικά ορυκτά». Τα κοιτάσματα αυτά σχηματίστηκαν σε υγρές περιοχές τροπικών δασών με υψηλές ετήσιες θερμοκρασίες και βροχοπτώσεις. Αναπτύσσονται επί χαρτζβουργιτών, ενώ στη δυτική Αυστραλία μόνο επί σερπεντινικών.

Αργίλο-πυριτικά: σε αυτού του τύπου τα κοιτάσματα είναι έντονη η παρουσία της αργιλικής ζώνης και το νικέλιο συνδέεται με αργιλικά ορυκτά της ομάδας του σμεκίτη. Ο σχηματισμός τους συνδέεται με υγρό κλίμα σαβάνας με φτωχή αποστράγγιση και προέρχονται κυρίως από περιδοτίτες.

Κοιτάσματα οξειδίων, που είναι επίσης γνωστά ως λειμωνιτικά. Τα κοιτάσματα αυτά αναπτύχθηκαν κυρίως επί των δουνιτών και επικρατεί η λειμωνιτική ζώνη στην οποία το νικέλιο είναι συνδεδεμένο με υδροξείδια του σιδήρου.



Εικόνα 6: Λατεριτικές τομές και κατανομή διαφόρων τύπων νικελιούχου μεταλλοφορίας (Alcock 1988, Brand et al. 1998). α. Σεπεντινωμένος περιδοτίτης β. Σεπεντινωμένος δουνίτης γ. Μη σεπεντινωμένος δουνίτης δ. Μη σεπεντινωμένος δουνίτης.

2.4 Σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα

2.4.1 Ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα

Οι κλιματικές συνθήκες για το σχηματισμό λατεριτικών κοιτασμάτων υπήρξαν σε δύο περιόδους, η πρώτη είναι προ-Κενομάνια με την οποία συνδέεται η πλειονοψηφία των κοιτασμάτων και η δεύτερη κατά το Ηώκαινο με την οποία συνδέονται οι λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης της Μεσοελληνικής αύλακας (Αποστολίκας, 2010).

Στην Ελλάδα έχουν παρατηρηθεί 110 εμφανίσεις σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων (Αλεβίζος, 1997).



Εικόνα 7: Χάρτης απεικόνισης κοιτασμάτων Fe-Νίλατεριτών στην Ελλάδα (Μιχαηλίδης 1982).

Ως κοινό χαρακτηριστικό είναι η παρουσία νικελίου, σιδήρου, χρωμίου και κοβαλτίου. Η συγκέντρωση των στοιχείων αυτών οφείλεται στη λατεριτική αποσάθρωση οφειολιθικών πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα σε νικέλιο είναι σχετικά χαμηλή και κυμαίνεται γύρω στο 1%. Η περιεκτικότητα σε οξείδια σιδήρου κυμαίνεται μεταξύ 20 και 79% . Τα υπόλοιπα συστατικά είναι κυρίως οξείδια του Al, Si, Mn, Cr (Μιχαηλίδης 1982).

Οι συγκεντρώσεις νικελιούχων μεταλλευμάτων παρατηρούνται στην υποπελαγονική ζώνη όπου βρίσκονται τα κοιτάσματα Λοκρίδας και στην Πελαγονική ζώνη όπου είναι τα κοιτάσματα Εύβοιας. Ακόμη, έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις στη Σκύρο, Μυτιλήνη και νομό Ημαθίας, αλλά είναι άγνωστο το οικονομικό τους ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα, υπάρχει εκμετάλλευση των κοιτασμάτων της Εύβοιας, της Ιεροπηγής Καστοριάς και του Αγίου Ιωάννη Βοιωτίας, ενώ εξετάζονται κοιτάσματα που έχουν εντοπιστεί στην περιοχή της Έδεσσας, των Γρεβενών, του Βερμίου, της Αττικής και της Κοζάνης (Αλεβίζος, 1997).

Κοιτάσματα Λοκρίδας- Εύβοιας

Τα κοιτάσματα Fe-Ni μεταλλευμάτων στην περιοχή της Λοκρίδας είναι αλλόχθονα κοιτάσματα καρστικού τύπου, δηλ. δημιουργήθηκαν από μεταφορά και επαναπόθεση υλικού λατεριτικής προέλευσης, πάνω σε καρστικοποιημένους ασβεστόλιθους ή βρίσκονται επί των μητρικών τους πετρωμάτων (ψευδοαυτόχθονα). Πρόκειται για τα μεταλλεία της Κωπαΐδας, της Τσούκκας και το μεταλλείο Νησί.

Τα κοιτάσματα αυτά αποτελούνται από αιματίτη λειμωνίτη, χλωρίτη, χαλαζία, χρωμίτη και μαγνητίτη και ίχνη μαλαχίτη και μαρκασίτη. Ως βασικό συστατικό είναι ο αιματίτης που συναντάται με τη μορφή πρισόλιθου ή με τη μορφή συνδετικής ύλης. Επίσης, βασικό συστατικό θεωρείται στα κοιτάσματα Εύβοιας και Πάρνηθας ο χαλαζίας, ο οποίος παρεμβάλλεται υπό μορφή φακών, κονδύλων ή τεμαχών μικροσκοπικού έως μακροσκοπικού μεγέθους. Κύριος φορέας του νικελίου είναι ο Ni-χλωρίτης (νιμμίτης) ο οποίος συμμετέχει στην συνδετική κυρίως ύλη του μεταλλεύματος με περιεχόμενο νικέλιο 5%(Αλμπαντάκης 1974).

Κοιτάσματα Καστοριάς

Στην Καστοριά πρόκειται για αυτόχθονα κοιτάσματα, στην περιοχή Ιεροπηγής, με υψηλή περιεκτικότητα μαγνησίου και πυριτίου(Zevgolís et al. 2010). Η περιεκτικότητα του NiO κυμαίνεται μεταξύ 0.6-1.38% και παρατηρείται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του Ni από την οροφή προς τα κατώτερα στρώματα. Εμφανίζεται ως ένα ασυνεχές ιζηματογενές στρώμα, τοποθετημένο πάνω σε σερπεντινιωμένο οφιόλιθο. Καλύπτεται από Τεταρτογενείς μολασσικές αποθέσεις της Μεσοελληνικής Αύλακας και εμφανίζεται με δύο τύπους υφής, ο πρισολιθικός και ο συμπαγής (Σκαρπέλης 2006). Τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν κυρίως σιδηροξείδια, υδροξείδια, χαλαζία, σερπεντίνη, σμεκίτη, χρωμίτη, ασβεστίτη, τάλκη, αιματίτη και χλωρίτη. Το βασικότερο σιδηρούχο ορυκτό στο συνδετικό υλικό και στους πρισόλιθους του κοιτάσματος είναι ο γκαιτίτης (Σκαρπέλης 2006).

Κοιτάσματα Έδεσσας

Τα κοιτάσματα στην περιοχή της Έδεσσας είναι <<ψευδοαυτόχθονα>> κοιτάσματα τα οποία έχουν προκύψει από μεταφορά. Έχουν υποστεί δυναμομεταμόρφωση και ανάπτυξη πορφυροβλαστών μαγνητίτη με πυρήνα χρωμίτη. Διάκριση σε μαγνητικό και αιματιτικό τύπο

μεταλλεύματος. Έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Cr_2O_3 στο μαγνητικό τύπο μεταλλεύματος. Η περιεκτικότητα τους σε NiO είναι 0.5-2% (Μιχαηλίδης 1982).

Περιέχουν μαγνητίτη και χρωμίτη, αιματίτη και μιλλερίτη με χαρακτηριστικούς ιστούς ανακρυστάλλωσης λόγω μεταμόρφωσης. Ο μαγνητίτης έχει υψηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο (0.20-3.87 NiO). Τα κυριότερα πυριτικά ορυκτά του νικελίου είναι ο στιλπνομέλας (0.47-6.70% NiO), ο χλωρίτης (1.63-6.15% NiO), ο τάλκης (1.86-6.38% NiO) και ο ρειβακίτης (0.39-2.34% NiO)(Μιχαηλίδης 1982).

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι εμπλουτισμού

3.1 Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων

Τα πολύτιμα μέταλλα και τα χρήσιμα ορυκτά, όπως εξορύσσονται από τη γη, σπάνια έχουν τη μορφή και το βαθμό καθαρότητας που απαιτείται για την τελική χρήση τους. Συνήθως, βρίσκονται φυσικώς ή χημικώς συνδεδεμένα με άλλα ορυκτά ή στοιχεία, άχρηστα υπό τη στενή οικονομική έννοια.

Το σύνολο των διαδικασιών που πρέπει να υποστεί ένα μέταλλευμα για να διαχωριστεί το χρήσιμο από ορυκτό από τα συνυπάρχοντα στείρα υλικά, ονομάζεται εμπλουτισμός του μεταλλεύματος (Σταμπολιάδης 2008).

3.2 Σημασία εμπλουτισμού στην παραγωγή νικελίου στην Ελλάδα

Η εκμετάλλευση των λατεριτικών κοιτασμάτων στην χώρα μας γίνεται από την εταιρεία ΛΑΡΚΟ. Οι μεταλλουργικές εγκαταστάσεις βρίσκονται στη Λάρυμνα. Στο Μεταλλουργικό Εργοστάσιο γίνεται πυρομεταλλουργική επεξεργασία των Ελληνικών σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων (λατεριτών) με στόχο την παραγωγή σιδηρονικελίου (FeNi), περιεκτικότητας 18-24% σε νικέλιο που αποτελεί πρώτη ύλη για τις βιομηχανίες παραγωγής ανοξείδωτων χαλύβων στον Ευρωπαϊκό χώρο. Η συνολική ετήσια ποσότητα μεταλλεύματος που επεξεργάζεται το Εργοστάσιο της Λάρυμνας ανέρχεται στους 2.500.000 τόνους περίπου. Η ετήσια παραγωγή σε Νικέλιο (Ni) ανέρχεται σε 18.000 – 20.000 τόνους και καλύπτει το 6% περίπου της ζήτησης της Ευρωπαϊκής Αγοράς. (http://www.larco.gr/el.smelting_plant.php)

Η επεξεργασία του μεταλλεύματος πραγματοποιείται σε 4 κύριες φάσεις:

- ✓ 1η Φάση. Διακίνηση Α' Υλών και Ανάμιξη για προετοιμασία του Μεταλλουργικού Μίγματος (M.M.)

Το λειοτριβημένο μέταλλευμα -25 mm και τα στερεά καύσιμα που απαιτούνται, δηλαδή ο γαιάνθρακας και οι λιγνίτες, παραλαμβάνονται και αποθηκεύονται στις πλατείες πρώτων υλών. Από εκεί διακινούνται προς τη δεύτερη φάση επεξεργασίας εντός των Περιστροφικών

Καμίνων. Το μέταλλευμα προέρχεται από τα Μεταλλεία Καστοριάς, Αγίου Ιωάννη και Ευβοίας.

- ✓ 2η Φάση. Προθέρμανση και Προαναγωγή του Μεταλλεύματος σε Περιστροφικές Καμίνους (Π/Κ)

Εντός των Π/Κ σε θερμοκρασίες της τάξης των 400⁰C στην είσοδο του μίγματος και 750-800⁰C στην έξοδο, κατά τη διέλευση του μεταλλουργικού μίγματος, σε αντιρροή με τον αέρα - αέρια καύσης λαμβάνουν χώρα αναγωγικές αντιδράσεις και επιτυγχάνεται η ξήρανση και προαναγωγή των οξειδίων του νικελίου και του σιδήρου.

- ✓ 3η Φάση. Αναγωγική τήξη σε Ηλεκτρικές Καμίνους (Η/Κ)

Το προϊόν των περιστροφικών καμίνων, ΠΕΚ, τροφοδοτείται εντός πέντε Ηλεκτροκαμίνων εμβαπτισμένου τόξου. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται, με τη βοήθεια της ηλεκτρικής ενέργειας, για την τήξη και τον διαχωρισμό των συστατικών του ΠΕΚ είναι της τάξης των 1600⁰C. Ταυτόχρονα με την τήξη προωθείται και η αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου και του νικελίου προς μεταλλικό νικέλιο και σίδηρο. Έτσι διαμορφώνονται δύο φάσεις, μια μεταλλική, γνωστή ως σιδηρονικέλιο, όπου συγκεντρώνεται το νικέλιο και μέρος του σιδήρου και μια φάση σκουριάς με κύρια συστατικά οξείδια του σιδήρου, ασβεστίου και πυριτίου.

Η φάση του σιδηρονικελίου που είναι το προϊόν των Η/Κ παραλαμβάνεται με την περιοδική διάνοιξη της οπής απομετάλλωσης με χρήση οξυγόνου και προωθείται με κατάλληλους κάδους των 50 τόνων στην επόμενη βαθμίδα της τελικής επεξεργασίας.

- ✓ 4η Φάση. Εμπλουτισμός - Εξευγενισμός σε Μεταλλάκτες (Μ/Τ) OBM

Το προϊόν των Η/Κ (FeNi) τροφοδοτείται σε μεταλλάκτες τύπου OBM, όπου με εμφύσηση οξυγόνου και προπανίου από τον πυθμένα οξειδώνεται μία ποσότητα σιδήρου και επιτυγχάνεται έτσι ο εμπλουτισμός του σιδηρονικελίου στην επιθυμητή τελική περιεκτικότητα σε Ni (συνήθως 18 - 23% Ni) (http://www.larco.gr/el.smelting_plant.php).

3.3 Μεταλλουργικές μέθοδοι εξαγωγής νικελίου από λατερίτες

Αν και το 80% περίπου των παγκόσμιων αποθεμάτων νικελίου βρίσκεται στα οξειδωμένα

μεταλλεύματα του, περίπου το 80% της παραγωγής του μετάλλου προέρχεται από τα θειούχα μεταλλεύματα (Κομνίτσας, 2012).

Οι λόγοι που συντελούν σε αυτό είναι ότι τα οξειδωμένα μεταλλεύματα είναι πτωχά σε νικέλιο και δεν εμπλουτίζονται εύκολα, ενώ σε μερικές περιπτώσεις η πυρομεταλλουργική επεξεργασία απαιτεί υψηλό κόστος επένδυσης και σημαντική κατανάλωση ενέργειας.

Το κόστος επένδυσης πολλαπλασιάζεται, κυρίως λόγω πληθωριστικών πιέσεων. Όσον αφορά στην κατανάλωση ενέργειας, υπολογίζεται ότι αύξηση της τιμής του πετρελαίου κατά 1 \$/βαρέλι, επιβαρύνει το κόστος παραγωγής νικελίου από καλής ποιότητας λατερίτες κατά 0.15-0.20 \$/kg. Εκτός αυτών, σημαντικό μειονέκτημα είναι και η έλλειψη μιας ευρέως χρησιμοποιημένης μεθόδου για την επεξεργασία των λατεριτών εξαιτίας της ποικιλίας που χαρακτηρίζει την σύστασή τους.

Αντίθετα, η επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων χρησιμοποιεί φθηνές σχετικά μεθόδους εμπλουτισμού και χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και δυνατότητα ανάκτησης παραπροϊόντων.

Με την ανακάλυψη τεράστιων λατεριτικών κοιτασμάτων με φθινό κόστος εξόρυξης σε χώρες όπως η Αυστραλία, η Ν. Καληδονία, η Ινδονησία, η Βραζιλία και η Κούβα, σε συνδυασμό με τις αυστηρές περιβαλλοντικές προδιαγραφές, τις οποίες σε αρκετές περιπτώσεις δεν πληροί η επεξεργασία θειούχων μεταλλευμάτων, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εξαγωγή νικελίου από οξειδωμένα μεταλλεύματα θα αυξηθεί σε σημαντικό βαθμό τα επόμενα χρόνια.

Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την εξαγωγή του νικελίου από οξειδωμένα (λατεριτικά) κοιτάσματα διακρίνονται σε πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές. Περίπου το 75% του παραγόμενου νικελίου από οξειδωμένα μεταλλεύματα παράγεται με πυρομεταλλουργικές μεθόδους.

Τα κυριότερα κριτήρια για την επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας είναι η χημική σύσταση του μεταλλεύματος, ο λόγος Ni:Mg για την επιλογή υδρομεταλλουργικής μεθόδου και οι λόγοι Mg:SiO₂ και Mg:Fe για την επιλογή πυρομεταλλουργικής μεθόδου.

Το τελικό προϊόν της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας είναι σιδηρονικέλιο (FeNi) και παράγεται με αναγωγική τήξη σε ηλεκτρική κάμινο. Η συνολική ανάκτηση του νικελίου σπάνια υπερβαίνει το 90%, ενώ η κατανάλωση ενέργειας είναι συνήθως αρκετά υψηλή. Έτσι, σήμερα αρκετές από τις μεθόδους αυτές τείνουν να γίνουν αντισυμβατικές, κυρίως όταν επεξεργάζονται μεταλλεύματα με χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο.

Κεφάλαιο 4: Κατάτμηση υλικού

Κατάτμηση καλείται γενικά η εργασία η οποία διενεργείται για την ελάττωση του μεγέθους των τεμαχιδίων των πετρωμάτων και βιομηχανικών ορυκτών. Ο όρος κατάτμηση περιλαμβάνει όλες τις μεθόδους ελάττωσης του μεγέθους υλικών ανεξαρτήτου αρχικής και τελικής διάστασης των τεμαχιδίων (Πετράκης, 2004).

Η ελάττωση του μεγέθους δεν γίνεται συνήθως σε ένα στάδιο, αλλά σε περισσότερα. Τα στάδια της κατάτμησης από το αρχικό μέγεθος μέχρι περίπου 10 mm έως 2 mm τα ονομάζουμε θραύση, ενώ για τα πιο λεπτόκοκκα προϊόντα η διαδικασία ονομάζεται λειοτρίβηση ή άλεση. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα συνήθη στάδια της κατάτμησης, που αναφέρονται στο βιβλίο των Α. Φραγκίσκου και Σ. Κατράκη.

Πίνακας 1: Στάδια κατάτμησης

Στάδια	Φάσεις	Μέγεθος τεμαχιδίων (mm)	
		Τροφοδοσία	Προϊόν
Θραύση	A. Πρωτογενής	1200-200	300-60
	B. Δευτερογενής	250-90	80-25
		100-30	30-8
	Γ. Τριτογενής	35-5	10-2
Λειοτρίβηση	A. Χονδρομερής	25-2	1-0.5
	B. Λεπτομερής	10-2	0.5-0.074
	Γ. Άλεση	10-2	-0.074 ή -0.040

4.1 Μηχανές κατάτμησης

4.1.1 Θραύση

Οι μηχανές θραύσης χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος της τροφοδοσίας που μπορούν να θραύσουν. Οι διάφοροι τύποι μηχανών θραύσης διαφέρουν ως προς τη δομή και λειτουργία τους και αναφέρονται παρακάτω:

- Σιαγονωτοί σπαστήρες
- Γυροσκοπικοί σπαστήρες
- Κωνικοί σπαστήρες
- Σπαστήρες γυροσκοπικού δίσκου
- Σφυρόμυλοι

- Κρουστικοί σπαστήρες
- Κυλινδρόμυλοι
- Φυγοκεντρικοί σπαστήρες

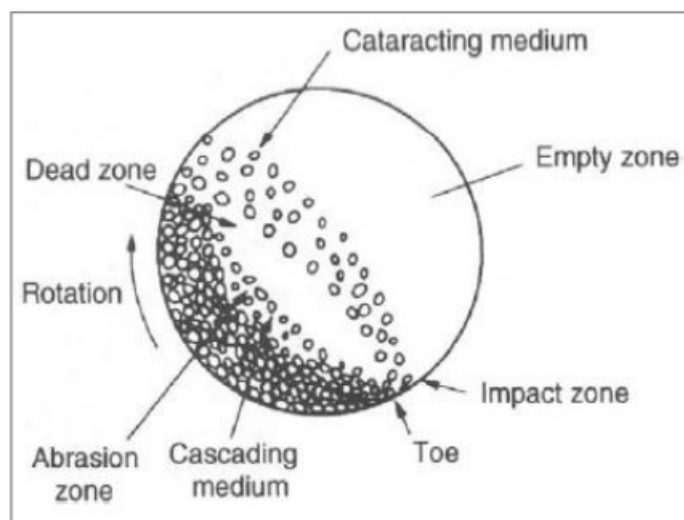
Οι σιαγονωτοί σπαστήρες είναι από τις απλούστερες ίσως μηχανές θραύσης. Αποτελούνται από μια ακίνητη επιφάνεια, σχεδόν κατακόρυφη, απέναντι στην οποία βρίσκεται μια δεύτερη κινητή επιφάνεια υπό γωνία. Η κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβει τα σώματα που ευρίσκονται μεταξύ των δύο επιφανειών, οι οποίες ενεργούν σαν είδος σιαγόνων. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων καθορίζει το μέγεθος των τεμαχίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος που δεν είναι σταθερό. Οι σιαγονωτοί σπαστήρες χρησιμοποιούνται στην πρωτογενή και δευτερογενή θραύση (Σταμπολιάδης, 2008).

4.1.2 Λειοτρίβηση

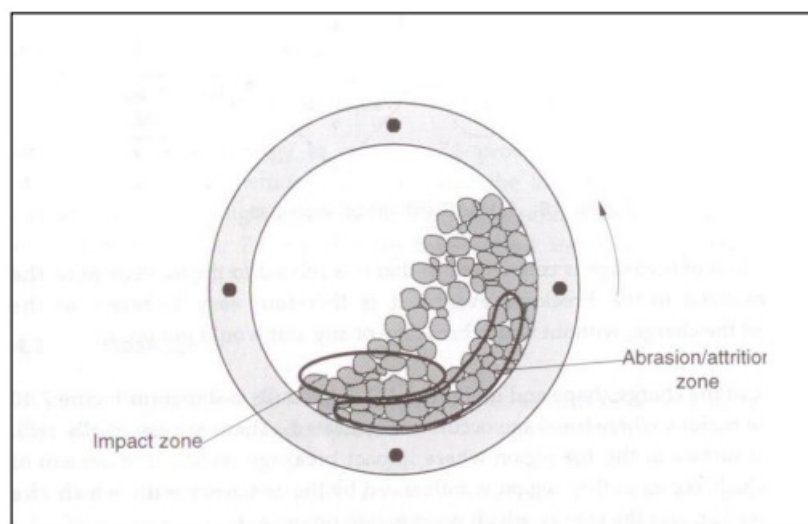
Οι μηχανές λειοτρίβησης χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος της τροφοδοσίας που μπορούν να δεχθούν και ανάλογα με τα μέσα λειοτρίβησης που χρησιμοποιούν, που μπορεί να είναι μεταλλικές σφαίρες ή μεταλλικές ράβδοι, ενώ υπάρχουν και μηχανές στις οποίες τα μέσα λειοτρίβησης είναι μεγαλύτερα τεμάχια του ίδιου του υλικού που λειοτριβείται. Οι μηχανές διαφέρουν ως προς τη δομή και τη λειτουργία τους. Επίσης, ανάλογα με το υλικό η λειοτρίβηση μπορεί να γίνεται είτε, με υγρή είτε, με ξηρή τροφοδοσία.

Οι κυριότερες μηχανές λειοτρίβησης είναι οι ραβδόμυλοι και οι σφαιρόμυλοι, οι οποίοι στηρίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Λειοτριβούν το μετάλλευμα μέσω της πτώσεως και της κυλίσεως των μέσων λειοτρίβησης που περιέχουν. Αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα δύο του άκρα και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του. Μέσα στο κέλυφος, υπάρχει ένα μόνιμο φορτίο από μεταλλικές σφαίρες ή ράβδους ή κροκάλες. Με την κίνηση του κελύφους οι μεταλλικές σφαίρες ή τα άλλα μέσα λειοτρίβησης ανυψώνονται μέχρι που πολλές από αυτές αρχίζουν να κυλίνουν πάνω στις άλλες. Άλλες πάλι, ανυψώνονται περισσότερο μέχρι ενός σημείου από το οποίο πέφτουν ελεύθερα προς τα κάτω και κατακρημνίζονται ακολουθώντας παραβολική τροχιά. Η πτώση και το κατρακύλισμα των σφαιρών λειοτριβεί το μετάλλευμα που συνυπάρχει με αυτές μέσα στον μύλο (Σταμπολιάδης, 2008).

Η αποτελεσματικότητα της λειοτρίβησης εξαρτάται από τη συμπεριφορά των μέσων λειοτρίβησης μέσα στον μύλο. Χρήσιμα συμπεράσματα μπορούν να βγουν από την καλύτερη κατανόηση αυτής της συμπεριφοράς. Επειδή είναι δύσκολη η παρακολούθηση των μέσων λειοτρίβησης ξεχωριστά, λόγω της τυχαίας κίνησής τους, δημιουργούνται 3 ζώνες λειοτρίβησης που βασίζονται στους μηχανισμούς της λειοτρίβησης (Katubilwa F.M., 2009). Οι ζώνες αυτές είναι η ζώνη της κρούσης (impact zone), η ζώνη της τριβής (abrasion zone) και η ζώνη όπου οι σφαίρες βρίσκονται σε ελεύθερη πτώση (empty zone) και δεν έρχονται σε επαφή με τα τεμάχια ώστε να προκληθεί λειοτρίβηση (Σταμπολιάδης, 2008).



Εικόνα 8: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας της λειοτρίβησης εντός μύλου (πηγή: Wills and Napier-Munn, 2006)



Εικόνα 9: Ζώνη κρούσης και Ζώνη τριβής στο εσωτερικό του μύλου (πηγή: Napier-Munn et al. 1996)

Οι δυνάμεις που ασκούνται στα τεμάχια κατά τη λειοτριβήση είναι οι δυνάμεις της τριβής που δημιουργούνται με την κύλιση των σφαιρών μεταξύ τους και της κρούσης που δημιουργούνται από την ελεύθερη πτώση των σφαιρών. Οι Austin et al.(1984) υποστηρίζουν ότι για τη μείωση του μεγέθους των μεγαλύτερων τεμαχίων ευθύνεται η δύναμη της κρούσης, ενώ για τη μείωση του μεγέθους των λεπτότερων τεμαχίων ευθύνεται η τριβή. Μεταξύ αυτών των ορίων, στη λειοτριβήση γίνεται εφαρμογή του συνδυασμού των δυνάμεων της κρούσης και της τριβής (Katubilwa, 2009).

4.1.2.1 Παράμετροι λειοτριβήσης

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

Δύο σημαντικές παράμετροι οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στη διαδικασία της λειοτριβήσης σε μύλους είναι οι συντελεστές πλήρωσης του μύλου J και f_c . Ο συντελεστής πλήρωσης J ορίζεται ως ο λόγος του όγκου πλήρωσης των σφαιρών προς τον διαθέσιμο όγκο του μύλου και ο συντελεστής f_c ως ο λόγος του όγκου πλήρωσης του υλικού προς τον διαθέσιμο όγκο του μύλου.

$$J = \frac{\text{Όγκος σφαιρών}}{\text{όγκος μύλου}} * \frac{1}{1-\varphi} (\%) \quad (1)$$

$$f_c = \frac{\text{όγκος υλικού}}{\text{όγκος μύλου}} * \frac{1}{1-\varphi} \quad (2)$$

Όπου,

φ είναι το πορώδες του υλικού και των σφαιρών το οποίο θεωρείται ίσο με 0.4 ή 40% (Austin et al., 1984).

Από τις δύο παραπάνω σχέσεις προκύπτει ο συντελεστής πλήρωσης των κενών των σφαιρών U με υλικό υπολογίζεται,

$$U = \frac{f_c}{\varphi * J} \quad (3)$$

4.2 Κινητικά μοντέλα

4.2.1 Κινητικό μοντέλο – Μοντέλο ισοζυγίου πληθυσμού

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, σημαντική έρευνα έχει γίνει για τη βελτιστοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας σε μύλους λειοτριβήσης, χρησιμοποιώντας ένα κινητικό μοντέλο που βασίζεται σε εκτιμήσεις ισορροπίας του πληθυσμού των τεμαχίων. (Πετράκης, 2017). Το μοντέλο ισοζυγίου πληθυσμού (Population Balance Model – PBM) βασίζεται σε δύο συναρτήσεις,

- (i) τη συνάρτηση επιλογής (selection function) ή ρυθμό θραύσης (breakage rate) και
- (ii) τη συνάρτηση θραύσης - breakage function (Herbst and Fuerstenau, 1980; Austin et al., 1984).

Αυτές οι συναρτήσεις προσδιορίζουν τη θεμελιώδη εξίσωση ισορροπίας μεγέθους – μάζας, σε πλήρους ανάμιξης λειοτριβήσεις σε παρτίδες (batch grinding). Πολλοί ερευνητές έχουν επισημάνει τα πλεονεκτήματα της εξίσωσης αυτής (Ipek and Göktepe, 2011), ενώ η επέκτασή της από τα εργαστηριακά δεδομένα σε μύλους μεγαλύτερης κλίμακας, έχει επίσης εξεταστεί σε μια σειρά ερευνητικών εργασιών (Deniz, 2013). Θεωρούμε ένα υλικό μάζας M σε ένα μύλο λειοτριβήσης το οποίο το χωρίζουμε σε $N+1$ τάξεις μεγέθους, ξεκινώντας από την 1 και καταλήγοντας στη $N+1$. Κάθε τάξη μεγέθους i αποτελείται από ένα ανώτερο μέγεθος x_i και ένα κατώτερο μέγεθος x_{i+1} και χαρακτηρίζεται από το δείκτη του ανώτερου μεγέθους του. Εάν μετά από χρόνο t λειοτριβήσης η τάξη μεγέθους i έχει μάζα $m_i(t)$, τότε η θεμελιώδης εξίσωση ισορροπίας μεγέθους – μάζας εκφράζεται με την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{d[m_i(t)M]}{dt} = -S_i m_i(t)M + \sum_{j=1}^{i-1} b_{i,j} S_j m_j(t)M \quad (4)$$

Όπου,

S_i : είναι ο ρυθμός θραύσης των τεμαχίων της τάξης μεγέθους,

i και $b_{i,j}$: είναι το κλάσμα μάζας των τεμαχίων αρχικού μεγέθους,

j : τα οποία παρέμειναν στην τάξη μεγέθους i , μετά τη θραύση.

Έτσι, $b_{2,1}$ είναι το κλάσμα μάζας το οποίο προέρχεται από τη θραύση μεγέθους 1 και το οποίο παρέμεινε στο μέγεθος 2 κλπ. Η παραπάνω σχέση ορίζει ότι, ο ρυθμός παραγωγής της τάξης μεγέθους i είναι ίσος με το άθροισμα του ρυθμού εμφάνισης της τάξης μεγέθους i που παράχθηκε από τη θραύση της μεγαλύτερης τάξης μεγέθους j , μείον τον ρυθμό εξαφάνισης της τάξης μεγέθους i σε μικρότερες τάξεις μεγέθους (Πετράκης, 2017).

Ένα σύνολο $N+1$ διαφορικών εξισώσεων, για όλες τις τάξεις μεγέθους που έχουν επιλεχθεί, περιγράφει τη συνολική διαδικασία της λειοτριβήσης, η αναλυτική επίλυση της οποίας έχει αναπτυχθεί από τον και αργότερα μέσω της προσέγγισης (Πετράκης, 2017).

4.2.2 Ρυθμός θραύσης (breakage rate)

Ένας μύλος λειοτριβήσης μπορεί να θεωρηθεί ως ένας αντιδραστήρας όπου τα αντιδρώντα είναι κόκκοι ορισμένου μεγέθους και τα προϊόντα κόκκοι μικρότερου μεγέθους. Έτσι, αν γνωρίζουμε το ρυθμό θραύσης που παράγει το μέγεθος αυτό όταν θραύεται, μπορούμε να υπολογίσουμε την κοκκομετρική κατανομή που θα υπάρχει στο μύλο σε κάθε χρονική στιγμή. Ως μέγεθος εννοούμε ένα στενό κλάσμα κόκκων που προκύπτει με κοσκίνιση και περιέχεται μεταξύ δυο συνεχόμενων κοσκίνων. Το κλάσμα αυτό των κόκκων το ονομάζουμε τάξη μεγέθους i και περιέχει κόκκους διαμέτρου μεταξύ του ανοίγματος οπών x_i του επάνω κόσκινου και του ανοίγματος οπών x_{i+1} του αμέσως κάτω απ' αυτό κόσκινου. Εάν εισάγουμε υλικό τάξης μεγέθους $i = 1$ μέσα στο μύλο και λειοτριβήσουμε το υλικό για χρονικό διάστημα t , τότε είναι δυνατόν να υπολογίσουμε το ρυθμό θραύσης της τάξης μεγέθους αυτής. Αν M είναι η μάζα του υλικού στο μύλο και $m_1(t)$ είναι το κλάσμα των κόκκων της τάξης μεγέθους $i = 1$ μετά από χρόνο t , έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους 1 είναι ανάλογος της ποσότητας $m_1(t)$ που έχει το μέγεθος αυτό. Αυτό, μας το δείχνει η ακόλουθη σχέση, (Austin and Luckie, 1972, Klimpel, 1997, Deniz, 2013)

$$\frac{d[m_i(t)M]}{dt} = -S_i m_i(t)M \quad (5)$$

Εφόσον, η μάζα του υλικού M μέσα στο μύλο είναι σταθερή τότε η παραπάνω σχέση παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{d[m_i(t)M]}{dt} = -S_i m_i(t) \quad (6)$$

όπου,

m_i : το κλάσμα μάζας του υλικού του μεγέθους i μετά τη λειοτριβήση σε χρόνο t ,

S_i : ρυθμός θραύσης σε min^{-1} και

i : ακέραιος αριθμός.

Επίσης, αν το S_i είναι ανεξάρτητο του χρόνου, με ολοκλήρωση της προηγούμενης σχέσης προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{m_i(t)}{m_i(0)} = \exp(-S_i * t) \quad (7)$$

Τέλος, λογαριθμίζοντας την πάνω σχέση προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\text{Log} \frac{m_i(t)}{m_i(0)} = \frac{-S_i t}{2.3} \quad (8)$$

Η σχέση αυτή δείχνει ότι σε ημιλογαριθμικό διάγραμμα του βάρους που έχει παραμείνει στην τάξη μεγέθους i σε συνάρτηση με το χρόνο λειοτριβήσης, η κλίση της ευθείας είναι ο ρυθμός θραύσης (S_i) της τάξης μεγέθους i .

4.2.3 Συνάρτηση Θραύσης (Breakage function)

Χρησιμοποιείται για την περιγραφή της κατανομής του μεγέθους των τεμαχιδίων που παράγονται μετά τη θραύση του υπό εξέταση αρχικού υλικού. Είναι πλέον κατανοητό, ότι η σχετική κατανομή της κάθε τάξης μεγέθους μετά από θραύση δίνει μια πλήρη περιγραφή του προϊόντος. Μια τέτοια κατανομή είναι στην πραγματικότητα η συνάρτηση θραύσης. Συμβολικά, η πρωταρχική κατανομή συνάρτησης θραύσης μιας τάξης μεγέθους j που

θραύεται σε τάξη μεγέθους i ορίζεται από την ακόλουθη σχέση (Kelly and Spottiswood, 1990):

$$b_{i,j} = \frac{\text{μάζα του υλικού μεγέθους } j \text{ που έσπασε και παραμένει στην τάξη μεγέθους } i}{\text{μάζα του υλικού μεγέθους } j \text{ που έσπασε}} \quad (9)$$

Επίσης, ένας άλλος τρόπος για την περιγραφή της συνάρτησης θραύσης είναι το αθροιστικό κλάσμα βάρους του υλικού μεγέθους j που έσπασε και το οποίο διέρχεται κάτω από το μέγεθος i , όπου $i > j$. Το κλάσμα αυτό ονομάζεται αθροιστική συνάρτηση θραύσης και ορίζεται με την ακόλουθη σχέση (Austin et al., 1984):

$$B_{i,j} = \sum_{k=n}^i b_{k,j} \quad (10)$$

Όπου, $b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j}$

Οι Austin και Bagga (1981), έχουν δείξει ότι οι τιμές του $B_{i,j}$ μπορούν να εκτιμηθούν από την ανάλυση του μεγέθους των προϊόντων για ένα σύντομο χρονικό διάστημα λειοτρίβησης, χρησιμοποιώντας ως αρχική τροφοδοσία μια στενή τάξη μεγέθους τεμαχιδίων j . Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και ως μέθοδος BII. Για να το δείξουν αυτό, χρησιμοποίησαν την ακόλουθη σχέση:

$$B_{i,j} = \frac{\log[(1 - P_i(0))/(1 - P_i(t))]}{\log\left[\left(1 - P_{j+1}(0)\right)/\left(1 - P_{j+1}(t)\right)\right]} \quad (11)$$

όπου, $P_i(t)$: είναι το κλάσμα μάζας κάτω από το μέγεθος x_i μετά από χρόνο t .

Η παραπάνω σχέση προϋποθέτει ότι μια μικρή ποσότητα τεμαχιδίων θα επιλεγεί ξανά για θραύση. Από έρευνες που έχουν γίνει παρατηρήθηκε ότι τα σωστά αποτελέσματα λαμβάνονται όταν ο χρόνος της θραύσης έχει επιλεγεί για να δώσει μια ποσότητα από 20 έως 30% θραυσμένου υλικού κάτω από το μέγεθος j (Austin et al., 1984).

Μια ακόμη εμπειρική σχέση για την αθροιστική συνάρτηση θραύσης, αποτελεί η παραπάνω Σχέση η οποία περιγράφεται από το άθροισμα δύο ευθειών σε ένα λογαριθμικό διάγραμμα και είναι η ακόλουθη (Austin and Luckie, 1972):

$$B_{i,j} = \Phi_j \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\gamma + (1 - \Phi_j) \left(\frac{x_{i-1}}{x_j} \right)^\beta \quad (12)$$

όπου,

x_j : είναι το μέγιστο μέγεθος τεμαχιδίου.

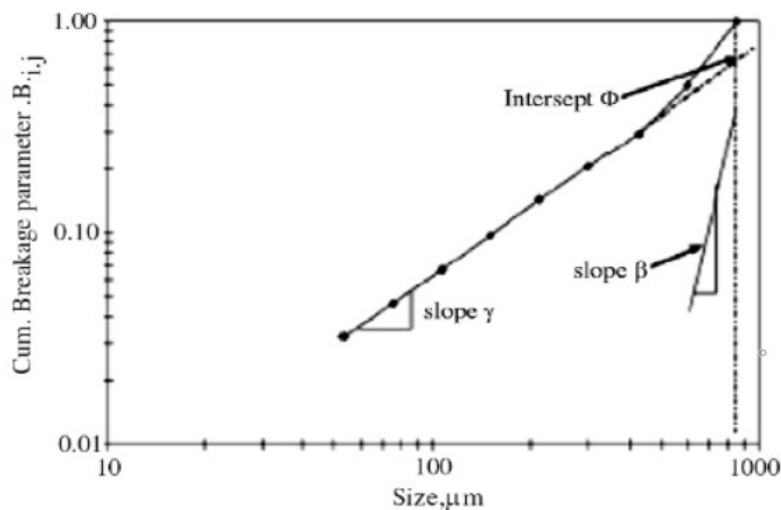
γ : είναι η κλίση του κατώτερου τμήματος ευθείας της καμπύλης.

β : είναι η κλίση του άνω τμήματος.

Φ_j : είναι το σημείο τομής του κατώτερου τμήματος της ευθείας με τον άξονα y.

Επίσης, το γ χαρακτηρίζει τη σχετική ποσότητα των λεπτών που παράχθηκαν από τη θραύση κι ως εκ τούτου έχουν σχέση με την αποδοτικότητα της λειοτρίβησης.

Γενικά, τα Φ_j , γ και β είναι παράμετροι της θραύσης που εξαρτώνται από τις ιδιότητες του υλικού. Τέλος, οι παράμετροι της αθροιστικής συνάρτησης θραύσης προσδιορίζονται από εργαστηριακές δοκιμές που μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν άμεσα και σε μεγαλύτερης κλίμακας λειοτρίβησης (Samanli et al., 2010).



Εικόνα 10: Συνάρτηση θραύσης κάτω από ορισμένες συνθήκες φορτίου του μύλου (Πηγή: Samanli et al., 2010).

4.2.4 Επίδραση μεγέθους σφαίρας (Effect of ball size)

Από πολλές έρευνες παρατηρήθηκε ότι οι μεγάλες σφαίρες είναι καταλληλότερες για τα μεγάλα τεμαχίδια, ενώ οι μικρές σφαίρες είναι πιο αποτελεσματικές για την λειοτρίβηση των λεπτών τεμαχιδίων. Τα πιο σκληρά και χονδρόκοκκα υλικά απαιτούν μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και μεγάλα μέσα, ενώ τα λεπτά υλικά απαιτούν μεγαλύτερη επιφάνεια λειοτρίβησης και μικρότερα μέσα (Napier – Munn et al., 1996).

Αντικείμενο έρευνας αποτελεί η επιτυχής θραύση και αποδοτικότητα, βρίσκοντας το σωστό μέγεθος των σφαιρών για κάθε τάξη μεγέθους. Μια εμπειρική σχέση, η οποία δείχνει τη σχέση μεταξύ του μέγιστου μεγέθους (x_m) του θραυσμένου τεμαχιδίου και της διαμέτρου της σφαίρας (d) είναι η ακόλουθη (13):

$$x_m = k \cdot d_A \quad (13)$$

όπου,

k, A : σταθερές.

d : διάμετρος σφαίρας.

Η σχέση (13) δείχνει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος της σφαίρας αυξάνεται το μέγεθος όπου έχουμε το μέγιστο ρυθμό θραύσης.

Επίσης, για το μέγιστο μέγεθος (x_m), υπάρχει η αντίστοιχη μέγιστη τιμή του ρυθμού θραύσης (S_m) του θραυσμένου τεμαχιδίου. Η σχέση η οποία δείχνει το μέγιστο ρυθμό θραύσης (S_m) με τη διάμετρο της σφαίρας (d) είναι η ακόλουθη (14):

$$S_m = k' \cdot d^B \quad (14)$$

Όπου,

k', B : σταθερές.

d : διάμετρος σφαίρας.

Η σχέση (14) δείχνει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος της σφαίρας αυξάνεται και ο μέγιστος ρυθμός θραύσης.

Οι Austin et al. (1976) αναφέρουν ότι η σταθερά k παίρνει τιμές από 10^{-3} έως $0.7 \cdot 10^{-3}$ για μαλακά μέχρι σκληρά υλικά ενώ, οι Napier – Munn et al. (1996) βρήκαν ότι η σταθερά k είναι της τάξης $0.44 \cdot 10^{-3}$.

Επίσης, ο εκθέτης A της σχέσης (13) έχει βρεθεί ότι συνήθως είναι ίσος με 2. Αυτό, όμως δεν ισχύει για όλα τα υλικά. Πιο συγκεκριμένα, οι Austin et al. (1976) αναφέρουν ότι ο εκθέτης παίρνει τιμή 2. Αντίθετα, οι Kotake et al. (2002) μετά από σειρά δοκιμών σε διάφορα υλικά κατέληξαν σε διαφορετικές τιμές του εκθέτη ανάλογα με το υλικό, όπως επίσης και σε διαφορετικές τιμές της σταθεράς k' και του εκθέτη B .

4.2.4.1 Μέγεθος σφαιρών και ρυθμός θραύσης

Σημαντικό είναι να αναφερθεί η σχέση που υπάρχει μεταξύ του ρυθμού θραύσης και του μεγέθους του τεμαχιδίου. Σύμφωνα με τη θεωρία θραύσης του Griffith (Austin et al., 1984), πολύ λεπτά τεμαχίδια είναι δύσκολο να θραυτούν με το ίδιο μέγεθος σφαιρών στο μύλο. Αυτό, υποδηλώνει ότι όσο το μέγεθος των τεμαχιδίων αυξάνεται πρέπει να αυξάνεται συνεχώς και ο ρυθμός θραύσης.

Τα αποτελέσματα διαφόρων εργαστηριακών δοκιμών (Austin et al., 1984) έδειξαν ότι ο ειδικός ρυθμός θραύσης αυξάνεται όσο αυξάνεται και το μέγεθος των τεμαχιδίων αλλά μέχρι ένα σημείο όπου γίνεται μέγιστος και στη συνέχεια μειώνεται. Αυτή τη συμπεριφορά του ειδικού ρυθμού θραύσης τη δείχνει η ακόλουθη σχέση (15):

$$S_i = a x_i^a * Q(x_i) = a x_i^a * \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{x_i}{\mu} \right)^A} \right) \quad (15)$$

όπου,

x_i : είναι το ανώτερο μέγεθος της τάξης μεγέθους i σε mm .

a και μ : είναι παράμετροι που εξαρτώνται από τις συνθήκες της λειοτριβήσης.

a και A : είναι παράμετροι που εξαρτώνται από το υλικό.

Η παράμετρος a είναι θετικός αριθμός και η τιμή του κυμαίνεται μεταξύ 0.5 – 1.5. Αποτελεί χαρακτηριστικό του υλικού και είναι ανεξάρτητη της ταχύτητα περιστροφής, του φορτίου των σφαιρών και του μεγέθους των σφαιρών.

Στο συντελεστή διόρθωσης $Q(x)$, το A είναι ένας θετικός αριθμός. Εκφράζει ένα δείκτη ο οποίος δείχνει κατά πόσο γρήγορα μειώνεται ο ρυθμός θραύσης μετά από το μέγιστο μέγεθος.

Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του A , τόσο πιο γρήγορα μειώνονται οι τιμές. Τέλος, το A

αποτελεί κι αυτό μια χαρακτηριστική παράμετρο του υλικού.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στη σχέση (15) στα μεγαλύτερα μεγέθη τροφοδοσίας το $Q(x)$ παίρνει τιμές μικρότερες του 1 και έχουμε ανώμαλη θραύση, διότι τα τεμαχίδια είναι πολύ μεγάλα και τα συγκεκριμένα μέσα λειοτρίβησης, δηλαδή οι σφαίρες, δεν είναι ικανά να θραύσουν αποδοτικά τα τεμαχίδια αυτά. Αντίθετα, στα λεπτότερα μεγέθη, το $Q(x)$ μειώνεται σε περίπου 1 και η σχέση (15) παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$S_i = \alpha_T x_i^a \quad (16)$$

Η σχέση αυτή αντιπροσωπεύει σε λογαριθμική κλίμακα μια ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση a είναι χαρακτηριστική του υλικού. Όταν $x_i = 1 \text{ mm}$ τότε ισχύει $S_i = \alpha_T$.

Δηλαδή, α_T είναι ο ρυθμός θραύσης σε μέγεθος 1 mm .

Μια άλλη θεωρία των Austin et al. (1984) δείχνει ότι ο ρυθμός θραύσης για το ίδιο υλικό μεταβάλλεται ανάλογα με το μέγεθος της σφαίρας. Μία πιο γενική περιγραφή της επίδρασης του μεγέθους σφαίρας σχετικά με το ρυθμό θραύσης περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\alpha_\tau = \alpha_o \left(\frac{d_o}{d} \right)^\xi \quad (17)$$

$$\mu = \mu_o \left(\frac{d}{d_o} \right)^\eta \quad (18)$$

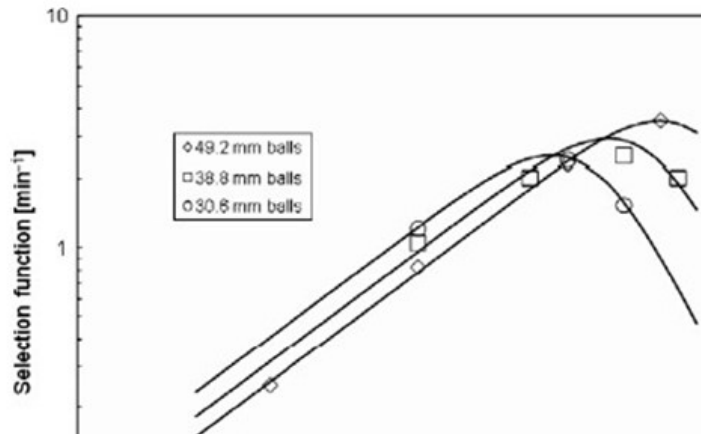
όπου,

α_o και μ_o : παράμετροι θραύσης που αντιστοιχούν στη διάμετρο σφαίρας d_o σε δοκιμές εργαστηρίου.

α και μ : οι προβλεπόμενες παράμετροι θραύσης για διάμετρο σφαίρας d .

ξ και η : σταθεροί εκθετικοί παράγοντες που αφορούν τη διάμετρο σφαίρας d στις παραμέτρους θραύσης α και μ αντίστοιχα.

Οι σχέσεις (15), (17) και (18) περιγράφουν την επίδραση του μεγέθους της σφαίρας σε σχέση με το ρυθμό θραύσης, όπως φαίνεται στην ακόλουθη Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Επίδραση μεγέθους σφαίρας στο ρυθμό θραύσης (Πηγή: Katubilwa and Moys , 2009).

Τέλος, από τις καμπύλες όπου προκύπτουν από τις σχέσεις (15), (17), (18) και φαίνονται στην Εικόνα 11, μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος των τεμαχιδίων όπου ο ρυθμός θραύσης παίρνει τη μέγιστη τιμή. Όμως, η μέγιστη τιμή του ρυθμού θραύσης διαφέρει ανάλογα με τη διάμετρο της σφαίρας. Το μέγεθος των τεμαχιδίων δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Austin et al., 1984):

$$X_m = \mu \left(\frac{\alpha}{\Lambda - \alpha} \right)^{1/\Lambda} \quad , \quad \Lambda > \alpha \quad (19)$$

Στην παραπάνω σχέση πρέπει να σημειωθεί ότι το x_m είναι ανάλογο του μ , θεωρώντας ότι το α και το Λ είναι σταθερές για το ίδιο υλικό.

Κεφάλαιο 5: Θεωρητικά στοιχεία για μικροκύματα και της αλληλεπίδρασης τους με την ύλη

5.1 Γενικά στοιχεία για τα μικροκύματα

Με τον όρο μικροκύματα, αναφερόμαστε σε ηλεκτρομαγνητικά κύματα με συχνότητες που καλύπτουν μία πολύ ευρεία περιοχή του φάσματος, από τα 300MHz μέχρι τα 300GHz, με μήκος κύματος από 1 m μέχρι 1mm, αντίστοιχα. (S. M. Javad Kolehini et. al 2012). Τα μικροκύματα έχουν μεγάλη εφαρμογή στον τομέα της επικοινωνίας. Ωστόσο, η Ομοσπονδιακή Επιτροπή Τηλεπικοινωνιών (FCC) έχει διαθέσει ορισμένες συχνότητες για βιομηχανικές, επιστημονικές και ιατρικές εφαρμογές. (Metaxas and Meredith, 1983, Roussy and Pearce, 1995). Οι επιτρεπόμενες συχνότητες για μικροκυματική θέρμανση με σκοπό την οικιακή, βιομηχανική, ιατρική και ερευνητική χρήση είναι τα 0.915 και 2.45 GHz. Τα τελευταία χρόνια, έχει εμφανιστεί αύξηση ενδιαφέροντος για θέρμανση ορυκτών με μικροκύματα καθώς εξετάζεται ένας αριθμός από πιθανές εφαρμογές με μια εξ' αυτών να είναι η συμβολή των μικροκυμάτων για την ευκολότερη λειοτρίβηση των πετρωμάτων.

5.2 Συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης

Τα συστήματα μικροκυματικής θέρμανσης αποτελούνται από τρία κύρια μέρη:

- την πηγή εκπομπής ακτινοβολίας (συνήθως μαγνητρόνη),
- το κυματοδηγό στον οποίο γίνεται η όδευση της ακτινοβολίας και
- τη μικροκυματική κοιλότητα, εντός της οποίας είναι τοποθετημένος ο δειγματοφορέας-αντιδραστήρας.

Οι διατάξεις μικροκυματικής θέρμανσης εργαστηριακής κλίμακας που χρησιμοποιούνται στη μελέτη πυρομεταλλουργικών διεργασιών διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες.

- Τροποποιημένος οικιακός φούρνος.
- Κυματοδότηση μικροκυματικής ακτινοβολίας σε κοιλότητα.
- Θέρμανση εντός κυματοδηγού.

5.3 Βασική Αρχή της μικροκυματικής θέρμανσης

Τα μικροκύματα προκαλούν μοριακή κίνηση με μετανάστευση ιοντικών ειδών ή/και περιστροφή διπολικών ειδών. Η θέρμανση μικροκυμάτων ενός υλικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον παράγοντα «διάχυσής» τους, ο οποίος είναι ο λόγος της διηλεκτρικής απώλειας ή του παράγοντα «απώλειας» προς τη διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

Η διηλεκτρική σταθερά είναι ένα μέτρο της ικανότητας του υλικού να επιβραδύνει την ενέργεια των μικροκυμάτων καθώς διέρχεται σε αυτό.

Ο συντελεστής απώλειας είναι ένα μέτρο της ικανότητας του υλικού να διαχέει την ενέργεια. Με άλλα λόγια, ο συντελεστής «απώλειας», αντιπροσωπεύει την ποσότητα της εισροής ενέργειας μικροκυμάτων που χάνεται στο υλικό και διαχέεται ως θερμότητα.

Επομένως, ένα υλικό με υψηλό συντελεστή «απώλειας» θερμαίνεται εύκολα με ενέργεια μικροκυμάτων. Στην πραγματικότητα, η ιοντική αγωγιμότητα και η διπολική περιστροφή είναι οι δύο σημαντικοί μηχανισμοί απώλειας ενέργειας μικροκυμάτων (δηλαδή, η διάχυση ενέργειας στο υλικό)(Kingston and Jassie, 1985).

Τα υλικά βάση της αγωγιμότητας τους στα μικροκύματα ταξινομούνται ως:(Kingston and Jassie, 1985).

- Αγωγοί (μέταλλα)
- Μονωτές
- Διηλεκτρικά

Τα μικροκύματα αντανακλώνται από την επιφάνεια και ως εκ τούτου δεν θερμαίνονται τα μέταλλα(αγωγοί). Οι αγωγοί χρησιμοποιούνται συχνά ως μέσο μετάδοσης (κυματοδηγός) για μικροκύματα.

Τα υλικά που είναι διαφανή στα μικροκύματα ταξινομούνται ως μονωτές. Οι μονωτές χρησιμοποιούνται συχνά σε φούρνους μικροκυμάτων για να υποστηρίξουν το υλικό που θα θερμανθεί.

Τα υλικά που είναι εξαιρετικοί απορροφητές ενέργειας μικροκυμάτων θερμαίνονται εύκολα και ταξινομούνται ως διηλεκτρικά.

Το μη ομοιογενές υλικό (όσον αφορά τη διηλεκτρική ιδιότητα) μπορεί να μην θερμαίνεται ομοιόμορφα, δηλαδή κάποια μέρη των υλικών να θερμαίνονται γρηγορότερα από άλλα. Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται συχνά ως θερμική φυγή (Metaxas and Meredith, 1983). Αυτή η κατάσταση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί διατηρώντας το δείγμα σε κατάσταση ανάμιξης ή

ρευστοποίησης. Η αποτελεσματικότητα της θέρμανσης μικροκυμάτων ενός υλικού ημιαγωγών εξαρτάται από την αρχική θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα, πάνω από μια ορισμένη κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) ακόμη και οι μονωτές αποκτούν απόκριση στη θέρμανση μικροκυμάτων. Η έκταση της θέρμανσης μικροκυμάτων εξαρτάται επίσης από το μέγεθος του υλικού. Επιπλέον, οι μονωτές μπορούν να θερμανθούν ευκολότερα με κάποιο υλικό, όπως για παράδειγμα με μαγνητίτη, καρβίδιο πυριτίου ή άνθρακα. Η ενέργεια των μικροκυμάτων θερμαίνει πρώτα το υλικό που λειτουργεί βοηθητικά, και αυτό στη συνέχεια θερμαίνει το μονωτικό (George et al., 1994)(Haque K. E., 1999).

5.4 Πλεονεκτήματα μικροκυμάτων σε σχέση με την απλή θέρμανση

Η θέρμανση με φούρνο μικροκυμάτων είναι διαφορετική από ότι στους συμβατικούς φούρνους και προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όπως:(Haque K.E., 1999).

- θέρμανση χωρίς επαφή
- μεταφορά ενέργειας και όχι μεταφορά θερμότητας
- γρήγορη θέρμανση
- επιλεκτική θέρμανση υλικού
- ογκομετρική θέρμανση
- γρήγορη εκκίνηση και διακοπή
- η θέρμανση ξεκινά από το εσωτερικό του υλικού σώματος
- υψηλότερο επίπεδο ασφάλειας και αυτοματισμού
- μπορεί να μεταφερθεί από την πηγή μέσω ενός κοίλου μη μαγνητικού μεταλλικού σωλήνα

Κεφάλαιο 6: Εφαρμογές μικροκυμάτων στην πυρομεταλλουργία

6.1 Θερμική συμπεριφορά ορυκτών με μικροκύματα

Στον τομέα της έρευνας και της εφαρμογής της μικροκυματικής ενέργειας στην επεξεργασία των μεταλλευμάτων η βιβλιογραφία αναφέρει πολλές έρευνες με θέρμανση ορυκτών με χρήση μικροκυμάτων και κάποιες από αυτές αναφέρονται στην συνέχεια.

Οι Chen et al. (1984) μελέτησαν την επίδραση που έχει η μικροκυματική ακτινοβολία (2.45 MHz) στη θέρμανση περίπου 40 ορυκτών. Επειδή όμως αντιμετώπισαν προβλήματα στην καταγραφή της θερμοκρασίας του δείγματος δεν αναφέρουν καθόλου θερμοκρασίες αλλά μόνο την ισχύ των μικροκυμάτων που χρησιμοποίησαν, η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις δεν ξεπέρασε τα 150 W. Ο χρόνος εφαρμογής των μικροκυμάτων στα δείγματα κυμάνθηκε από 3-5 min.

Βάσει των αποτελεσμάτων που προέκυψαν, οι ερευνητές ταξινόμησαν τα υπό μελέτη ορυκτά σε δύο κατηγορίες:

α) στα ορυκτά τα οποία δε θερμαίνονται με την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας, των οποίων η δομή πρακτικά παραμένει αναλλοίωτη και

β) στα ορυκτά που θερμαίνονται και στα οποία η δομή είτε παραμένει σταθερή, είτε τα ορυκτά διασπώνται ή αντιδρούν σχηματίζοντας νέα προϊόντα.

Τα περισσότερα οξείδια των μετάλλων (κασσιτερίτης, μαγνητίτης, αιματίτης) θερμαίνονται αποτελεσματικά, χωρίς να παρατηρούνται αλλαγές στη μορφολογία τους κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Τα περισσότερα σουλφίδια των μετάλλων θερμαίνονται ταχύτατα (αρσеноπυρίτης, τετραεδρίτης, γαληνίτης) εμφανίζοντας φαινόμενα σύντηξης και εκπομπής αερίων πλούσιων σε θείο. Ορισμένα σουλφίδια δε θερμαίνονται (αντιμονίτης) και τέλος, κάποια άλλα (νικελίνης) τήκονται αν και η θέρμανσή τους είναι χρονοβόρα.

Στην μελέτη των Walkiewicz et al. (1988) εξετάζεται η θερμική συμπεριφορά, υπό την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας, ενός ικανού αριθμού καθαρών χημικών ενώσεων καθώς και αρκετών ορυκτών. Διαπιστώνεται ότι τα πυριτικά (χαλαζίας, αλβίτης, ορθόκλαστο, ζirkόνιο κλπ.) και ανθρακικά ορυκτά (CaCO_3) παρουσιάζουν αδυναμία θέρμανσης. Τα οξείδια και τα σουλφίδια παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στη θερμική

συμπεριφορά τους. Κάποια θερμαίνονται σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C (μαγνητίτης, πυρίτης), ενώ κάποια άλλα συμπεριφέρονται ως μονωτές (χρωμίτης, κιννάβαρη).

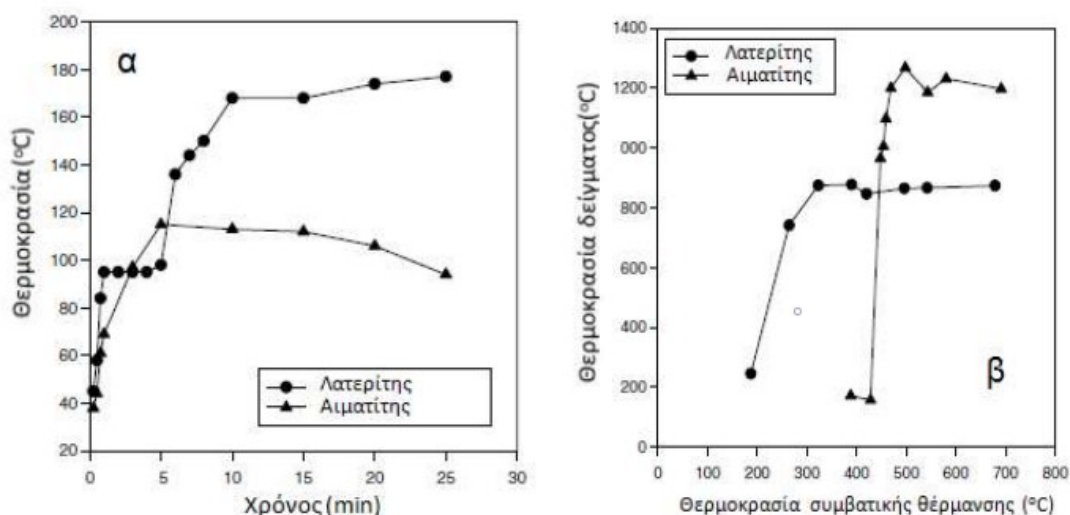
Στην μελέτη των Ford και Pei (1967) αναφέρεται ότι ο αιματίτης θερμαίνεται στους 1000°C σε χρόνο 6 min, ενώ στην μελέτη των Walkiewicz et al., 1988, δεν αποκτά θερμοκρασία μεγαλύτερη των 182°C σε χρόνο 7 min. Η παρατηρούμενη απόκλιση μπορεί να οφείλεται σε ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού, όπως: η κοκκομετρία, η πυκνότητα και η μάζα του υλικού καθώς και η ισχύς και η ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πολλά από αυτά τα μεγέθη δεν αναφέρονται επακριβώς στις δυο εργασίες, ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Οι Chunpeng et al.(1990) μελέτησαν τη θερμική συμπεριφορά ενός αριθμού οξειδίων, σουλφιδίων και ανθρακικών ορυκτών χρησιμοποιώντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες: μάζα δειγμάτων 50 g, κοκκομετρία -74, ισχύς 500 W, συχνότητα 2.45 GHz, χρόνος θέρμανσης 4 min. Τα αποτελέσματα δείχνουν την αποτελεσματική θέρμανση των σουλφιδίων (με εξαίρεση τον αντιμονίτη), των περισσότερων οξειδίων (με εξαίρεση τον λειμωνίτη, πυρωτίτη, βουλφενίτη, ρουτίλο, και το οξείδιο αντιμονίου), καθώς και την αδυναμία θέρμανσης των ανθρακικών ορυκτών.

Οι Yixin και Chunpeng (1996) συσχέτισαν τους ρυθμούς θέρμανσης ορυκτών με την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υλικά με μικρή αγωγιμότητα ($\leq 10^{-8} \Omega^{-1}/m$) απορροφούν μικρό ποσό μικροκυματικής ισχύος και δεν θερμαίνονται. Υλικά με μεγάλη αγωγιμότητα ($\geq 10^6 \Omega^{-1}/m$) δεν θερμαίνονται, εξαιτίας του μικρού βάθους επηρεασμού (ανάκλαση ακτινοβολίας). Αντίθετα, υλικά με ενδιάμεσες τιμές αγωγιμότητας (10^{-8} - 10^6) έχουν μεγάλο βάθος επηρεασμού και ταυτόχρονα απορροφούν σημαντικό ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Οι Mc Gill et al. (1988) εξέτασαν την επίδραση της μικροκυματικής ισχύος στη θερμική συμπεριφορά ενός αριθμού χημικών ενώσεων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα σουλφίδια των μετάλλων θερμαίνονται αποτελεσματικά και η αύξηση της μικροκυματικής ισχύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μέγιστης θερμοκρασίας ή την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Η αύξηση της ισχύος προκαλεί την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης κάποιων οξειδίων (CuO, μαγνητίτη), ενώ σε κάποια άλλα έχει μικρή επίδραση (ZnO, Al₂O₃). Τέλος, ο ασβεστίτης και ο χαλαζίας δεν θερμαίνονται ανεξαρτήτως της ισχύος.

Ο Pickles (2004) σε συνέχεια της μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων νικελιούχου λειμωνιτικού λατερίτη και καθαρού αιματίτη, μελέτησε και τη θερμική τους συμπεριφορά υπό την επίδραση μικροκυματικής ακτινοβολίας ισχύος 700 W. Η μάζα των δειγμάτων που μελετήθηκαν ήταν 15 g (Εικόνα 12).

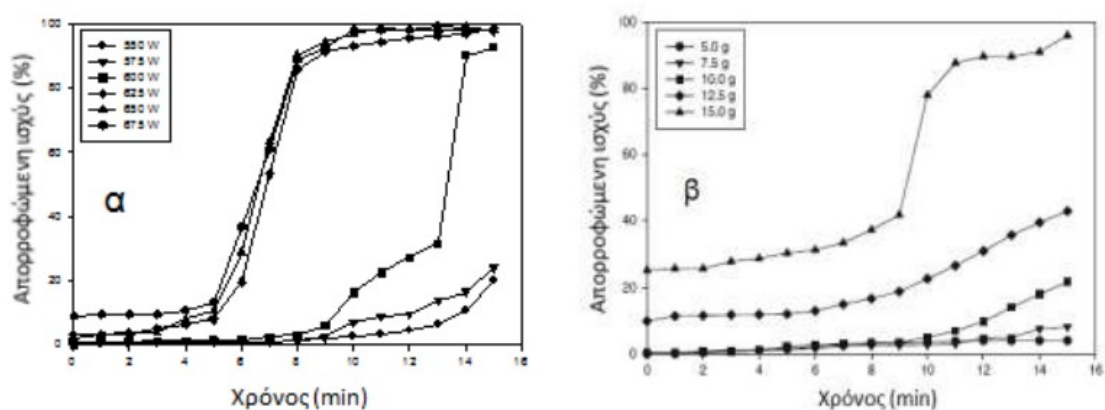


Εικόνα 12: α. Μικροκυματική θέρμανση νικελιούχου λατερίτη και αιματίτη (Ισχύς 700W, μάζα δειγμάτων 15g) β. Μικροκυματική θέρμανση (για 20 min) συμβατικά προθερμασμένων (για 60 min) δειγμάτων (πηγή: Pickles, 2004).

Τόσο το μέταλλευμα νικελιούχου λατερίτη όσο και ο καθαρός αιματίτης παρουσιάζουν αδυναμία θέρμανσης. Οι μέγιστες θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται είναι μόλις 177°C για το λατερίτη και 120°C για τον αιματίτη (Εικόνα 12).

Η θερμική συμπεριφορά των δυο υλικών στη μικροκυματική ακτινοβολία επανεξετάστηκε αφού προηγήθηκε η θερμική τους κατεργασία με συμβατική θέρμανση για 60 min σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αποδείχτηκε ότι υπάρχει μια κρίσιμη θερμοκρασία προθέρμανσης, 190°C για τον λατερίτη και 425°C για τον αιματίτη, στην οποία τα δυο υλικά γίνονται επιδεκτικά μικροκυματικής θέρμανσης και πλέον ο λατερίτης θερμαίνεται στους 900°C και ο αιματίτης πέραν των 1200°C. Ο συγγραφέας δεν έδωσε κάποια ερμηνεία σχετικά με την αιτία που η προθέρμανση μεταβάλλει τη θερμική συμπεριφορά των υλικών αυτών στη μικροκυματική ακτινοβολία. Παράλληλα, η περίπτωση μιας χημικής μεταβολής κατά το στάδιο της προθέρμανσης πρέπει να αποκλειστεί τουλάχιστον μέχρι τους 190°C.

Σε επόμενη μελέτη του ο (Pickles , 2009) παρουσιάζει την επίδραση που έχουν στην απορρόφηση της μικροκυματικής ισχύος σημαντικοί παράγοντες, όπως η ποσότητα της αποδιδόμενης από την πηγή ισχύος και η μάζα του δείγματος. Το δείγμα που χρησιμοποίησε ήταν μίγμα νικελιούχου λατερίτη-γαιάνθρακα και η διάταξη στην οποία πραγματοποίησε τις πειραματικές του δοκιμές ήταν μια ορθογώνια μικροκυματική κοιλότητα, στην οποία τα μικροκύματα οδεύονταν από την μαγνητρόνη μέσω ενός ορθογώνιου κυματοδηγού. Η αποδιδόμενη ισχύς ήταν ελεγχόμενη (0-2 kW). Η θερμοκρασία των δειγμάτων μετρούνταν με ένα K θερμοστοιχείο, το οποίο εισερχόταν στην κοιλότητα αφού η λειτουργία της πηγής διακόπτονταν. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η αύξηση της αποδιδόμενης ισχύος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απορροφούμενης ισχύος από το δείγμα εξαιτίας της αύξησης της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Η απορροφούμενη ισχύς αυξάνεται αυξανόμενης της μάζας του δείγματος αφού ο ρυθμός αύξησης της απορροφούμενης ισχύος είναι η μερική παράγωγος ως προς τον όγκο του δείγματος.



Εικόνα 13: Ποσοστό της απορροφούμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας 10 g συναρτήσει του μεγέθους της αποδιδόμενης ισχύος και (β) ποσοστό απορροφούμενης ισχύος σε σχέση με την αποδιδόμενη (575 W) από μίγμα λατερίτη-γαιάνθρακα μάζας συναρτήσει της μάζας του δείγματος (πηγή: Pickles, 2009).

6.2 Εφαρμογές των μικροκυμάτων σε λατερίτες στην πυρομεταλλουργία

Οι Ma και Pickles (2003, 2005) διερεύνησαν τη δυνατότητα ανάκτησης νικελίου από νικελιούχο λατερίτη με την τεχνική του «διαχωρισμού» (segregation process). Η παρεχόμενη ισχύς στις πειραματικές δοκιμές ήταν 700 W. Σύμφωνα με τη μέθοδο, η οποία δεν

εφαρμόζεται σε βιομηχανικό επίπεδο, ο λατερίτης αναμιγνύεται με λεπτομερές κωκ και χλωριούχο ασβέστιο και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες περί τους 1000°C. Το οξειδίου του νικελίου μεταπίπτει σε χλωριούχο νικέλιο και κατόπιν ανάγεται από τους κόκκους άνθρακα πάνω στους οποίους αποτίθεται. Μέσω επιπλεύσεως ή μαγνητικού διαχωρισμού οι κόκκοι άνθρακα διαχωρίζονται και προκύπτει ένα συμπύκνωμα περιεκτικότητας 20-30% σε νικέλιο.

Η μελέτη των Ma και Pickles (20003, 2005) έδειξε ότι η μικροκυματική θέρμανση του μίγματος αντί της συμβατικής έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού ανάκτησης του νικελίου εξαιτίας της ανομοιογενούς θέρμανσης. Ωστόσο, η συνδυαστική θέρμανση (μικροκυματική-συμβατική) παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τα μικροκύματα θερμαίνουν επιλεκτικά τους κόκκους του άνθρακα πάνω στους οποίους γίνεται η αναγωγή και η απόθεση των σωματιδίων νικελίου, ενώ ο συμβατικός μηχανισμός θέρμανσης προσφέρει θερμοκρασιακή ομοιομορφία σε όλη τη μάζα του μίγματος.

Ο Pickles (2005) εξέτασε την ανάκτηση νικελίου μέσω της αναγωγικής τήξης νικελιούχου λατερίτη ακολουθούμενης από το μαγνητικό διαχωρισμό του ανηγμένου τήγματος. Στις πειραματικές του δοκιμές εφάρμοσε μικροκυματική ισχύ έως 2 kW, ενώ η αναγωγική τήξη έγινε σε δείγματα λατερίτη σχετικά πλούσια σε νικέλιο (2.44 % w/w) μάζας 10 g. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε κωκ. Η θέρμανση του μίγματος λατερίτη-κωκ ήταν ανομοιογενής, μακροσκοπικά διακρίνονται δυο φάσεις: μια με μεταλλική (FeNi) και μια δεύτερη η οποία δεν έχει υποστεί τήξη. Τα ανηγμένα δείγματα λατερίτη λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία των -74 μm και στη συνέχεια με μαγνητικό διαχωρισμό παραλήφθηκε ένα συμπύκνωμα με περιεκτικότητα 19% σε νικέλιο. Υπολογίστηκε ότι η ανάκτηση του νικελίου είναι πλήρης όταν ο χρόνος της μικροκυματικής αναγωγικής τήξης είναι μεγαλύτερος ή ίσος με 17 min.

Κεφάλαιο 7: Χαρακτηρισμός λατερίτη

7.1 Γεωλογική περιγραφή περιοχής δείγματος

Ο λατερίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική είναι λατερίτης Καστοριάς (Βόρεια Ελλάδα). Η γεωλογική δομή της περιοχής αντιπροσωπεύεται από σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης. Το κοίτασμα αναπτύσσεται επί σερπεντινιτών και καλύπτεται από Μειοκαινικά ιζήματα της Μεσοελληνικής αύλακας, τα οποία αποτελούνται από ασβεστολιθικά-οφειολιθικά κροκαλοπαγή, ψαμμίτες και μάργες (Αποστολίκας 2010).

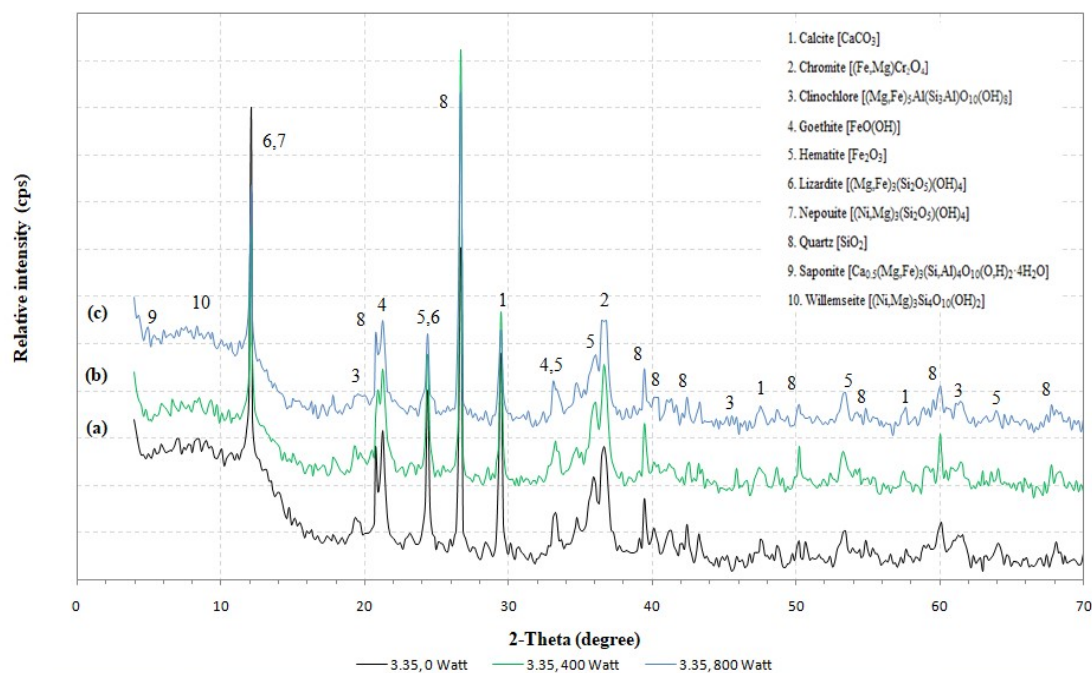
Η μεταλλοφορία κατανέμεται σε τρία επιμέρους κοιτάσματα και είναι συνέχεια της αντίστοιχης του Devoll Αλβανίας. Χαρακτηρίζεται ως κλασικός λατεριτικός φλοιός αποσάθρωσης και είναι η μεγαλύτερη παρόμοιου τύπου γνωστή μεταλλοφορία στην Ελλάδα. Εμφανίζονται όλες οι ζώνες που έχουν οι λατεριτικοί φλοιοί αποσάθρωσης (σιδηρούχο κάλυμμα – γκαιτιτική – νοντρονιτική – σαπρολιτική ζώνη). Το μεταλλοφόρο σώμα αναπτύσσεται υπό μορφή μεγάλου μεγέθους φακών, με κυμαινόμενο πάχος της συνολικής μεταλλοφορίας αλλά και των επί μέρους ζωνών και εναλλαγές της κατανομής του νικελίου τόσο κατά την κατακόρυφη, όσο και κατά την οριζόντια εξέλιξη της μεταλλοφορίας.

Τα πρωτογενή λατεριτικά κοιτάσματα Ιεροπηγής και Παλαιοχωρίου σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια της δεύτερης περιόδου λατεριτίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων του Ελλαδικού χώρου. Γεωλογικές προϋποθέσεις ύπαρξης αντίστοιχης μεταλλοφορίας υπάρχουν επίσης στο ανατολικό και δυτικό περιθώριο της Μεσοελληνικής αύλακας (Αποστολίκας 2010).

7.2 Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος με περιθλασίμετρο ακτίνων-X

Η ορυκτολογική ανάλυση του κοκκομετρικού κλάσματος $-3.35+1.70$ mm πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων-X στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στο Διάγραμμα 7.1 παρουσιάζονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις για το αρχικό μέταλλευμα (0 W)(καμπύλη a) και για το λατερίτη με υποβάλλουσα μικροκυματική ακτινοβολία ισχύος 400 (καμπύλη b) και 800 W (καμπύλη c).



Διάγραμμα 7.1: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων για το κλάσμα -3.35+1.70 mm για (a) 0 W, (b) 400 W και (c) 800 W.

Όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται είναι ο λιζαρδίτης $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, ο νεπουϊτης $[(\text{Ni}, \text{Mg})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$, ο χαλαζίας $[\text{SiO}_2]$, ο αιματίτης $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ και ο χρωμίτης $[(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Cr}_2\text{O}_4]$. Δευτερογενώς εμφανίζονται ασβεστίτης $[\text{CaCO}_3]$, κλινοχλωρίτης $[(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}]$, σαπωνίτης $[(\text{Ca}_{0.5}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{O}, \text{H})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$ και βιλλεμζεϊτης $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Επίσης, φαίνεται ότι μετά την επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο δείγμα, έχουμε μεγαλύτερα ποσοστά χαλαζία και χρωμίτη στα 400W. Στα 800W φαίνεται να υπάρχει περισσότερος αιματίτης και λιζαρδίτης και χωρίς την υποβολή ισχύος μικροκυμάτων είναι μεγαλύτερη η φάση του νεπουϊτη.

7.3 Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση του λατερίτη μας δίνει την περιεκτικότητα του σε κύρια στοιχεία σε μορφή οξειδίων. Οι χημικές αναλύσεις, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Πίνακας 2: Χημική ανάλυση του λατερίτη σε όλα τα επίπεδα ισχύος.

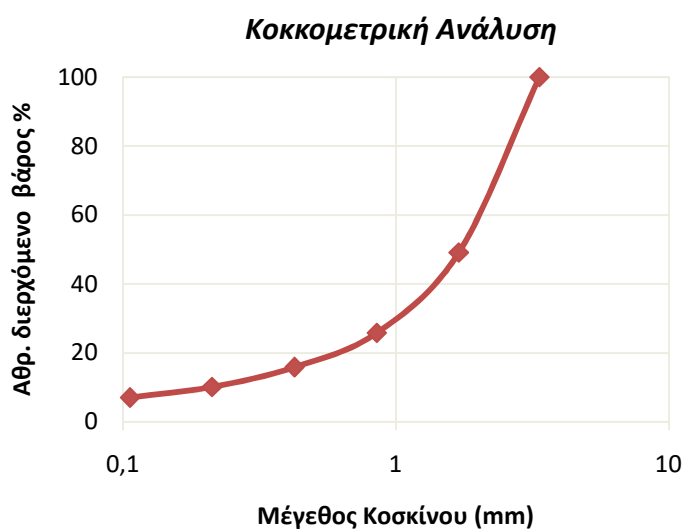
Δείγμα Λατερίτη		Χημικές αναλύσεις %									
Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Ισχύς (W)	NiO	CoO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	*LOI
-3.35 (αρχικό)	0	1.34	0.042	21.79	28.77	2.29	8.61	18.96	1.01	0.38	16.8
-3.35+1.70	0	1.62	0.046	22.69	31.60	1.17	3.74	21.19	0.96	0.38	16.6
-3.35+1.70	400	1.52	0.040	21.12	30.11	0.99	7.84	20.56	0.96	0.35	16.5
-3.35+1.70	800	1.53	0.409	21.48	29.72	1.05	8.38	20.01	0.97	0.37	16.1
-3.35+1.70 για 20min	800	1.49	0.036	22.94	29.11	1.22	8.96	18.96	0.97	0.40	15.9
* Απώλεια πύρωσης στους 1050 °C για 3 h											

7.4 Κοκκομετρική ανάλυση

Για την κοκκομετρική ανάλυση του λατερίτη χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτική ποσότητα του αρχικού υλικού με μέγεθος -35 mm το οποίο με διαδοχική θραύση σε σιαγονωτό σπαστήρα έφτασε σε κλάσμα μεγέθους -3.35 mm. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση του υλικού σε κόσκινο 0.106 mm. Το κλάσμα +0.106 mm τοποθετήθηκε στο φούρνο για ξήρανση. Μετά την ξήρανση του υλικού έγινε κοσκίνιση στη μηχανή κοσκίνισης σε μία σειρά κοσκίνων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία 6 κοκκομετρικών κλασμάτων, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Επομένως, γνωρίζοντας το βάρος που παρέμενε σε κάθε κόσκινο και υπολογίζοντας το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) δημιουργήθηκε η καμπύλη κοκκομετρικής ανάλυσης (Διάγραμμα 7.2). Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι το μέγεθος d_{80} του αρχικού μεταλλεύματος είναι 2.7 mm.

Πίνακας 3: Κοκκομετρική κατανομή αρχικού δείγματος.

Μέγεθος (mm)	Βάρος (g)	Βάρος %	Αθρ. διερχόμενο βάρος %
3.35	0	0	100
1.7	263.30	50.89	49.11
0.85	120.60	23.31	25.80
0.425	51.70	9.99	15.81
0.212	29.60	5.72	10.09
0.106	16.10	3.11	6.98
-0.106	36.10	6.98	
Σύνολο	517.40	100	



Διάγραμμα 7.2: Καμπύλη κοκκομετρικής ανάλυσης αρχικού υλικού.

Κεφάλαιο 8: Πειραματική διαδικασία

8.1 Περιγραφή εξοπλισμού

8.1.1 Εργαστηριακός θραυστήρας με σιαγόνες

Για τη θράυση του μεταλλεύματος χρησιμοποιήθηκε σιαγονωτός σπαστήρας τύπου FRITSCH pulverisette 1. Αποτελείται από μία ακίνητη επιφάνεια, σχεδόν κατακόρυφη, απέναντι στην οποία βρίσκεται μία δεύτερη, κινητή επιφάνεια υπό γωνία. Η κίνηση της δεύτερης επιφάνειας συνθλίβει τα σώματα που βρίσκονται μεταξύ των δύο επιφανειών, που ενεργούν σαν είδος σιαγόνων. Το άνοιγμα στο πάνω μέρος των σιαγόνων καθορίζει το μέγεθος των τεμαχίων της τροφοδοσίας, ενώ το άνοιγμα στο κάτω μέρος καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος που δεν είναι σταθερό. Ο θραυστήρας διαθέτει πέντε θέσεις που αντιστοιχούν σε πέντε διαφορετικά ανοίγματα αποκένωσης (Πετράκης, 2004).



Εικόνα 14: Σιαγονωτός σπαστήρας FRITSCH pulverisette 1.

8.1.2 Εργαστηριακός σφαιρόμυλος

Για την λειοτρίβηση του υλικού χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός σφαιρόμυλος ασυνεχούς λειτουργίας τύπου Sepor (Batch ball mill) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού, εσωτερικής διαμέτρου 20.4 cm και μήκους 16.6 cm, ο οποίος περιστρεφόταν με συχνότητα περιστροφής 66 rpm, με τη βοήθεια ενός συστήματος περιστρεφόμενων κυλίνδρων (ράουλα). Τα χαρακτηριστικά του σφαιρόμυλου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 15: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor (Batch ball mill).

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά εργαστηριακού σφαιρόμυλου

Εσωτερική Διάμετρος, D (cm)	20.4
Εσωτερικό μήκος, L (cm)	16.6
Όγκος μύλου, V (cm ³)	5423
Συχνότητα Περιστροφής, N (rpm)	66
Κρίσιμη Συχνότητα περιστροφής, N_c (rpm)	93.7

8.1.3 Φούρνος μικροκυμάτων

Για την θέρμανση του υλικού σε μικροκύματα χρησιμοποιήθηκε οικιακός φούρνος μικροκυμάτων Sharp σε 5 επίπεδα ισχύος με μέγιστη ισχύ τα 800 W.



Εικόνα 16: Φούρνος μικροκυμάτων Sharp με 5 επίπεδα ισχύος.

8.1.4 Μηχανή κοσκίνισης

Για την μέτρηση της κοκκομετρικής κατανομής του αρχικού υλικού και των προϊόντων λειοτρίβησης χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός δονητής κοσκίνων τύπου RETSCH VE 1000. Τα κυριότερα μέρη από τα οποία αποτελείται η συγκεκριμένη συσκευή είναι (Πετράκης, 2004):

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

Η κοσκίνιση των υλικών έγινε χρησιμοποιώντας τυποποιημένα κόσκινα ASTM (RETSCH, 5657 Haan W. Germany) διαμέτρου Φ200 mm και βάθους 50 mm, ενώ το εύρος δόνησης της μηχανής που επιλέχτηκε ήταν 0.6 mm.

8.1.5 Κοκκομετρικός αναλυτής Laser

Για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο κοκκομετρικός αναλυτής Master sizer S της Malvern. Ο αναλυτής είναι ένα σύστημα Laser He/Ne με ισχύ 2 mW. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων laser, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο το μέγεθος, τόσο μικρότερη η γωνία και αντίστροφα.



Εικόνα 17: Κοκκομετρικός αναλυτής Master sizer S τύπου Malvern (πηγή: Πετράκης, 2004).

Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι:

A) Οπτική μονάδα μέτρησης

Γ) Σύστημα υπολογιστή

B) Μονάδα αιώρησης του δείγματος

Δ) Λειτουργικό πρόγραμμα της Malvern

8.2 Διαδικασία πειράματος

8.2.1 Διαδικασία θραύσης

Ο λατερίτης Καστοριάς που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, ποσότητας περίπου 100 kg θραύστηκε αρχικά σεσιαγονωτό σπαστήρα, στο μέγιστο άνοιγμα αποκένωσης θραυστήρα (θέση 5). Στη συνέχεια το δείγμα κοσκινίστηκε, με σκοπό την ταξινόμηση του σε προκαθορισμένα κλάσματα. Έπειτα το υλικό θραύστηκε περαιτέρω στο μεσαίο άνοιγμα αποκένωσης (θέση 3). Ύστερα, από την θραύση με τον σιαγονωτό προχωρήσαμε σε δεύτερη διαδικασία θραύσης με τον κωνικό σπαστήρα ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των μικρότερων κλασμάτων. Τελικά, από την διαδικασία θραύσης δημιουργήθηκαν τρία στενά κοκκομετρικά κλάσματα(-3.35+1.70 mm, -0.850+0.425 mm και -0.212+0.106 mm), βάρους της τάξης των 6 kg το καθένα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές λειοτρίβησης.

8.2.2 Εφαρμογή μικροκυμάτων στον λατερίτη Καστοριάς

Όπως έχει ήδη αναφερθεί μετά τη δημιουργία των στενών κοκκομετρικών κλασμάτων, κάθε κλάσμα συγκεκριμένου βάρους εισέρχεται στον φούρνο μικροκυμάτων για χρόνο παραμονής 3 min όπου μελετήθηκε η επίδραση της ισχύος. Τα επίπεδα ισχύος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 400 και 800W και οι κατανομές των προϊόντων λειοτρίβησης συγκρίθηκαν με εκείνες όταν το μετάλλευμα δεν είχε υποβληθεί σε μικροκυματική ακτινοβολία (επίπεδο ισχύος 0 W). Επίσης, εξετάστηκε και η επίδραση του χρόνου παραμονής. Πιο συγκεκριμένα, το κλάσμα -3.35+1.70 mm εξετάστηκε για χρόνο παραμονής του στο φούρνο μικροκυμάτων για 20 min, σε επίπεδο ισχύος 800W. Έπειτα, η κατανομή των προϊόντων συγκρίθηκε με την κατανομή του αντίστοιχου επιπέδου ισχύος για τον χρόνο παραμονής στα 3 min και με αυτή χωρίς την υποβολή στην μικροκυματική ακτινοβολία (0W).

8.2.3 Διαδικασία λειοτρίβησης

Κάθε ένα από τα στενά κοκκομετρικά κλάσματα που δημιουργήθηκαν λειοτριβήθηκε στον εργαστηριακό σφαιρόμυλο για διαφορετικούς χρόνους. Οι χρόνοι που επιλέχθηκαν για την λειοτρίβηση ήταν 0.5, 2 και 4 min για τα κλάσματα -0.850+0.425 mm και -0.212+0.106 mm, ενώ το κλάσμα -3.35+1.70 mm λειοτριβήθηκε και σε μεγαλύτερους χρόνους (0.5, 2 , 4 , 16 και 32 min). Οι διάμετροι των σφαιρών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 25.4 mm, 12.7 mm και 6.5 mm. (Πίνακας 5).

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές λειοτριβήσεων για κάθε ένα από τα κλάσματα τα οποία είχαν επεξεργαστεί με μικροκυματική ακτινοβολία διαφορετικού επιπέδου ισχύος (0, 400 και 800 W).

Τα χαρακτηριστικά της λειοτρίβησης για τις σφαίρες και το υλικό φαίνονται στους Πίνακες 5 και 6 και τα χαρακτηριστικά του μύλου στον Πίνακα 4.

Πιο συγκεκριμένα, για το σφαιρόμυλο ο όγκος υπολογίστηκε από την παρακάτω σχέση:

$$V = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 * L \quad (20)$$

Η συχνότητα περιστροφής (N) και η κρίσιμη συχνότητα περιστροφής (N_c) υπολογίστηκαν από τις σχέσεις:

$$N = 70\% N_c \quad (21)$$

$$N_c = \frac{42.3}{\sqrt{D}} \quad (22)$$

Πίνακας 5: Χαρακτηριστικά σφαιρών.

Διάμετρος $d(\text{mm})$	25.4	12.7	6.5
Αριθμός	26	206	1508
Μάζα (cm)	67.3	8.4	1.1
Πυκνότητα $\rho_{\text{σφ}}$ (g/cm ³)	7.84	7.84	7.84
Πορώδες (%)	40	40	40
Συντελεστής πλήρωσης σφαιρών η	20	20	20

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά υλικού.

Πορώδες (%)	40
Φαινόμενη πυκνότητα $p_b(\text{g/cm}^3)$	1.18
Συντελεστής πλήρωσης υλικού στο μύλο, f_c (%)	4
Συντελεστής πλήρωσης κενών των σφαιρών με υλικό U	0.5

Όπως φαίνεται στους Πίνακες 4 , 5 και 6 ο συντελεστής πλήρωσης των σφαιρών j και υλικού f_c είναι ίσος με 0.2 (ή 20%) και 0.04 (ή 4%), αντίστοιχα, ενώ το πορώδες θεωρήθηκε ίσο με 0.4 (ή 40%). Η φαινόμενη πυκνότητα του υλικού είναι 7.84 g/cm^3 , ενώ ο όγκος του μύλου όπως προκύπτει από την εξίσωση (22) υπολογίστηκε 5423 cm^3 .

Η ποσότητα των σφαιρών (m_b) καθώς και του υλικού (M) που τοποθετήθηκαν στο σφαιρόμυλο για κάθε δοκιμή υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις (23) και (24), αντίστοιχα:

$$m_b = 0.6 * J * \text{πυκνότητα σφαίρας} * \text{όγκος μύλου} \quad (23)$$

$$M = f_c * \text{φαινόμενη πυκνότητα υλικού} * \text{όγκος μύλου} \quad (24)$$

Έτσι, από τις σχέσεις (23) και (24) υπολογίζεται:

Η μάζα των σφαιρών $m_b = 5104.5 \text{ g}$

και

η μάζα του υλικού τροφοδοσίας του μύλου $M = 256.1 \text{ g}$

Η αναλογία στερεών και νερού για κάθε δοκιμή ήταν 60% και 40% αντίστοιχα. Επομένως, η ποσότητα του νερού στον μύλο ήταν 170.1 g .

8.2.4 Διαδικασία κοσκίνισης προϊόντων λειοτρίβησης

Κάθε ένα από τα προϊόντα λειοτρίβησης των αρχικών κλασμάτων τροφοδοσίας $-3.35+1.70 \text{ mm}$ και $-0.850+0.425 \text{ mm}$ κοσκινίζεται αρχικά εν υγρώ στο κόσκινο 0.106 mm για την απομάκρυνση των λεπτομερών, ενώ το κλάσμα $-0.212+0.106 \text{ mm}$ κοσκινίστηκε στο κόσκινο 0.053 mm . Κατά τη διαδικασία αυτή, το υλικό που παρέμεινε στο κόσκινο (κλάσμα $+0.106 \text{ mm}$ και $+0.053 \text{ mm}$ αντίστοιχα) ξηράθηκε σε φούρνο στους 105°C , ενώ ο πολφός ο οποίος πέρασε από τα κόσκινα (κλάσμα -0.106 mm και -0.053 mm , αντίστοιχα) αφού ηρέμησε (για τουλάχιστον 2 ημέρες) διηθήθηκε και μετά οδηγήθηκε στο φούρνο για ξήρανση.

Το παραμένον υλικό της υγρής κοσκίνισης που λάβαμε μετά την διαδικασία της ξήρανσης (κλάσμα +0.106 mm και +0.053 mm) κοσκινίστηκε εν ξηρώ για την μέτρηση της κοκκομετρικής κατανομής του προϊόντος λειοτρίβησης. Ο διαχωρισμός των υλικών σε κλάσματα διαφόρων μεγεθών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας συγκεκριμένα κόσκινα το ένα πάνω στο άλλο και κατά φθίνουσα σειρά μεγέθους (από πάνω προς τα κάτω) με χρήση εργαστηριακού δονητή κοσκίνων τύπου RETSCH VE 1000. Όλη η σειρά τοποθετούταν στην δονούμενη μηχανή κοσκίνισης για 6 min, ενώ η δόνηση ρυθμίστηκε στα 0.60 mm.

Τα κόσκινα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν με σειρά από πάνω προς τα κάτω ήταν:

- Για το κλάσμα -3.35+1.70 mm:
1.70, 0.850, 0.425, 0.212, 0.106 mm
- Για το κλάσμα -0.850+0.425 mm:
0.425 , 0.212 , 0.106 mm
- Για το κλάσμα -0.212+0.106 mm:
0.106 , 0.075 , 0.053 mm

Μετά το πέρας της κοσκίνισης, το υλικό το οποίο είχε παραμείνει στο κάθε κόσκινο μεταφερόταν στη ζυγαριά για τη μέτρηση του βάρους τους. Το άθροισμα τους συγκρίνονταν με το βάρος του αρχικού δείγματος, το οποίο δεν έπρεπε να διαφέρει σημαντικά (απόκλιση μικρότερη από 1%).

Κεφάλαιο 9: Επεξεργασία των μετρήσεων

9.1 Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) συναρτήσει μεγέθους

Για την περιγραφή της κοκκομετρικής κατανομής των κλασμάτων τροφοδοσίας $-3.35+1.70$ mm, $-0.850+0.425$ mm και $-0.212+0.106$ mm χρησιμοποιήθηκε το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) σε συνάρτηση με το μέγεθος.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι Πίνακες 7, 8, 9, 10 και 11 στους οποίους φαίνονται τα αθροιστικά διερχόμενα βάρη % από κάθε μέγεθος, σε όλους τους χρόνους λειοτρίβησης και για τα τρία κλάσματα για 0, 400 και 800 W. Έπειτα, ακολουθούν τα σχετικά διαγράμματα της αθροιστικής κατανομής βάρους % σε συνάρτηση με το μέγεθος για κάθε υλικό τροφοδοσίας ξεχωριστά.

9.1.1 Τροφοδοσία $-3.35 + 1.70$ mm

Πίνακας 7: Κατανομή αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm για 0, 400 και 800W.

0 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
3.35	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
1.7	59.20	29.87	16.52	40.80	70.13	83.48
0.85	17.57	16.24	11.08	23.22	53.88	72.41
0.425	5.13	6.26	4.54	18.09	47.62	67.87
0.212	2.94	4.28	3.09	15.15	43.34	64.77
0.106	2.74	6.02	5.36	12.41	37.32	59.41
-0.106	12.41	37.32	59.41	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			
400 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
3.35	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
1.7	56.24	28.07	15.59	43.76	71.93	84.41
0.85	18.59	16.45	10.34	25.18	55.48	74.07
0.425	5.88	6.47	4.16	19.30	49.01	69.91
0.212	3.48	4.48	3.03	15.83	44.52	66.87
0.106	3.20	6.24	5.33	12.63	38.28	61.55
-0.106	12.63	38.28	61.55	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			

800 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
3.35	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
1.7	56.74	28.06	17.05	43.26	71.94	82.95
0.85	17.78	17.60	10.49	25.48	54.33	72.46
0.425	5.66	6.87	4.20	19.82	47.46	68.25
0.212	3.47	4.64	2.91	16.35	42.82	65.34
0.106	3.31	6.01	5.15	13.04	36.81	60.20
-0.106	13.04	36.81	60.20	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			

Στο κλάσμα -3.35+1.70 mm έγινε περαιτέρω μελέτη της επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας ισχύος 0, 400 και 800 W για χρόνους λειοτρίβησης 16 και 32 min.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για 16 min χρόνο λειοτρίβησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 8 και τα αποτελέσματα όπως προέκυψαν για 32 min στον Πίνακα 9.

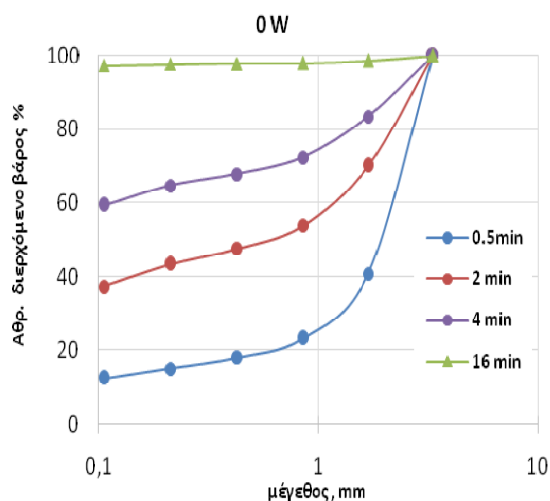
Πίνακας 8:Κκατανομή αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -3.35+1.70 mm για 0, 400 και 800 W για χρόνο λειοτρίβησης 16 min.

Μέγεθος mm	0 W		400 W		800 W	
	% Βάρος	% Αθρ. διερχόμενο βάρος	% Βάρος	% Αθρ. διερχόμενο βάρος	% Βάρος	% Αθρ. διερχόμενο βάρος
	16 min	16 min	16 min	16 min	16 min	16 min
3.35	0.00	100.00	0.00	100	0.00	100.00
1.70	1.36	98.64	2.44	97.56	5.30	94.70
0.85	0.70	97.93	1.22	96.33	2.48	92.22
0.425	0.16	97.78	0.16	96.18	0.35	91.87
0.212	0.16	97.62	0.00	96.18	0.20	91.67
0.106	0.35	97.27	0.00	96.18	0.43	91.24
-0.106	97.27		96.18		91.24	
Σύνολο	100.00		100.00		100.00	

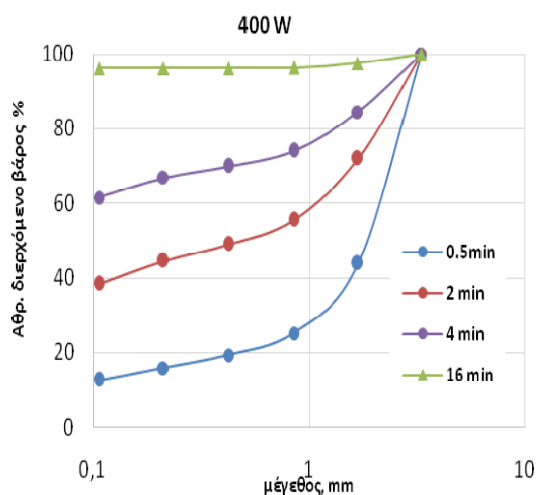
Πίνακας 9: Κατανομή αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm για 0, 400 και 800 W για χρόνο λειοτρίβησης 32 min.

Μέγεθος (mm)	0 W		400W		800W	
	% Βάρους	% Αθρ. διερχόμενο βάρος	% Βάρους	% Αθρ. διερχόμενο βάρος	% Βάρους	% Αθρ. διερχόμενο βάρος
	32min	32min	32min	32min	32min	32min
3.35	0.00	100.00	0.00	100.00	0.00	100.00
1.7	0.00	100	0.00	100	1.07	98.93
0.85	0.00	100	0.00	100	0.28	98.65
0.425	0.00	100	0.00	100	0.00	98.65
0.212	0.00	100	0.00	100	0.00	98.65
0.106	1.62	98.38	0.77	99.23	0.00	98.65
0.075	0.36	98.03	0.00	99.23	0.00	98.65
0.053	0.51	97.51	0.00	99.23	0.16	98.50
-0.053	97.51	0.00	99.23	0.00	98.50	0.00
Σύνολο	100.00		100.00		100.00	

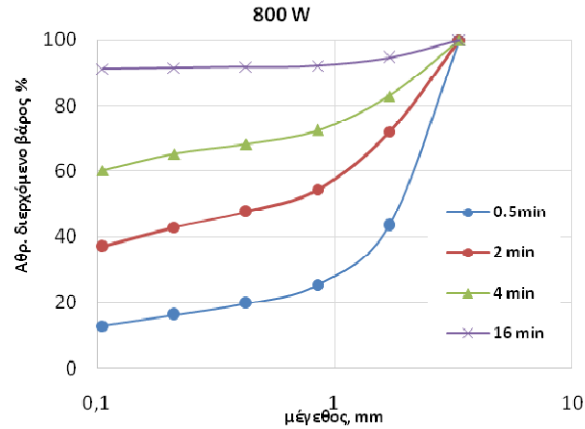
Από τους Πίνακες 7 και 8 προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα 9.1-9.3 που δείχνουν το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) συναρτήσει του μεγέθους προϊόντος για διαφορετικούς χρόνους.



Διάγραμμα 9.1: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm σε διάφορους χρόνους στα 0 W.



Διάγραμμα 9.2: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm σε διάφορους χρόνους στα 400 W.



Διάγραμμα 9.3: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -3.35+1.70 mm για διάφορους χρόνους στα 800 W.

Από τα παραπάνω Διαγράμματα 9.1-9.3 παρατηρείται ότι όσο μεγαλώνει ο χρόνος λειοτρίβησης τόσο το μέγεθος μικραίνει γιατί οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα αριστερά δηλ. προς τα λεπτότερα κλάσματα.

Στο χρόνο λειοτρίβησης 32 min παρατηρείται ότι το προϊόν της λειοτρίβησης διέρχεται κατά 98% από το τελευταίο κόσκινο που επιλέχθηκε (53 μ m) και γι' αυτό το λόγο δεν συμπεριλήφθηκε στα διαγράμματα της αθροιστικής κατανομής βάρους % συναρτήσεως του μεγέθους.

9.1.2 Τροφοδοσία -0.850 + 0.425 mm

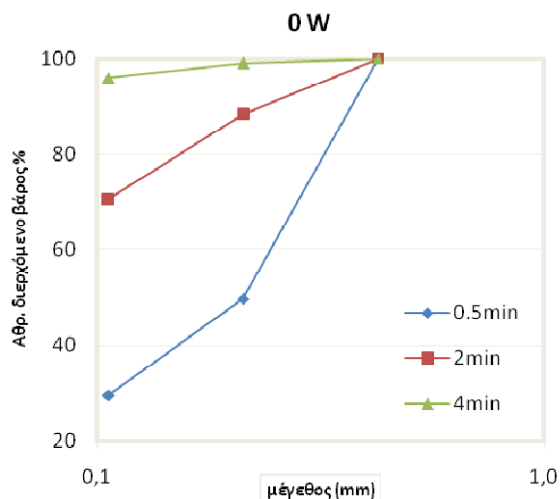
Όπως έχει ήδη αναφερθεί πιο πάνω παρακάτω στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κοκκομετρικού κλάσματος -0.850+0.425 mm για όλα τα επίπεδα ισχύος που μελετήθηκαν και για όλους τους χρόνους λειοτρίβησης.

Πίνακας 10: Κατανομή αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.850+0.45 mm για 0,400 και 800 W.

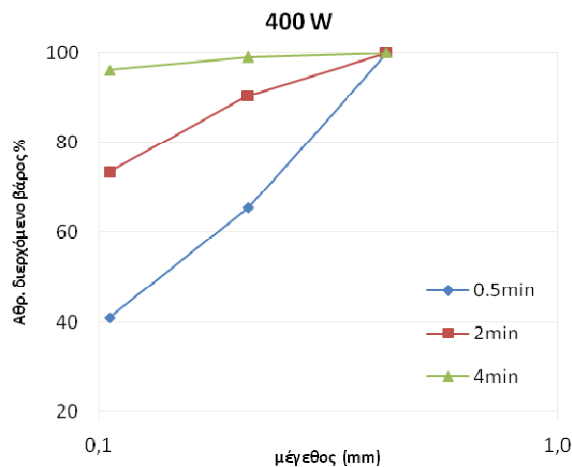
0 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
0.85	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
0.425	50.28	11.56	0.91	49.72	88.44	99.09
0.212	20.24	17.85	3.12	29.49	70.60	95.97
0.106	9.69	18.40	13.36	19.80	52.20	82.60
-0.106	19.80	52.20	82.60	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			

400 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
0.85	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
0.425	34.51	9.58	0.93	65.49	90.42	99.07
0.212	24.54	16.89	2.89	40.96	73.53	96.18
0.106	12.03	21.14	13.25	28.93	52.38	82.93
-0.106	28.93	52.38	82.93	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			
800 W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2 min	4 min	0.5min	2 min	4 min
0.85	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
0.425	34.18	9.65	0.84	65.82	90.35	99.16
0.212	24.07	16.53	2.87	41.74	73.82	96.29
0.106	11.86	20.82	14.00	29.88	53.00	82.29
-0.106	29.88	53.00	82.29	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			

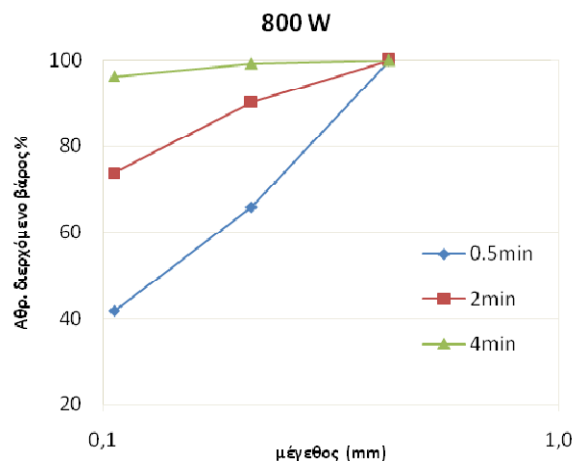
Από τον Πίνακα 10 προκύπτουν τα Διαγράμματα 9.4 - 9.6 που δείχνουν το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) συναρτήσει του μεγέθους προϊόντος για διαφορετικούς χρόνους λειοτρίβησης όταν το επίπεδο ισχύος ήταν 0, 400 και 800 W.



Διάγραμμα 9.4: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 0.850+0.0425 mm για όλους τους χρόνους σε 0 W.



Διάγραμμα 9.5: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 0.850+0.0425 mm για όλους τους χρόνους σε 400 W.



Διάγραμμα 9.6: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-0.850+0.425$ mm σε 800 W.

Από τα Διαγράμματα 9.4 - 9.6 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης τόσο μειώνεται το μέγεθος του προϊόντος οπότε και οι καμπύλες του αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) μετατοπίζονται προς τα λεπτότερα κλάσματα.

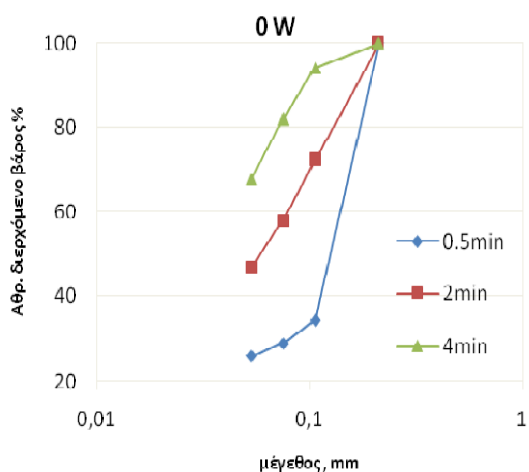
9.1.3 Τροφοδοσία $-0.212 + 0.106$ mm

Πίνακας 11: Πίνακας κατανομής αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-0.212+0.106$ mm για 0, 400 και 800 W.

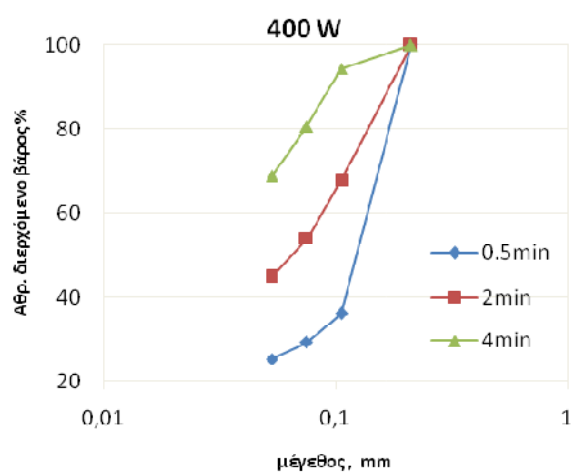
0W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2min	4min	0.5min	2min	4min
0.212	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	100.00
0.106	65.66	27.82	5.94	34.34	72.18	94.06
0.075	5.29	14.18	12.03	29.05	58.00	82.03
0.053	3.02	11.03	14.33	26.02	46.97	67.70
-0.053	26.02	46.97	67.70	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.00	100.00	100.00			
400W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2min	4min	0.5min	2min	4min
0.212	0.00	0.00	0.00	100	100	100
0.106	63.87	32.35	5.54	36.13	67.65	94.46
0.075	6.95	13.95	13.81	29.18	53.70	80.66
0.053	3.95	8.89	12.01	25.23	44.82	68.64
-0.053	25.23	44.82	68.64	0.00	0.00	0.00

800W						
Μέγεθος mm	% Βάρος			% Αθρ. διερχόμενο βάρος		
	0.5min	2min	4min	0.5min	2min	4min
0.212	0.00	0.00	0.00	100	100	100
0.106	60.74	24.27	5.22	39.26	75.73	94.78
0.075	8.25	15.03	10.98	31.01	60.70	83.80
0.053	5.02	13.03	13.93	25.99	47.67	69.87
-0.053	25.99	47.67	69.87	0.00	0.00	0.00

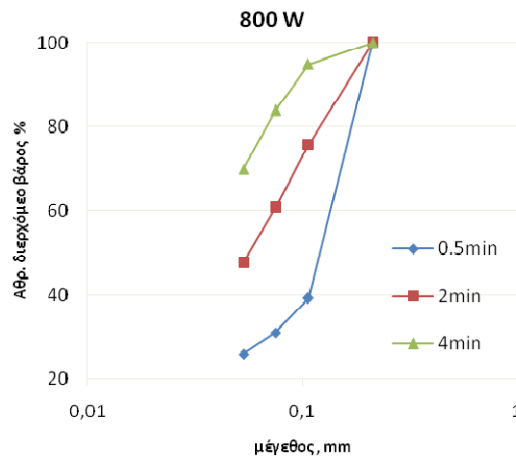
Από τον πίνακα 11 προκύπτουν τα διαγράμματα που δείχνουν το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος % συναρτήσει του μεγέθους προϊόντος για διαφορετικούς χρόνους λειοτρίβησης.



Διάγραμμα 9.7: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 0.212+0.106 mm για όλους τους χρόνους για 0 W.



Διάγραμμα 9.8: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 0.212+0.106 mm για όλους τους χρόνους για 400 W.



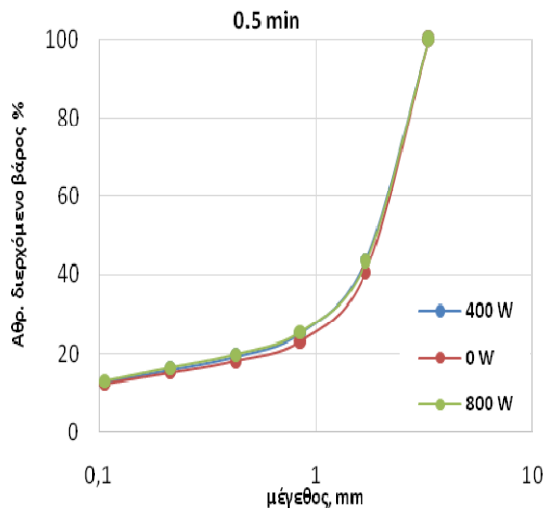
Διάγραμμα 9.9: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-0.212+0.106$ mm για όλους τους χρόνους για 800 W.

Από τα Διαγράμματα 9.7 - 9.9 παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης τόσο μειώνεται το μέγεθος του προϊόντος οπότε και οι καμπύλες του αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) μετατοπίζονται προς τα λεπτότερα κλάσματα δηλ. προς τα αριστερά.

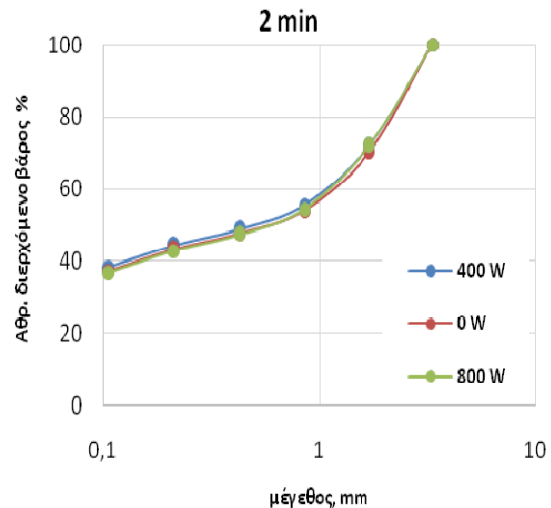
9.2 Επίδραση του επιπέδου ισχύος των μικροκυμάτων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τα τρία κοκκομετρικά κλάσματα ($-3.35+1.70$ mm, $-0.850+0.425$ mm και $-0.212+0.106$ mm) που δείχνουν το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος % συναρτήσει του μεγέθους των κοσκίνων (mm) για κάθε χρόνο λειοτρίβησης, για διαφορετικό επίπεδο μικροκυματικής ισχύος.

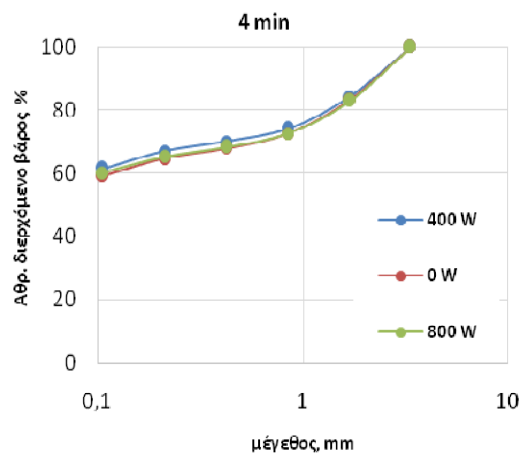
9.2.1 Τροφοδοσία $-3.35 + 1.70$ mm



Διάγραμμα 9.10: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 3.35+1.70 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 0.5 min



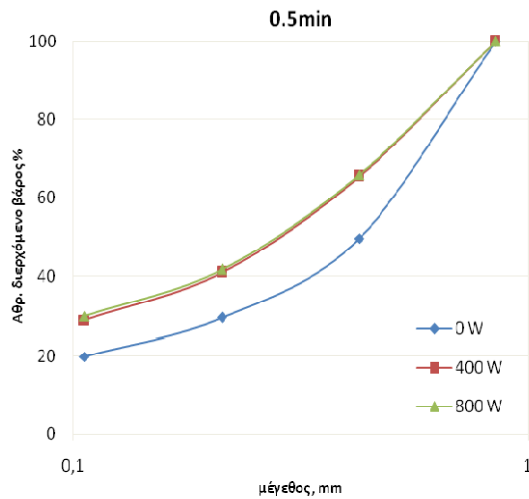
Διάγραμμα 9.11: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 3.35+1.70 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 2 min.



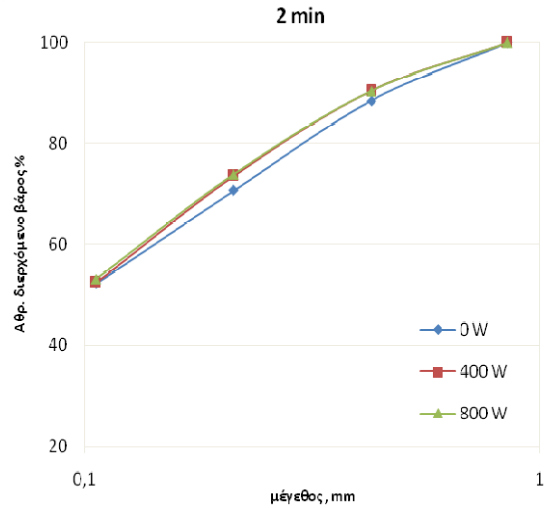
Διάγραμμα 9.12: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος - 3.35+1.70 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 4 min.

Στα Διαγράμματα 9.10 - 9.12 παρατηρείται ότι το υλικό της τάξης μεγέθους -3.35+1.70 mm δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφοροποιήσεις για κάθε χρόνο σε 0, 400 και 800 W. Ωστόσο, για μικρό χρόνο λειοτρίβησης (0.5 min) φαίνεται μια μικρή μείωση του μεγέθους (μετατόπιση της αθροιστικής κατανομής βάρους προς τα λεπτότερα κλάσματα) όταν το κλάσμα υποβλήθηκε σε μικροκυματική ακτινοβολία με επίπεδο ισχύος 800 W.

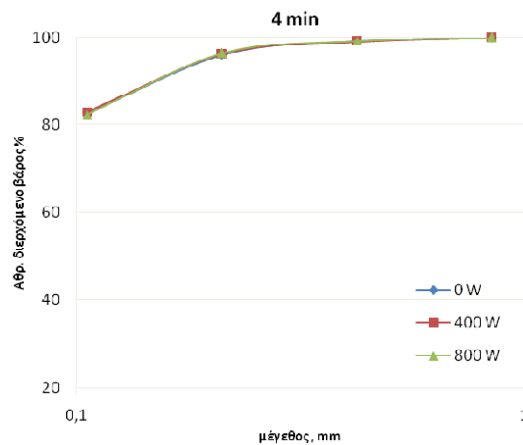
9.2.2 Τροφοδοσία -0.850 + 0.425 mm



Διάγραμμα 9.13: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.850+0.425 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 0.5 min.



Διάγραμμα 9.14: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.850+0.425 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 2 min.

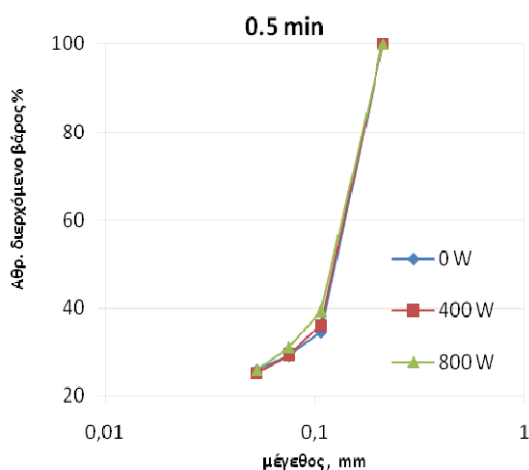


Διάγραμμα 9.15: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.850+0.425 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 4 min.

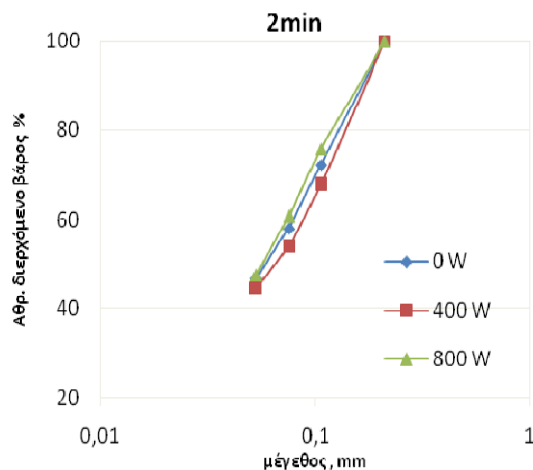
Από τα παραπάνω Διαγράμματα 9.13 - 9.15 παρατηρείται σημαντική διαφορά στο διάγραμμα που αφορά τον χρόνο λειοτρίβησης 0.5 min από τα 0 στα 400 ή 800 W, καθώς

φαίνεται ότι η αθροιστική καμπύλη μετατοπίζεται αριστερά προς τα λεπτότερα κλάσματα. Επίσης, παρατηρείται ότι για χρόνο 2 min η επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο δείγμα είναι μικρότερη, ενώ για 4 min χρόνο λειοτριβήσης η επίδραση είναι ασήμαντη.

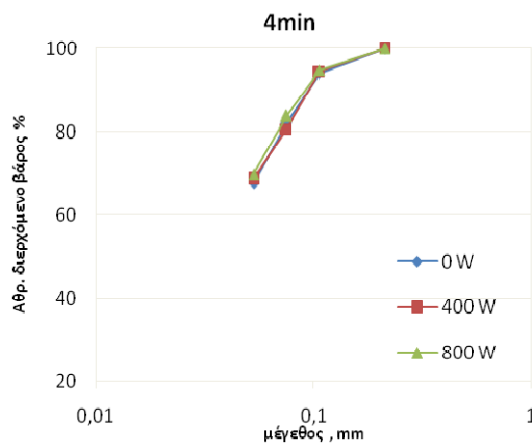
9.2.3 Τροφοδοσία -0.212 +0.106 mm



Διάγραμμα 11.16: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.212+0.106 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 0.5 min.



Διάγραμμα 11.17: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.212+0.106 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 2 min.



Διάγραμμα 11. 18: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος -0.212+0.106 mm σε 0, 400 και 800 W για χρόνο 4 min.

Στα Διαγράμματα 9.16 - 9.18 παρατηρείται ότι το υλικό τάξης μεγέθους $-0.212+0.106$ mm δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφοροποίηση για συγκεκριμένους χρόνους λειοτρίβησης. Ωστόσο, μια μικρή διαφοροποίηση παρατηρείται στους χρόνους 0.5 και 4 min όπου η αθροιστική καμπύλη για επίπεδο ισχύος 800 W μετατοπίζεται προς τα λεπτότερα κλάσματα.

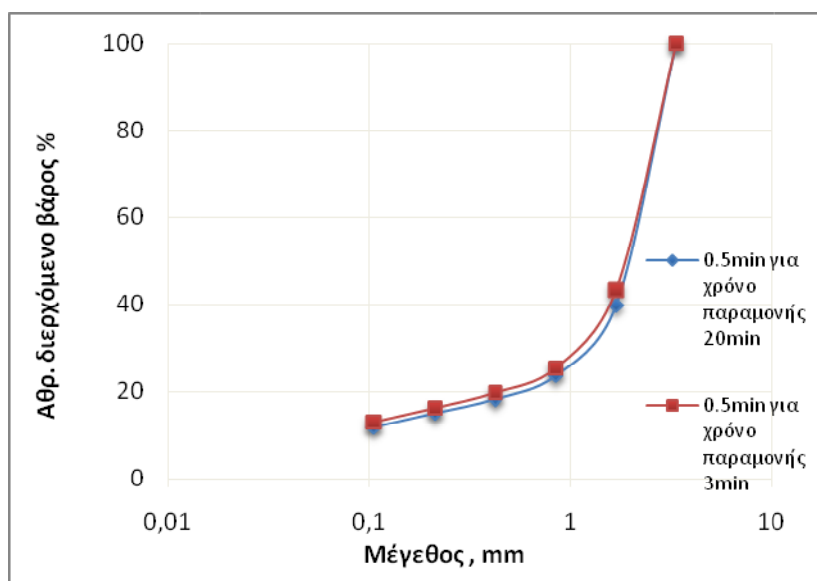
9.3 Επίδραση του χρόνου παραμονής στα μικροκύματα

Στο κοκκομετρικό κλάσμα $-3.35+1.70$ mm εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου παραμονής (3 και 20 min) της μικροκυματικής ακτινοβολίας, για χρόνο λειοτρίβησης 0.5 min και σταθερό επίπεδο ισχύος (800 W). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 12 στον οποίο φαίνεται το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) συναρτήσει του μεγέθους (mm).

Πίνακας 12: Κατανομή αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm στα 800 W για χρόνο παραμονής στον φούρνο μικροκυμάτων 20 min.

Μέγεθος	%Βάρος	% Αθρ. διερχόμενο βάρος
(mm)	0.5min	0.5min
3.35	0.00	100.00
1.70	60.24	39.76
0.85	16.02	23.73
0.425	5.45	18.28
0.212	3.28	14.99
0.106	3.05	11.94
-0.106	11.94	0.00
Σύνολο	100.00	

Από τον Πίνακα 12 προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα στο οποίο απεικονίζεται το κλάσμα $-3.35+1.70$ mm σε υποβαλλόμενη ισχύ 800W για δύο διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο φούρνο μικροκυμάτων, στον ίδιο χρόνο λειοτρίβησης 0.5 min.



Διάγραμμα 9. 19: Αθροιστική κατανομή του διερχόμενου βάρους % του κλάσματος -3.35+1.70 mm στα 800 W για διαφορετικό χρόνο παραμονής στο φούρνο μικροκυμάτων.

Από το Διάγραμμα 9.19 παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά για τον διαφορετικό χρόνο παραμονής του λατερίτη στο φούρνο μικροκυμάτων όταν οι συνθήκες λειοτρίβησης παρέμειναν σταθερές.

9.4 Προσδιορισμός του φαινομένου συντελεστή σχήματος (shape factor)

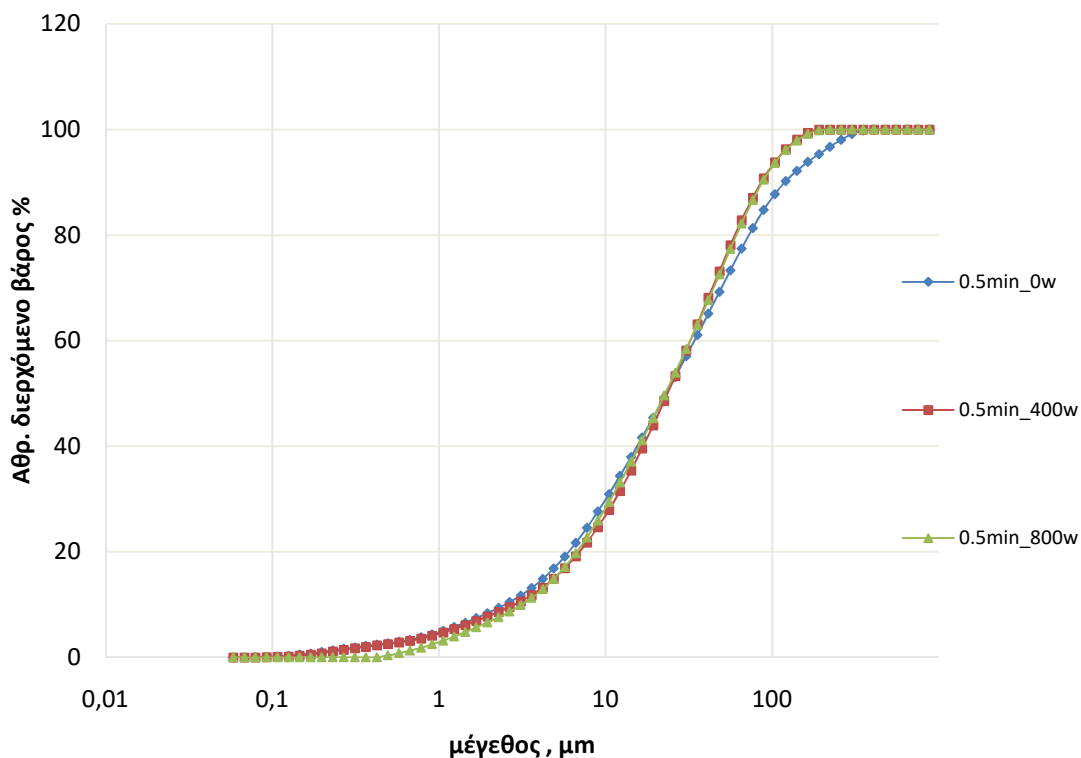
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στο τέλος κάθε λειοτρίβησης τα δείγματα ξηράνθηκαν και κοσκινίστηκαν σε μια σειρά κοσκίνων, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα μεγέθους τεμαχιδίων. Παρατηρήθηκε όμως, ότι ένα ευρύ φάσμα των προϊόντων λειοτρίβησης είχε μέγεθος $< 106 \mu\text{m}$. Έτσι, εμφανίστηκε η ανάγκη προσδιορισμού της κατανομής μεγέθους υλικών που είναι μικρότερα των $106 \mu\text{m}$, για να εξεταστεί μήπως υπάρχει κάποια διαφοροποίηση ως προς τα διαφορετικά επίπεδα ισχύος. Γενικά, για τα υλικά που είναι μικρότερης κοκκομετρίας εφαρμόζεται διαφορετική μέθοδος για τον προσδιορισμό της κατανομής του.

Οι κατανομές μεγέθους οι οποίες προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθόδους, συνήθως, αποκλίνουν μεταξύ τους και δεν αποτελεί η μια συνέχεια της άλλης, λόγω του ότι κάθε μέθοδος προσδιορίζει το μέγεθος των τεμαχιδίων με βάση τις δικές της παραδοχές.

Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του φαινομένου συντελεστή σχήματος, που είναι ο λόγος του αντιπροσωπευτικού μεγέθους μιας μεθόδου, προς το μέγεθος της άλλης μεθόδου (Πετράκης, 2019).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων που προέρχονται από την κοσκίνιση -106 μm , προσδιορίζεται η κατανομή τους με χρήση του κοκκομετρικού αναλυτή Laser, ο οποίος μετράει το ισοδύναμο μέγεθος (ή διάμετρο σφαίρας), ίσου όγκου με αυτόν του τεμαχίου.

Έτσι, για τις ανάγκες της σύγκρισης των δύο τεχνικών δημιουργήθηκαν 3 στενά κοκκομετρικά κλάσματα με τη μέθοδο της υγρής κοσκίνισης, $-0.600+0.425 \text{ mm}$ - $0.212+0.150 \text{ mm}$ και $-0.075+0.053 \text{ mm}$. Στη συνέχεια τα κλάσματα αυτά οδηγήθηκαν στον αναλυτή Laser για τον προσδιορισμό της αθροιστικής κατανομής μάζας %.



Διάγραμμα 9.20: Αθροιστική κατανομή βάρους (%) συναρτήσει του μεγέθους για 0, 400 και 800 W όπως προέκυψαν από τον αναλυτή Laser.

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή σχήματος (shape factor), υπολογίζεται για κάθε κλάσμα το μέσο γεωμετρικό του μέγεθος d_p ενώ, από τις μετρήσεις του αναλυτή Laser και μέσω μιας φόρμουλας του excel, υπολογίζεται το μέγεθος του d_{50} . Ο λόγος των δύο αυτών

παραμέτρων προσδιορίζει τον συντελεστή σχήματος ο οποίος έχει υπολογιστεί σύμφωνα με τον Πίνακα 13.

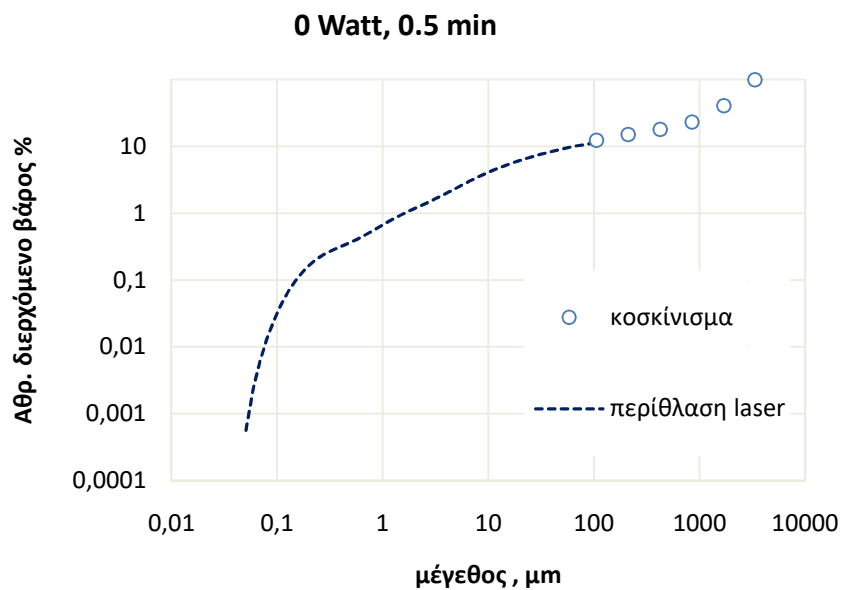
Πίνακας 13: Στοιχεία υπολογισμού συντελεστή σχήματος (*shape factor*).

Κατώτερο μέγεθος κλάσματος (μm)	Ανώτερο μέγεθος κλάσματος (μm)	Μέσο μέγεθος κλάσματος d_p	Μέγεθος $d_{50}(\text{Laser})$	Λόγος d_{50}/d_p
425	600	505.0	574.3	1.14
150	212	178.3	213.0	1.19
53	75	63.0	70.4	1.12
Μέσος όρος				1.15

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο συντελεστής σχήματος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνδεση των κατανομών μεγέθους των προϊόντων λειοτρίβησης που προέκυψαν από το κλάσμα μεγέθους +106 μm (κοσκίνιση) και -106 μm (αναλυτής Laser).

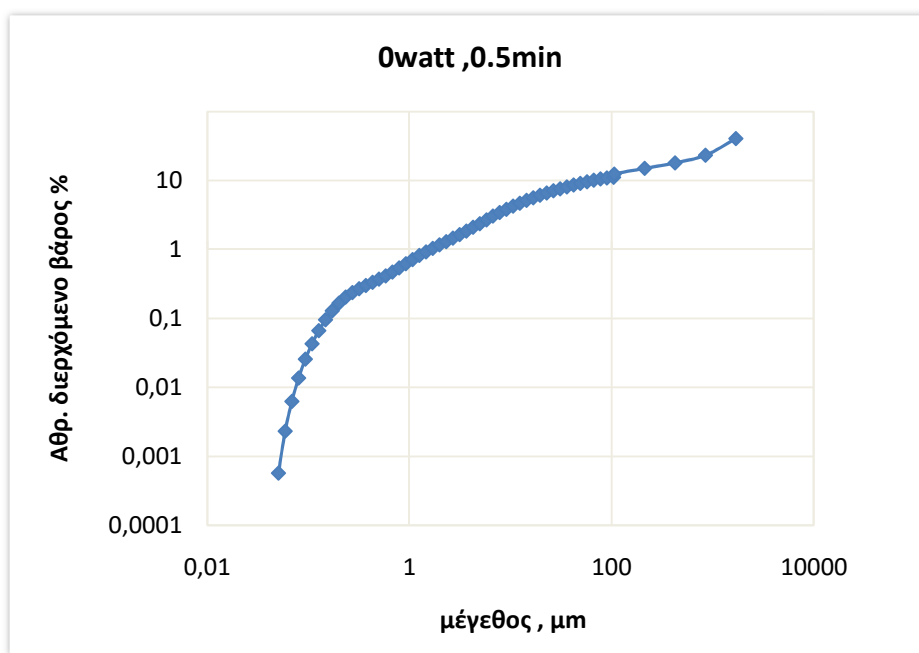
Όπως, αναφέρθηκε πιο πάνω οι κατανομές μεγέθους που προσδιορίστηκαν με τις 2 μεθόδους δεν αποτελούν η μία συνέχεια της άλλης, αλλά η κατανομή που έχει προκύψει από τον αναλυτή Laser είναι μετατοπισμένη σε χονδρότερα κλάσματα. Για το λόγο αυτό, εάν διαιρεθούν οι τιμές των ισοδύναμων μεγεθών σφαίρας με το συντελεστή σχήματος τότε προκύπτει το ακόλουθο Διάγραμμα 9.21.

Στο Διάγραμμα 9.21 παρουσιάζεται ως παράδειγμα το αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%), του κλάσματος -3.35+1.70 mm για επίπεδο ισχύος 0 W και χρόνο λειοτρίβησης 0.5 min. Στο παρακάτω Διάγραμμα (9.21) λοιπόν, μετά από την διαδικασία αυτή παρατηρείται ότι η κατανομή μετατοπίζεται σε λεπτότερα κλάσματα και κάτω από την κατανομή μεγέθους κοσκίνων.



Διάγραμμα 9.21: Μετατροπή της ισοδύναμης κατανομής σφαίρας σε κατανομή μεγέθους κοσκίνου.

Το Διάγραμμα 9.22 μπορεί να θεωρηθεί ως η συνολική κατανομή μεγέθους σωματιδίων που λαμβάνεται για το συγκεκριμένο προϊόν λειοτρίβησης. Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κατανομής σωματιδίων όλων των προϊόντων της λειοτρίβησης για το κλάσμα $-3.35+1.70\text{ mm}$.



Διάγραμμα 9.22: Η συνολική κατανομή μεγέθους σωματιδίων μετά το συνδυασμό των δύο τεχνικών.

9.5 Επίδραση της μικροκυματικής ακτινοβολίας στο μέγεθος d_{80} των προϊόντων λειοτρίβησης

Για όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα βρέθηκαν οι τιμές του d_{80} μέσω μίας φόρμουλας στο υπολογιστικό πρόγραμμα excel και σχηματίστηκαν διαγράμματα του d_{80} συναρτήσει του χρόνου για όλα τα κλάσματα.

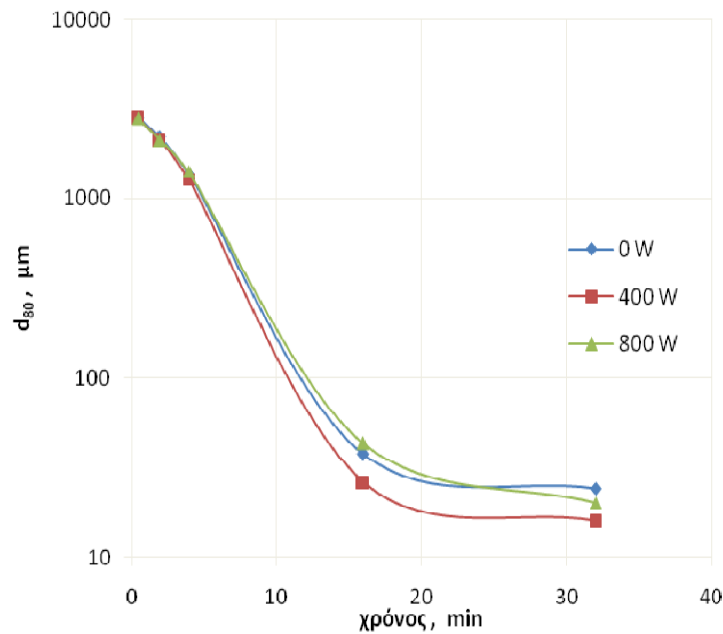
Τα σχετικά διαγράμματα απεικονίζονται στην συνέχεια.

9.5.1 Τροφοδοσία -3.35 + 1.70 mm

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του d_{80} του κλάσματος -3.35+1.70 mm και στο Διάγραμμα 9. 23 απεικονίζεται το d_{80} συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης.

Πίνακας 14: Τιμές d_{80} για το κλάσμα -3.35+1.70 mm.

Χρόνος (min)	d_{80} (μm)		
	0 W	400W	800W
0.5	2829.6	2788.7	2795.8
2	2186.8	2117.2	2117.2
4	1381.4	1279.1	1412.3
16	37.7	26.3	43.2
32	24.5	16.1	20.3



Διάγραμμα 9.23: Το d_{80} της τάξης μεγέθους $-3.35+1.70$ mm για 0, 400 και 800 W.

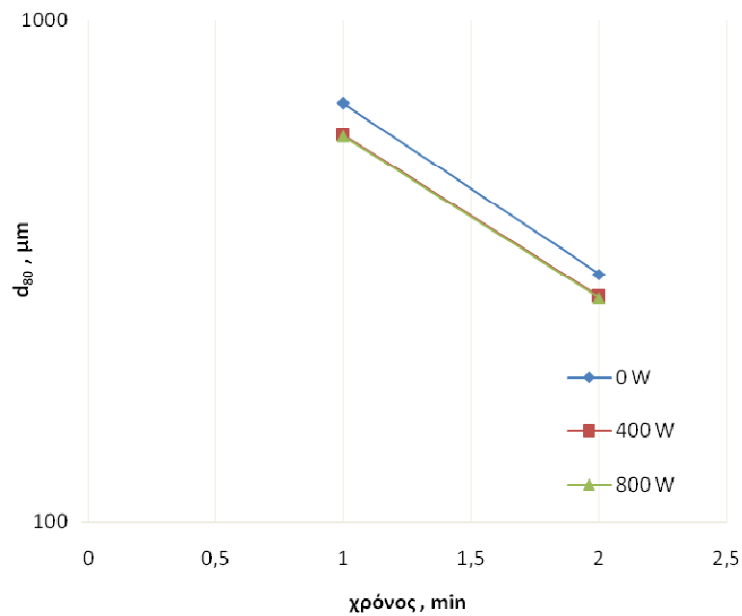
Στο Διάγραμμα 9.23 παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση του d_{80} στο επίπεδο μικροκυματικής ισχύος στα 400 W. Φαίνεται ότι το d_{80} από τα 0 στα 400 W μειώνεται αρκετά ενώ το d_{80} στα 800 W φαίνεται να πλησιάζει αρκετά τις τιμές του επιπέδου ισχύος 0 W όμως με μία μεταβαλλόμενη πορεία. Αναλυτικότερα για τους χρόνους λειοτρίβησης 0.5, 2 και 32 min είναι μικρότερο από τις αντίστοιχες τιμές του επιπέδου ισχύος 0 W ενώ στους χρόνους 4 και 16 min μεγαλύτερες.

9.5.2 Τροφοδοσία $-0.850 + 0.425$ mm

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του d_{80} του κλάσματος $-0.850+0.425$ mm και στο Διάγραμμα 9.24 απεικονίζεται το d_{80} συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης.

Πίνακας 15: Μετρήσεις του d_{80} για το κλάσμα $0.850+0.425\text{ mm}$.

Χρόνος (min)	d_{80} (μm)		
	0 W	400 W	800 W
0.5	681.2	589.8	587.3
2	311.8	281.5	279.6



Διάγραμμα 9.24: Το d_{80} της τάξης μεγέθους $-0.850+0.425\text{ mm}$ για 0 , 400 και 800 W.

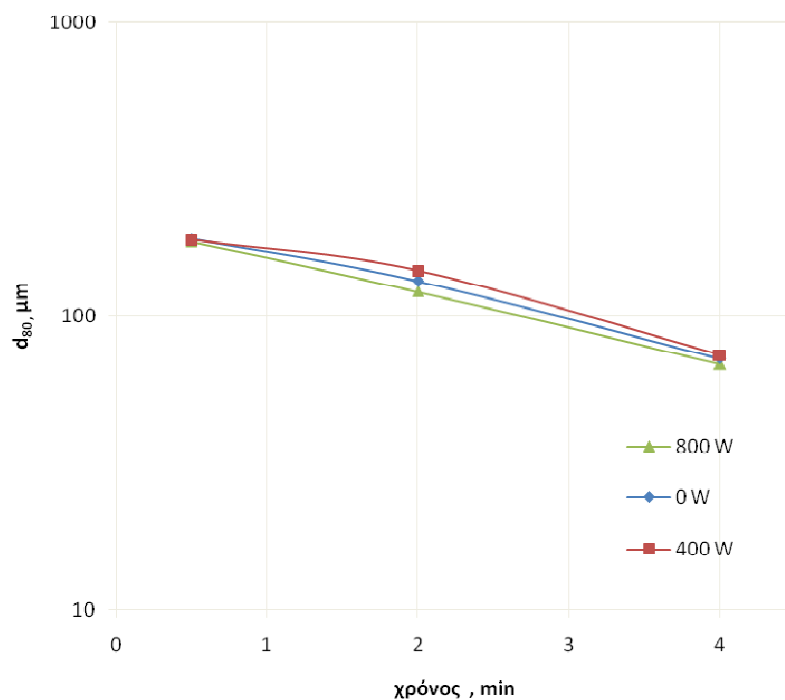
Από το Διάγραμμα 9.24 για το κλάσμα $-0.850+0.425\text{ mm}$ φαίνεται σημαντική μείωση του d_{80} από τα 0 W στα 400 W ενώ από τα 400 στα 800 W παρατηρείται μεν μία μικρή μείωση η οποία δεν θεωρείται σημαντική.

9.5.3 Τροφοδοσία -0.212 + 0.106 mm

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι μετρήσεις του d_{80} του κλάσματος -0.212+0.106 mm και στο Διάγραμμα 9. 25 απεικονίζεται το d_{80} συναρτήσει του χρόνου λειοτρίβησης.

Πίνακας 16: Μετρήσεις του d_{80} για το κλάσμα 0.212+0.106 mm.

Χρόνος (min)	d_{80} (μm)		
	0 W	400 W	800 W
0.5	183.4	182.1	179.7
2	131.9	142.7	121.5
4	71.7	73.7	68.6



Διάγραμμα 9.25: Το d_{80} της τάξης μεγέθους -0.212+0.106 mm για 0, 400 και 800 W.

Από το Διάγραμμα 9.25 για το κλάσμα $-0.212+0.106\text{ mm}$, παρατηρείται ότι από τα 0 W στα 400 W υπάρχει μια μικρή αύξηση του d_{80} , ενώ στα 800 W παρατηρείται μια μείωση σε σχέση με τα άλλα δυο επίπεδα ισχύος.

9.6 Προσδιορισμός του ρυθμού θραύσης

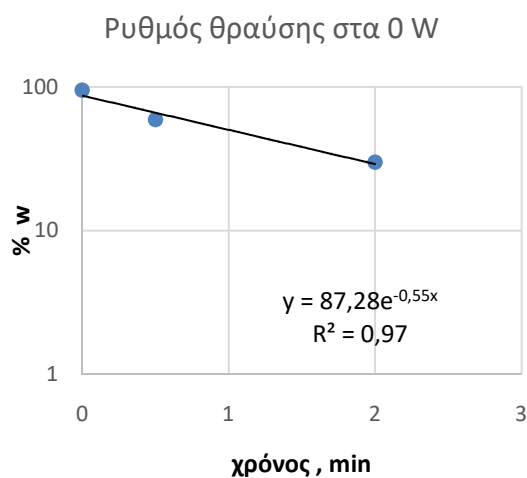
Για το κάθε κλάσμα μελετήθηκε ο ρυθμός θραύσης για 0, 400 και 800 W, στα οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα. Με την βοήθεια της σχέσης (8)(§4.2.2) προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα τα οποία παριστάνουν το βάρος (%) υλικού που παραμένει σε κάθε τάξη μεγέθους συναρτήσει του χρόνου λειοτριβήσης. Ακόμη, είναι γνωστό πως ο ρυθμός θραύσης είναι ανεξάρτητος του χρόνου και η κλίση κάθε ευθείας είναι ο ρυθμός θραύσης S_i που αντιστοιχεί σε κάθε διαφορετική ισχύ μικροκυμάτων. Επομένως, από την κλίση της κάθε ευθείας μπορούμε να βρούμε το S_i (min^{-1}).

Στη συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα του (%) βάρους συναρτήσει του χρόνου λειοτριβήσης και για τα τρία κλάσματα.

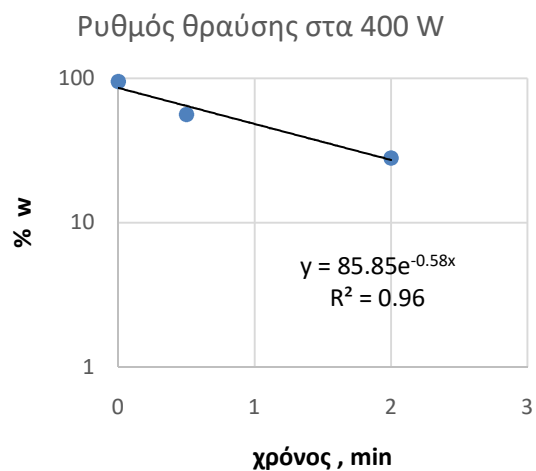
9.6.1 Τροφοδοσία $-3.35 + 1.70\text{ mm}$

Πίνακας 17: Βάρος (%) υλικού που έχει παραμείνει στην τάξη μεγέθους $-3.35+1.70\text{ mm}$ σε σχέση με τον χρόνο για 0, 400 και 800 W.

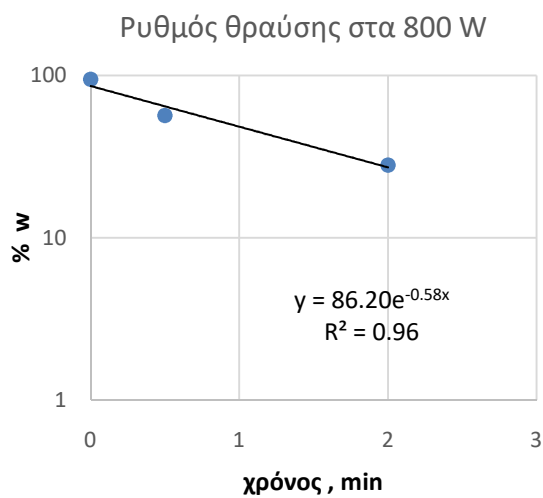
Χρόνος (min)	% Παραμένον βάρος		
	0W	400W	800W
0	95	95	95
0.5	59.2	56.2	56.7
2	29.9	28.1	28.1



Διάγραμμα 9.26: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-3.35+1.70$ mm σε 0 W.



Διάγραμμα 9.27: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-3.35+1.70$ mm σε 400 W.



Διάγραμμα 9.28: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-3.35+1.70$ mm 800 W.

Οι ρυθμοί θραύσης του κλάσματος $-3.35+1.70$ mm που προκύπτουν από τα διαγράμματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18: Ρυθμοί θραύσης του κλάσματος $-3.35+1.70\text{ mm}$ για διαφορετική ισχύ μικροκυμάτων.

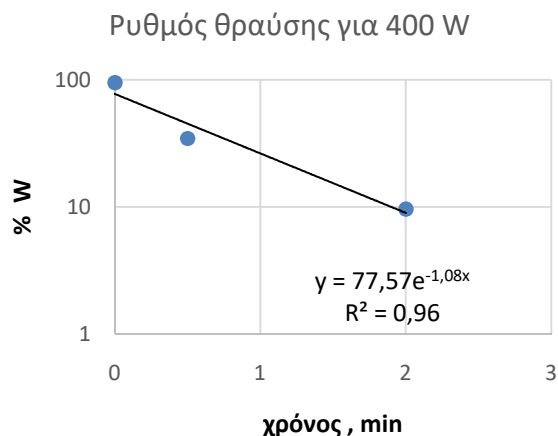
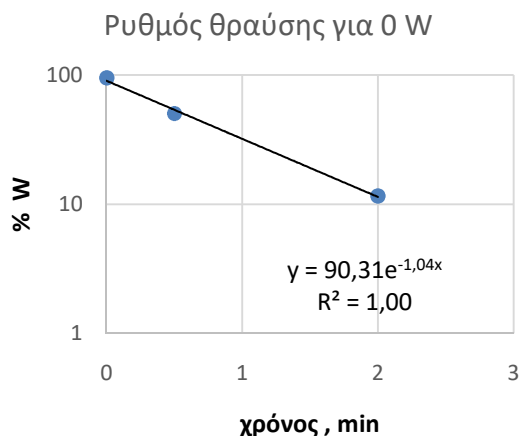
Ισχύς(W)	$S_i\text{ (min}^{-1}\text{)}$
0	0.55
400	0.58
800	0.58

Από τον Πίνακα 18 φαίνεται ότι για την τάξη μεγέθους $-3.35+1.70\text{ mm}$ από τα 0 στα 400W ο ρυθμός θραύσης αυξάνει, ενώ από τα 400 στα 800W δεν παρατηρήθηκε κάποια αύξηση.

9.6.2 Τροφοδοσία $-0.850 + 0.425\text{ mm}$

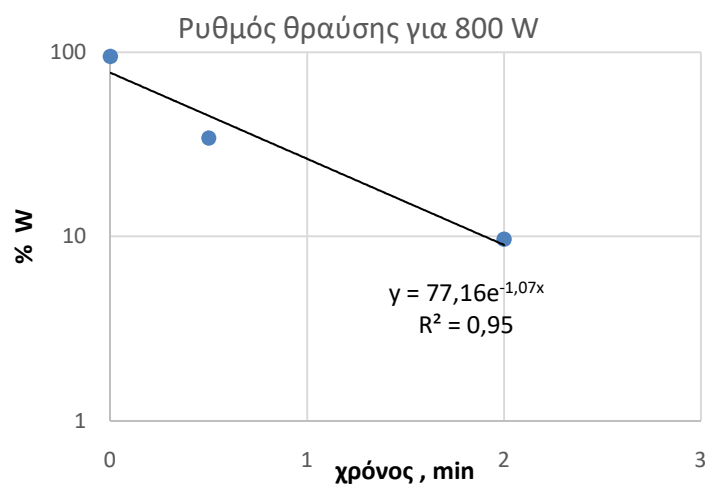
Πίνακας 19: Βάρος (%) υλικού που έχει παραμείνει στην τάξη μεγέθους $-0.850+0.425\text{ mm}$ για 0, 400 και 800 W.

Χρόνος (min)	% Παραμένον βάρος		
	0W	400W	800W
0	95	95	95
0.5	50.28	34.51	34.18
2	11.56	9.58	9.65



Διάγραμμα 9.29: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.850+0.425$ mm για 0 W.

Διάγραμμα 9.30: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.850+0.425$ mm για 400 W.



Διάγραμμα 9.31: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.850+0.425$ mm για 800 W.

Οι ρυθμοί θραύσης του κλάσματος $-0.850+0.425$ mm που προκύπτουν από τα διαγράμματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Ρυθμοί θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.850+0.425\text{ mm}$ για διαφορετική ισχύ μικροκυμάτων.

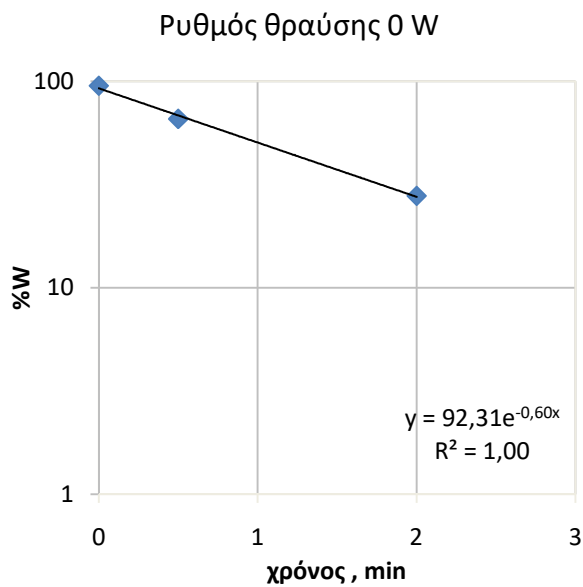
Ισχύς (W)	$S_i\text{ (min}^{-1}\text{)}$
0	1.04
400	1.08
800	1.07

Όπως και στο προηγούμενο κλάσμα ο ρυθμός θραύσης προκύπτει από την κλίση των ευθειών των διαγραμμάτων. Από τους ρυθμούς θραύσης φαίνεται ότι η σημαντικότερη αλλαγή είναι ανάμεσα στα 0 και τα 400 W καθώς, υπάρχει η μεγαλύτερη αύξηση.

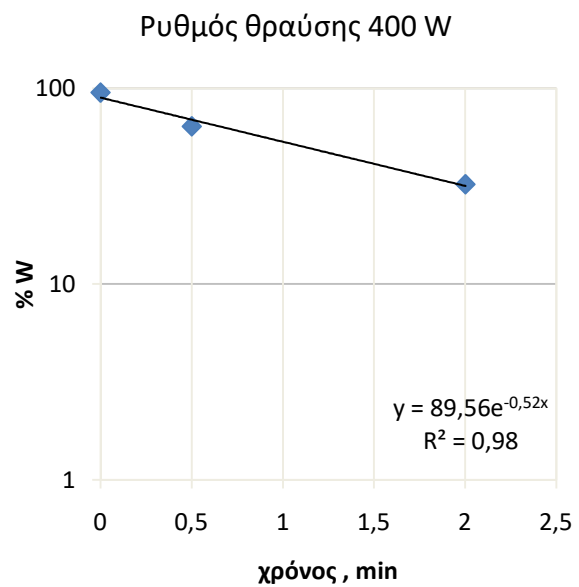
9.6.3 Τροφοδοσία $-0.212 + 0.106\text{ mm}$

Πίνακας 21: Βάρος (%) υλικού που έχει παραμείνει στην τάξη μεγέθους $-0.212+0.106\text{ mm}$ για 0 , 400 και 800 W.

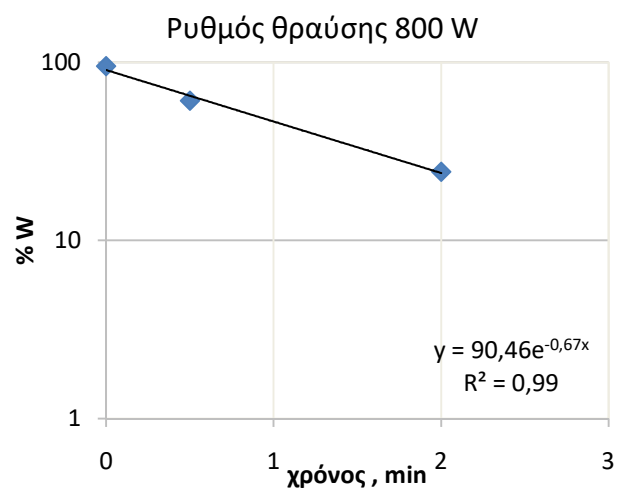
Χρόνος (min)	% Παραμένον βάρος		
	0W	400W	800W
0	95	95	95
0.5	65.66	63.87	60.74
2	27.82	32.35	24.27



Διάγραμμα 9.32: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.212+0.106$ mm για 0 W.



Διάγραμμα 9.33: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.212+0.106$ mm για 400 W.



Διάγραμμα 9.34: Ρυθμός θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.212+0.106$ mm για 800 W.

Οι ρυθμοί θραύσης που προέκυψαν από τα Διαγράμματα 9.32 – 9.34 για το κλάσμα $-0.212+0.106\text{ mm}$ παρατίθενται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22: Ρυθμοί θραύσης της τάξης μεγέθους $-0.212+0.106\text{ mm}$ για διαφορετική ισχύ μικροκυμάτων.

Ισχύς (W)	$S_i (\text{min}^{-1})$
0	0.60
400	0.52
800	0.67

Όπως, έχει ήδη αναφερθεί για το προηγούμενο κλάσμα από την κλίση των ευθειών μπορεί να προσδιορισθεί ο ρυθμός θραύσης. Έτσι παρατηρείται ότι ο ρυθμός θραύσης με την αύξηση της ισχύος αυξάνει με την σημαντικότερη αύξηση να είναι ανάμεσα στα 0 και τα 800 W.

9.7 Ρυθμός θραύσης συναρτήσει του μεγέθους τροφοδοσίας

Με τη χρήση της εντολής solver του προγράμματος excel έγινε επίλυση του μοντέλου κατά Austin et al. (1984) το οποίο λαμβάνει υπόψη το ρυθμό θραύσης συναρτήσει του μεγέθους τροφοδοσίας. Σκοπός της επίλυσης ήταν να βρεθούν οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων που ελαχιστοποιούν το σφάλμα μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και του μοντέλου. Οι παράμετροι αυτοί είναι οι a_t , a , μ και A . Είναι γνωστό πως οι παράμετροι a και A εξαρτώνται από το υλικό, άρα πρέπει οι τιμές τους να είναι ίδιες για την διαφορετική ισχύ που υποβάλλονται τα δείγματα. Οι παράμετροι μ και a_t εξαρτώνται από τις συνθήκες λειοτριβήσεως οι οποίες και μεταβάλλονται για 0, 400 και 800 W. Τέλος, το μέγεθος τροφοδοσίας που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ανώτερο μέγεθος της κάθε τάξης μεγέθους, όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες. Στον Πίνακα 23 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επίλυση για το κλάσμα $-3.35+1.70\text{ mm}$ (0 W) και στους Πίνακες 24 και 25 για τις μικροκυματικές ακτινοβολίες με επίπεδο ισχύος 400 και 800 W, αντίστοιχα.

Πίνακας 23: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 0 W.

0 W			
Ανώτερο Μέγεθος (mm)	Πειραματικό $S_{i(\text{exp})}$	Μοντέλο $S_{i(\text{meas})}$	Διαφορά τετραγώνων $(S_{i(\text{exp})} - S_{i(\text{meas})})^2$
3.35	0.55	0.55	0.00
0.850	1.04	1.04	0.00
0.212	0.68	0.68	0.00
Σύνολο			0.00

Πίνακας 24: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 400 W.

400 W			
Ανώτερο Μέγεθος (mm)	Πειραματικό $S_{i(\text{exp})}$	Μοντέλο $S_{i(\text{meas})}$	Διαφορά τετραγώνων $(S_{i(\text{exp})} - S_{i(\text{meas})})^2$
3.35	0.58	0.58	0.00
0.850	1.08	1.08	0.00
0.212	0.70	0.70	0.00
Σύνολο			0.00

Πίνακας 25: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 800 W.

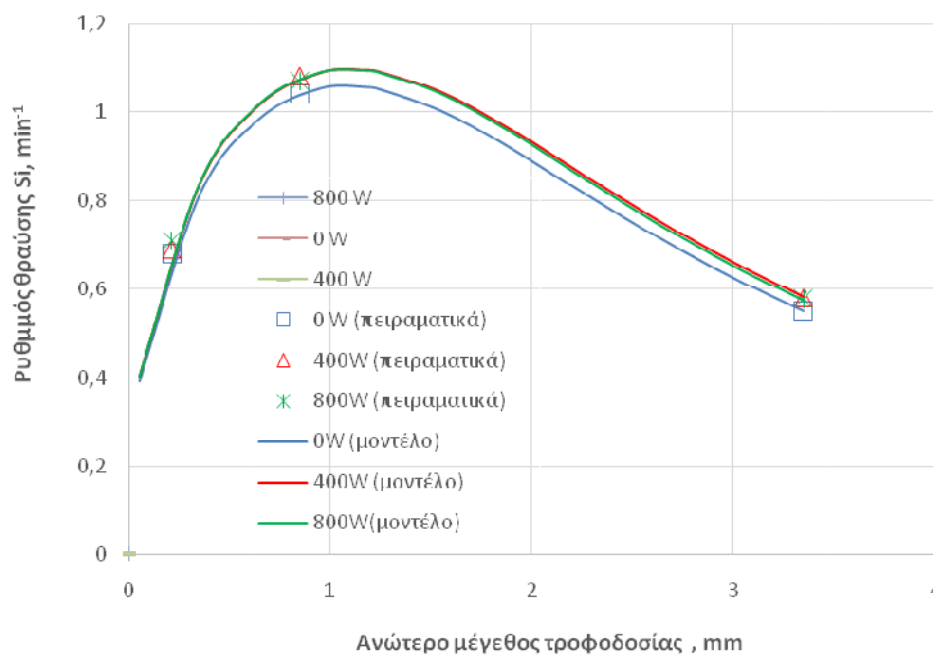
800 W			
Ανώτερο Μέγεθος (mm)	Πειραματικό $S_{i(\text{exp})}$	Μοντέλο $S_{i(\text{meas})}$	Διαφορά τετραγώνων $(S_{i(\text{exp})} - S_{i(\text{meas})})^2$
3.35	0.58	0.58	0.00
0.850	1.08	1.08	0.00
0.212	0.71	0.71	0.00
Σύνολο			0.00

Τέλος, στον παρακάτω Πίνακα 26 φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των παραμέτρων για όλες τις υποβληθείσες ισχύος μικροκυμάτων που δόθηκαν από την επίλυση με βάση τους παραπάνω πίνακες.

Πίνακας 26: Παράμετροι για 0, 400 και 800 W.

W	α_T	α	μ	λ
0	1.24	0.38	2.18	2.23
400	1.28	0.38	2.22	2.23
800	1.28	0.38	2.20	2.23

Από τους πίνακες προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα στο οποίο φαίνεται ο ρυθμός θραύσης συναρτήσει του ανώτερου μεγέθους τροφής για 0, 400 και 800 W.



Διάγραμμα 9.35: Σύγκριση ρυθμού θραύσης πειραματικών μετρήσεων και μοντέλου σε σχέση με το ανώτερο μέγεθος τροφοδοσίας για όλα τα επίπεδα ισχύος.

Στο Διάγραμμα 9.35 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το μέγεθος τροφής μέχρι να φτάσει στην τιμή $\chi=1$ τόσο αυξάνεται και ο ρυθμός θραύσης. Όμως, είναι εμφανής μια μικρή διαφοροποίηση ανάμεσα στα 0 και τα 400W (ή 800 W) καθώς ο ρυθμός θραύσης στα 400 ή 800 W φαίνεται να είναι μεγαλύτερος. Στα 800 W παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση από τα 400 W.

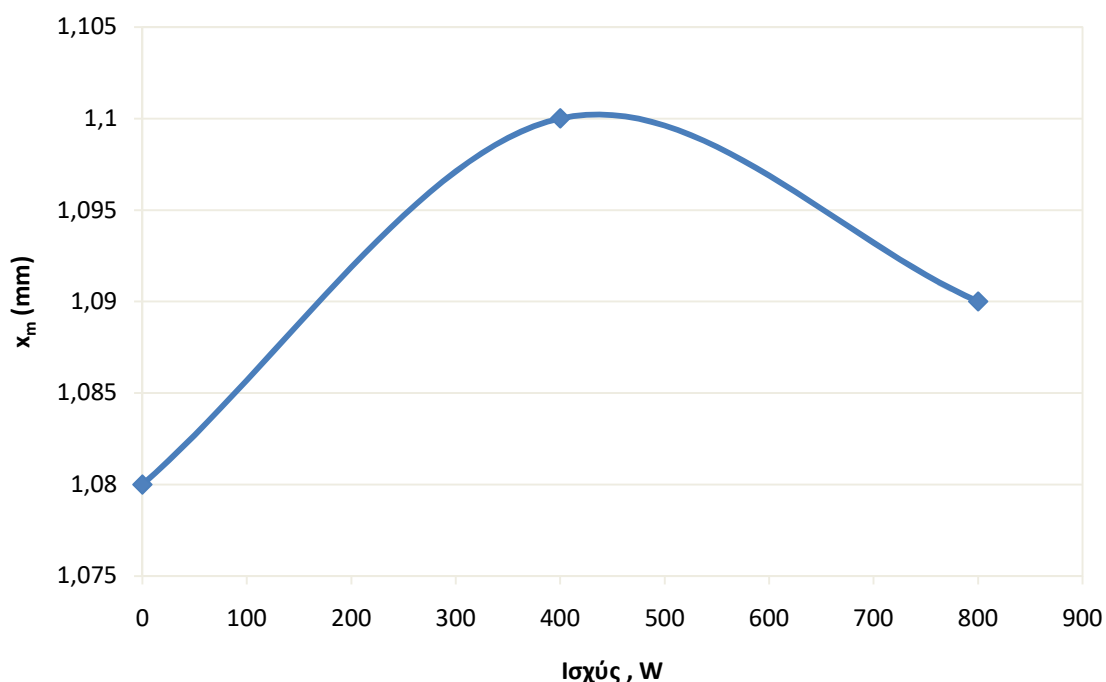
9.8 Σχέση ρυθμού θραύσης- ισχύος μικροκυμάτων

Από το Διάγραμμα 9.35 παρατηρείται ότι για κάθε επίπεδο ισχύος υπάρχει ένα μέγιστο μέγεθος της τάξης μεγέθους (x_m) όπου ο ρυθμός θραύσης παίρνει τη μέγιστη τιμή του (S_m). Στους παρακάτω Πίνακες 27 και 28 φαίνονται τα μέγιστα μεγέθη της τάξης μεγέθους (x_m) και τα μέγιστα σημεία του ρυθμού θραύσης (S_m) για κάθε επίπεδο ισχύος.

Πίνακας 27: Πίνακας μέγιστου μεγέθους της τάξης μεγέθους (x_m) σε σχέση με την ισχύ των μικροκυμάτων.

Ισχύς (W)	x_m (mm)
0	1.08
400	1.1
800	1.09

Η σχέση του μέγιστου μεγέθους της τάξης μεγέθους συναρτήσει των επιπέδων μικροκυματικής ισχύος, η οποία προκύπτει από τον Πίνακα 26, φαίνεται στο Διάγραμμα 9.36.



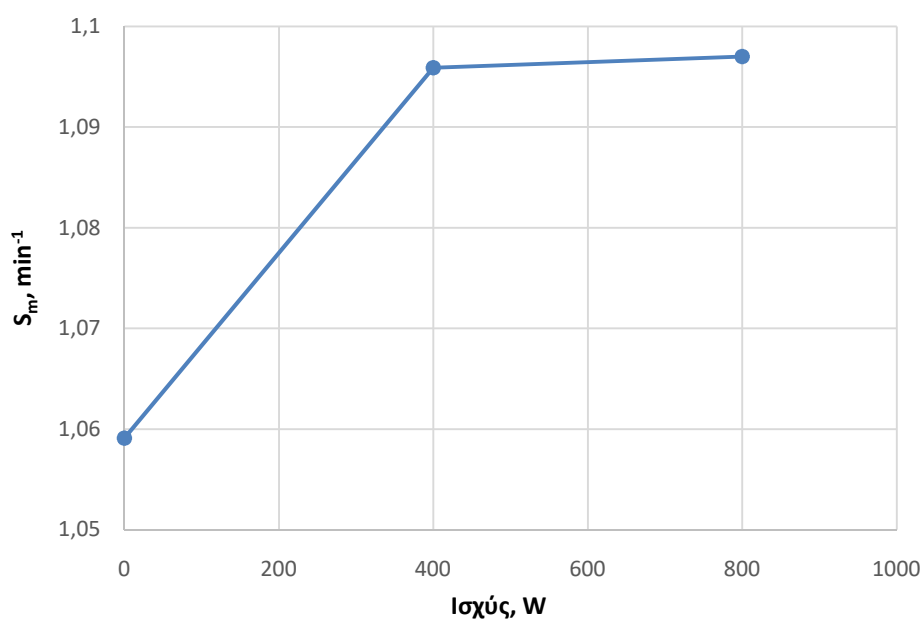
Διάγραμμα 9.36: Σχέση μέγιστου μεγέθους της τάξης μεγέθους σε σχέση με τα επίπεδα ισχύος 0, 400 και 800 W.

Στο Διάγραμμα 9.36 παρατηρείται ότι η σχέση του μέγιστου μεγέθους (x_m) σε σχέση με τα διαφορετικά επίπεδα ισχύος περιγράφεται με μία καμπύλη. Από ότι φαίνεται από τα 0 στα 400 W υπάρχει αύξηση του μέγιστου μεγέθους (x_m) ενώ στα 800 W παρατηρείται ότι υπάρχει μία μείωση σε μία ενδιάμεση του 0 και 400 W.

Στο Διάγραμμα 9.37 απεικονίζεται η σχέση του μέγιστου ρυθμού θραύσης με την ισχύ των μικροκυμάτων, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 28.

Πίνακας 28: Μέγιστος ρυθμός θραύσης σε σχέση με την ισχύ των μικροκυμάτων.

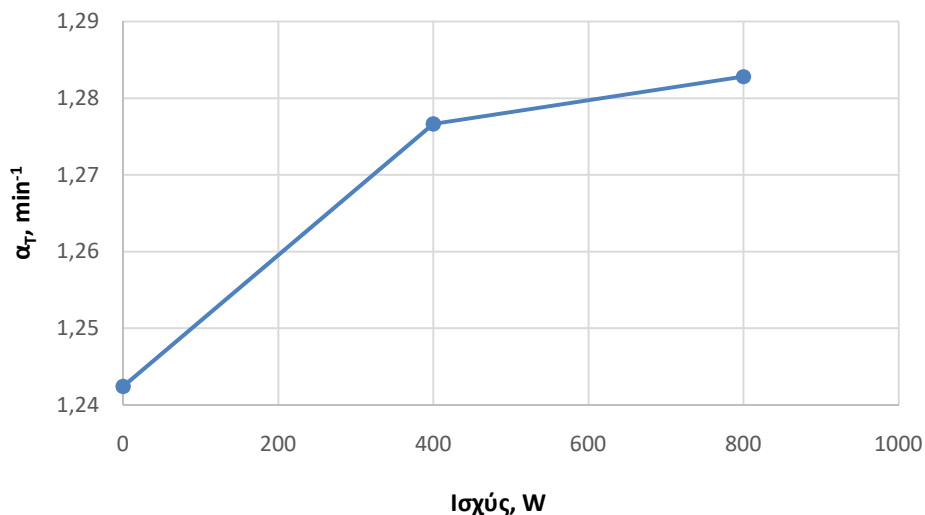
Ισχύς (W)	S_m (min^{-1})
0	1.059
400	1.096
800	1.097



Διάγραμμα 9.37: Σχέση μέγιστου ρυθμού θραύσης σε σχέση με την ισχύ των μικροκυμάτων.

Φαίνεται πως με την αύξηση της ισχύος από τα 0 στα 400 W υπάρχει και αύξηση του μέγιστου ρυθμού θραύσης, ενώ από τα 400 στα 800 W η αύξηση είναι μικρότερη.

Στο Διάγραμμα 9.38 απεικονίζεται η σχέση της παραμέτρου α_T με την ισχύ των μικροκυμάτων. Υπενθυμίζεται ότι α_T είναι ο ρυθμός θραύσης στο $x_i=1mm$



Διάγραμμα 9.38: Σχέση του ρυθμού θραύσης α_T σε σχέση με την ισχύ των μικροκυμάτων.

Φαίνεται πως με την αύξηση της ισχύος από 0 σε 400 W σημειώνεται σημαντική αύξηση του ρυθμού θραύσης α_T , ενώ από τα 400 στα 800 W η αυξάνει αλλά με πιο αργό ρυθμό.

9.10 Συνάρτηση θραύσης

Με τη χρήση της εντολής solver του προγράμματος excel έγινε επίλυση του μοντέλου σύμφωνα με τη μέθοδο ΒΠ και τις εξισώσεις (11) και (12) από τη θεωρία (§4.2.3). Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για μικρούς χρόνους λειοτρίβησης και σε ένα στενό κοκκομετρικό κλάσμα, στην προκειμένη περίπτωση επιλέχθηκε το $-3.35+2.36 \text{ mm}$ για $t=0.5 \text{ min}$. Σκοπός της επίλυσης ήταν να βρεθούν οι βέλτιστες τιμές που ελαχιστοποιούν το σφάλμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες. Συγκεκριμένα Στον Πίνακα 29 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επίλυση για το κλάσμα $-3.35+1.70 \text{ mm}$ για το αρχικό υλικό (0 W) και στους Πίνακες 30 και 31 για τις μικροκυματικές ακτινοβολίες ισχύος 400 και 800 W, αντίστοιχα.

Πίνακας 29: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 0W.

0 W			
Σχετικό μέγεθος	Πειραματικό $B_{i,j \text{ exp}}$	Μοντέλο $B_{i,j \text{ meas}}$	Διαφορά τετραγώνων $(B_{i,j \text{ exp}} - B_{i,j \text{ meas}})^2$
1.00	1.00	1.00	0.00
0.51	0.56	0.56	0.00
0.25	0.42	0.42	0.00
0.13	0.35	0.34	0.00
0.06	0.28	0.28	0.00
Σύνολο			0.00

Πίνακας 30: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 400 W.

400 W			
Σχετικό μέγεθος	Πειραματικό $B_{i,j \text{ exp}}$	Μοντέλο $B_{i,j \text{ meas}}$	Διαφορά τετραγώνων $(B_{i,j \text{ exp}} - B_{i,j \text{ meas}})^2$
1.00	1.00	1.00	0.00
0.51	0.55	0.55	0.00
0.25	0.41	0.41	0.00
0.13	0.32	0.32	0.00
0.06	0.26	0.26	0.00
Σύνολο			0.00

Πίνακας 31: Πειραματικές μετρήσεις και εκτιμήσεις μοντέλου για 800 W.

800W			
Σχετικό μέγεθος	Πειραματικό $B_{i,j \text{ exp}}$	Μοντέλο $B_{i,j \text{ meas}}$	Διαφορά τετραγώνων $(B_{i,j \text{ exp}} - B_{i,j \text{ meas}})^2$
1.00	1.00	1.00	0.00
0.51	0.57	0.57	0.00
0.25	0.43	0.43	0.00
0.13	0.34	0.34	0.00
0.06	0.27	0.27	0.00
Σύνολο			0.00

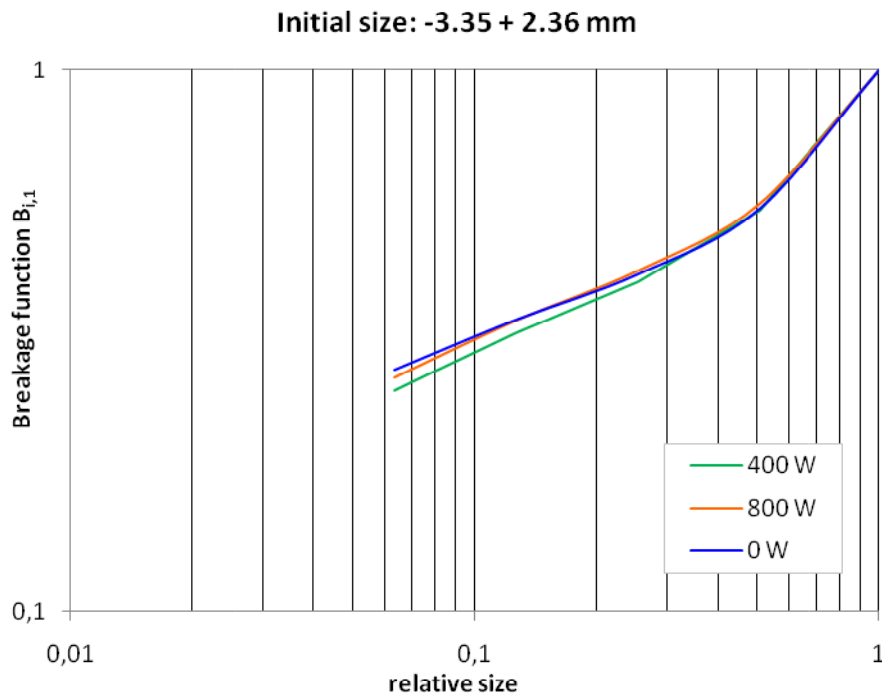
Οι παράμετροι υπολογίζονται σύμφωνα με τη σχέση (12) από τη θεωρία (§4.2.2.). Είναι γνωστό ότι οι παράμετροι φ και β δείχνουν τη θραύση στα χονδρά κλάσματα (κοντά στο μέγεθος της τροφοδοσίας), όσο μεγαλύτερα είναι τόσο πιο πολύ θραύονται τα χονδρά κλάσματα, ενώ το γ δείχνει την παραγωγή των ψιλών, όσο μικρότερο είναι τόσο περισσότερα ψιλά παράγονται (Deniz, 2016).

Στον ακόλουθο Πίνακα 32 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων.

Πίνακας 32: Παράμετροι για 0 , 400 και 800 W.

Ισχύς (W)	φ	γ	β
0	0.63	0.29	3.3
400	0.64	0.33	3.3
800	0.66	0.32	3.3

Στο Διάγραμμα 9.37 απεικονίζεται η αθροιστική συνάρτηση θραύσης συναρτήσει του σχετικού μεγέθους.



Διάγραμμα 9.37: Αθροιστική συνάρτηση θραύσης συναρτήσει του σχετικού μεγέθους για 0 , 400 και 800 W.

Από το Διάγραμμα 9.37 είναι εμφανής η διαφορά ανάμεσα στα 0 και 800 W καθώς οι καμπύλες εμφανίζουν μία απόκλιση. Η παράμετρος φ φαίνεται να είναι υψηλότερη στα 800 W. Επίσης, η παράμετρος γ φαίνεται να έχει την υψηλότερη τιμή στα 400 W όχι όμως με σημαντική διαφορά από τα 800 W. Δηλαδή αυτό σημαίνει ότι στα 800 W έχουμε μεγαλύτερη θραύση και στα 400 W έχουμε την χαμηλότερη παραγωγή ψιλών υλικών από την λειοτρίβηση.

10. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η βελτιστοποίηση της λειοτρίβησης λατερίτη σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο με χρήση διαφορετικής μικροκυματικής ισχύος. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η απόδοση του λατερίτη κατά το στάδιο της λειοτρίβησης του υλικού σε συνάρτηση με το μέγεθος του προϊόντος αλλάζοντας επίπεδα μικροκυματικής ισχύος καθώς και το μέγεθος της τροφοδοσίας. Αρχικά, από τα διαγράμματα του αθροιστικώς διερχόμενου βάρους (%) σε σχέση με το μέγεθος του προϊόντος και για κάθε επίπεδο ισχύος προέκυψε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης τόσο μειώνεται το μέγεθος του προϊόντος.

Από τα διαγράμματα αυτά και με βάση το μέγεθος για το οποίο διέρχεται το 80% του υλικού (d_{80}) προέκυψε ότι για κάθε χρόνο λειοτρίβησης το επίπεδο ισχύος των 400 W είναι πιο αποδοτικό για το χονδρό κλάσμα ενώ για τα ψιλότερα κλάσματα το επίπεδο ισχύος των 800 W είναι αυτό με την σημαντικότερη επίδραση.

Οι ειδικοί ρυθμοί θραύσης (S_i) του λατερίτη για το χονδρό κλάσμα αυξάνονται με την αύξηση κλασμάτων μεγέθους μέχρι να επιτευχθεί μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται.

Η επεξεργασία με μικροκύματα αυξάνει το ποσοστό θραύσης στα λεπτά κλάσματα.

Από την μελέτη του κινητικού μοντέλου του ειδικού ρυθμού θραύσης προσδιορίστηκαν οι παράμετροι του αρχικού δείγματος και συγκρίθηκαν με τις παραμέτρους του επεξεργασμένου δείγματος, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Μπορεί να θεωρηθεί ότι το μέταλλευμα επεξεργασμένου λατερίτη με μικροκύματα σπάει γρηγορότερα από το αρχικό όπως φαίνεται από τις παραμέτρους S_i και α .

Από τα συνάρτηση θραύσης προσδιορίστηκαν χαρακτηριστικές παράμετροι για το αρχικό και το επεξεργασμένο μέταλλευμα λατερίτη και διαπιστώθηκε ότι ο λατερίτης που έχει υποστεί επεξεργασία με μικροκύματα (800W) παράγει περισσότερο χονδρόκοκκο υλικό από το μη επεξεργασμένο λαμβάνοντας υπόψη την τις τιμές του $B_{i,j}$, γ , φ .

Με βάση τα παραπάνω, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο λατερίτης Καστοριάς που έχει υποστεί επεξεργασία με μικροκύματα θραύεται ευκολότερα και δίνει μικρότερο ποσοστό ψιλού υλικού.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

- Α.Ζ. Φραγκίσκος, Σ. Κατράκης, (1979) Εισαγωγή εις τον Εμπλουτισμό των Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών, ΤΕΕ, Αθήναι.
- Αλεβίζος Γ. 1997. Ορυκτολογία, γεωχημεία και γένεση ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα). Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.245
- Αλμπαντάκη,Ν. (1974):Τα Νικελιούχα Σιδηρομεταλλεύματα Λοκρίδος και Εύβοιας.- Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Αποστολίκας, Α. (2010): Κοιτασματολογία Νικελίου-Εκδόσεις Εφύρα.
- Βαζούκης Αιμίλιος (2020). Νικελιούχα ορυκτά στα σιδηρονικελιούχα μεταλλεύματα της Λοκρίδας Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας & Γεωχημείας. ΕΚΠΑ.
- Γεώργιου Π.Χαραλαμπίδη (2005) Κοιτασματολογία για μηχανικούς γεωτεχνολογικής κατεύθυνσης των τεχνολογικών εκπαιδευτικών ιδρυμάτων-Κοζάνη.
- Καρμάλη Β. (2015). Βελτιστοποίηση λειοτρίβησης χαλαζίτη σε σφαιρόμυλο, Διπλωματική εργασία Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κομνίτσας Κ. 20012. Μεταλλουργικές διεργασίες Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Μιχαήλ Ν. Σαμουχου (2013). Ανθρακοθερμική Αναγωγή Καθαρών Οξειδίων μετάλλων και μετελλευμάτων με χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Διδακτορική διατριβή.
- Πετράκης Ε. (2004). Σχέση ενέργειας και μεγέθους κόκκων κατά την λειοτρίβηση ψαθυρών υλικών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Πετράκης Ε. 2017. Μοντελοποίηση της σχέσης ενέργειας – διαστασιακών ιδιοτήτων των προϊόντων κατάτμησης σε σφαιρόμυλο, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Σταμπολιάδης Η. (2008) Μηχανική των τεμαχιδίων. Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά. Σελ. 85,109-115.
- Σταμπολιάδης, Η. (2008) Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων. Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά. Σελ.1

- Χρηστίδης Γ. 2002. Κοιτασματολογία Ι (Γενικές αρχές – μεταλλικά ορυκτά), Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά.

Ξένη βιβλιογραφία

- Alcock, R.A. (1988): The Character and occurrence of primary resources available to the nickel industry-in Tyroler GP, Landolt C A (Eds), Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt, The Metallurgical Society, 1988, p.67-89
- Austin L.G, Shojl K., Luckie P.T. (1976). The Effect of Ball Size on Mill Performance. Powder Technology 14: 71 – 79
- Austin L.G., Klimpel R.R., Luckie P.T. (1984). Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling, Society of Mining Engineers of AIME, New York.
- Austin, L.G. and Luckie, P.T. 1972. Methods for determination of breakage distribution parameters. Powder Technology 5: 215–222
- Austin, L.G., and Bagga, P. 1981. An analysis of fine dry grinding in ball mills. Powder Technology 28:83–90
- Bartzas, G., Komnitsas, K. (2015). Life cycle assessment of FeNi production in Greece: A case study, *Resources Conservation and Recycling*, 105:113-122,
- Bartzas, G., Tsakiridis, P.E., Komnitsas, K. (2021). Nickel industry: Heavy metal(loid)s contamination - Sources, environmental impacts and recent advances on waste valorization, *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 21, 100253
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998): Nickel laterites: Classification and features-AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics, 17(4), p.81-88
- Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W., Kashyap, S., 1984. The relative transparency of minerals to microwave radiation. Can. Metall. Quart. 23 1 , 349–351.
- Chunpeng, L., Yousheng, X., Yixin, H., 1990. Application of microwave radiation to extractive metallurgy. Chin. J. Met. Sci. Technol. 6 2 , 121–124.
- Dalvi, A., Bacon, G., Osborne, R. (2004): The Past and the Future of Nickel Laterites-PDAC 2004 International Convention, Trade Show and Investors.

- Deniz, V. 2013. Effect of mill speed on kinetic breakage four different particulate pumices. *Particulate Science and Technology* 31, 101–108.
- Ford, J.D., Pei, D.C.T. (1967). High temperature chemical processing via microwave absorption, *Journal of Microwave Power*, 2 (2), 61-64.
- George, C.E., Rao, G.V.N., Thalakola, V., 1994. Thermal desorption of contaminants using microwave heated rotary mixture. *Proceedings, 29th Microwave Power Symposium*. Chicago, IL.
- Gleeson, S.A., Butt, C.R.M., Elias, M. (2003): Nickel laterites: A Review-Newsletter, *Society of economic geologists*, 54, p. 11-18
- Golightly, J.P.(1981): Nickeliferous Laterite Deposits-Economic Geology 75thAnniv. Vol.,p.710-735
- Haque K.E. (1999) Microwave energy for mineral treatment processes – a brief review. *International journal of mineral processing*.57:1-24
- Herbst, J.A., and Fuerstenau, D.W. 1980. Scale-up procedure for continuous grinding mill design using population balance models. *International Journal of Mineral Processing* 7,1–31.
- Ipek, H. and Göktepe, F. 2011. Determination of grindability characteristics of zeolite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 47,183–192
- Katubilwa F. M., Moys M. (2009). Effect of ball size distribution on milling rate. *Minerals Engineering* 22 (15): 1283 – 1288.
- Kelly, E. G., Spottiswood, D. J. 1990. The breakage function; What is it really. *Minerals Engineering* 5, 405–414
- Kingston, H.M., Jassie, L.B., 1985. Introduction to microwave sample preparation— theory and practice. Chapters 2 and 3, ACS professional reference book. Am. Chem. Soc.
- Klimpel, R. R. and Austin, L. G. 1977. The Break – Calculation of Specific Rates of Breakage and Non – Normalized Breakage Distribution Parameters from Batch Grinding Data. *Mineral Processing* 4, 7–32.
- Kotake N., Daibo K., Yamamoto T., Kanda Y. (2004). Experimental investigation on a grinding rate constant of solid materials by a ball mill—effect of ball diameter and feed size. *Powder Technology* 43– 144: 196 – 203
- Kotake N., Suzuki K., Asahi S., Kanda Y. (2002). Experimental study on the grinding rate constant of solid materials in a ball mill. *Powder Technology* 122: 101 - 108. 23.

- Mc Gill, S.L., Walkiewicz, J.W., Smyres, G.A., 1988. The effect of power level on microwave heating of selected chemicals and minerals. In: Sutton, W.H. et al. (Eds.) , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Reno, NV, M . 4.6, Vol. 124.
- Metaxas, A.C., Meredith, R.J., 1983. Industrial Microwave Heating. Chapter 10, Peter Peregrinus, London, UK.
- Napier – Munn T. J., Morrell S., Morrison R. D., Kojovic T. (1996). Mineral Comminution Circuits. Their Operation and Optimization, JKMRC, Queensland, Australia
- Petrakis E., Komnitsas K. (2019) Effect of Energy Input in a Ball Mill on Dimensional Properties of Grinding Products. An Official International Peer-reviewed Journal of the society Mining, Metallurgy & Exploration.36:803-816. ISSN 2524-3462.
- 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.
- Pickles, C.A. (2004). Microwave heating behaviour of nickeliferous limonitic laterite ores, Minerals Engineering, 17 (6)
- Pickles, C.A. (2005). Microwave reduction of Nickeliferous silicate laterite ores, Nickel and Cobalt 2005 Challenges in Extraction and Production, 44th Annual Conference of Metallurgists, pp. 285-304, Calgary, Alberta, 2005, Edited by Donald, J. and Schonewille, R.
- Pickles, C.A. (2009). Microwaves in extractive metallurgy: Part 1 - a review of fundamentals, Minerals Engineering, 22 (13):1111
- Roussy, G., Pearce, J.A., 1995. Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radiofrequency Fields—Physical and Chemical Processes. Chapters 10, 11, 12. Wiley.
- S.M. Javard Koleini, K. Barani K. & Razaei B. (2012) The Effect of Microwave Treatment on Dry Grinding Kinetics of Iron Ore, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 33:3, 159-169.
- Samanli S., Cuhadaroglu D., Ipek H., Ucbas Y. (2010). The investigation of grinding kinetics of power plant solid fossil fuel in ball mill. Fuel 89 (3): 703 – 707.
- Skarpelis,N. (2006): Laterization processes of ultramafic rocks in Cretaceous times: The fossil weathering crusts of mainland Greece-J.Geoch.Explor., 88, p. 325-328

- Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., McGill, S.L., 1988. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. Mineral and Metallurgical Processing 5 1 , 39–42.
- Wills B.A., Napier – Munn T.J. (2006). Mineral Processing Technology. Elsevier Science & Technology Books, ISBN 0750644508
- Yixin, H., Chunpeng, L. (1996). Heating rate of minerals and compounds in microwave field, Transactions of NFsoc, 6 (1), 35-40.
- Zevgolts E, Zografidis C, Halikia I. 2010. The reducibility of the Greek nickeliferous laterites: a review. Miner Process Extr Metall. 119(1):9–17

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

- International Nickel Study Group
(<https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage>)
(τελευταία προβολή 8/07/2021)
- Nickel Institute
(<https://nickelinstitute.org/about-nickel/properties-of-nickel>).
(τελευταία προβολή 6/07/2021)
- U.S. Geological Survey
(<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>)
(τελευταία προβολή: 18/07/2021)
- Maps of the World
(<https://www.mapsofworld.com/minerals/world-nickel-producers.html>).
(τελευταία προβολή: 1/10/2021)
- Γ.Μ.Λ.Ε ΛΑΡΚΟ
(<http://www.larco.gr>).
(τελευταία προβολή: 2/08/2021)

