



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

«Διερεύνηση της δυνατότητας εμπλουτισμού λατεριτικών  
υπολειμμάτων εκχύλισης»

ΠΟΛΙΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Εξεταστική επιτροπή

Ευάγγελος Πετράκης, Επικ. Καθηγητής (Επιβλέπων)

Κων/νος Κομνίτσας, Καθηγητής

Δρ. Αντώνιος Στρατάκης, ΕΔΙΠ

Χανιά, Σεπτέμβριος 2023

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων υπό την επίβλεψη του Επικ. Καθηγητή κ. Ευάγγελου Πετράκη. Στην εργασία διερευνάται η δυνατότητα εμπλουτισμού υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μέσω αναγωγικής φρύξης και μετέπειτα υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού κατά κύριο λόγο, ενώ οι αναλύσεις έγιναν στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας καθώς και στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων.

Ο στόχος της εργασίας είναι η αναγωγή των χρήσιμων μετάλλων (Fe, Co, Ni), τα οποία βρίσκονται σε μορφή οξειδίων, σε μέταλλα και έπειτα μέσω μαγνητικού διαχωρισμού να επιτευχθεί η ανάκτηση τους και ο διαχωρισμός τους από τα στείρα (π.χ. πυριτικά ορυκτά).

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς όσους με βοήθησαν και καθοδήγησαν να ολοκληρώσω την παρούσα διπλωματική εργασία. Θερμά ευχαριστώ τον Επικ. Καθηγητή κ. Ευάγγελο Πετράκη που μου ανέθεσε να ερευνήσω ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, καθώς και για την πολύτιμη βοήθεια του και υπομονή του όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα και τον Δρ. Αντώνιο Στρατάκη για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή αξιολόγησης της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα – Κόντο, την Δρ. Άννα Κρητικάκη και την Ελένη Χαμηλάκη διότι χωρίς την πολύτιμη βοήθεια και υποστήριξή τους δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την απεριόριστη στήριξη τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου, καθώς και στους φίλους μου που μου στάθηκαν και βοήθησαν όλοι με τον τρόπο τους.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγιναν προσπάθειες εμπλουτισμού ενός υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη μέσω αναγωγικής φρύξης και υγρού μαγνητικού διαχωρισμού. Το παραπάνω υπόλειμμα λήφθηκε έπειτα από εκχύλιση σε στήλες με σκοπό την ανάκτηση Ni, Co και άλλων χρήσιμων μετάλλων, χρησιμοποιώντας ως διάλυμα εκχύλισης το θειϊκό οξύ ( $H_2SO_4$ ). Είναι γνωστό ότι τα (παρα)προϊόντα τα οποία προέρχονται από μεταλλευτικές και μεταλλουργικές διεργασίες αποτίθενται στο περιβάλλον με καταστροφικές συνέπειες για το ίδιο και την υγεία του ανθρώπου, οπότε θεωρείται αναγκαία η αξιοποίηση τους, είτε μέσω της παραγωγής δομικών υλικών με ευεργετικές ιδιότητες είτε μέσω της ανάκτησης από αυτά χρήσιμων μετάλλων. Επίσης, τα αναγωγικά μέσα (πχ. άνθρακας) που χρησιμοποιούνται σε πυρομεταλλουργικές διεργασίες παράγουν μεγάλες ποσότητες  $CO_2$ ,  $SO_2$  και για να παραχθούν καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Υπό το πρίσμα αυτό, στην παρούσα εργασία κατά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε, εκτός τον άνθρακα, ένα βιοεξανθράκωμα που προήλθε από πυρόλυση υπολειμμάτων ελιάς. Το βιοεξανθράκωμα είναι λιγότερο επιβλαβές για το περιβάλλον διότι περιλαμβάνει επιβλαβή στοιχεία σε χαμηλότερη περιεκτικότητα (π.χ. P, S κ.α.).

Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία, το υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας αρχικά θραύστηκε, και στη συνέχεια λειοτριβήθηκε ώστε να αποκτήσει κατάλληλη κοκκομετρία για τις δοκιμές εμπλουτισμού. Η χημική ανάλυση του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη έδειξε ότι η περιεκτικότητα του νικελίου ήταν 0.30 %, ενώ οι περιεκτικότητες του σιδήρου και του αργιλίου ήταν 23 % και 2 %, αντίστοιχα. Από την ορυκτολογική ανάλυση προέκυψε ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης ήταν ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ] και ο γκαιτίτης [ $FeO(OH)$ ], με βασικό φορέα του νικελίου το βιλλεμζεΐτη [ $(Ni, Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ]. Πραγματοποιήθηκε αναγωγική φρύξη σε συγκεκριμένους χρόνους παραμονής (30 min, 60 min, 90 min) και θερμοκρασίες (800 °C, 1000 °C, 1200 °C) και με διαφορετικές ποσότητες αναγωγικού μέσου (1.5 g και 3 g). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα υπολειμμάτων ελιάς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι βέλτιστες συνθήκες της αναγωγικής φρύξης ήταν: θερμοκρασία φρύξης 1200 °C, χρόνος παραμονής 90 min και ποσότητα αναγωγικού μέσου (άνθρακα ή βιοεξανθράκωμα) 1.5 g. Στις συνθήκες αυτές οι περιεκτικότητες % του μεταλλικού σιδήρου [Fe], καθώς επίσης και των ορυκτών του σιδήρου, αιματίτης και μαγνητίτης αυξάνονταν, ενώ οι περιεκτικότητες % των μη σιδηρούχων, όπως ο χαλαζίας μειώνονταν. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μαγνητικού διαχωρισμού σε εντάσεις ρεύματος 0.2 A (μονά περάσματα), 1 A και 2 A (διαδοχικά περάσματα) για τα δείγματα 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα) και 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα) που αντιστοιχούν στις βέλτιστες συνθήκες (90 min / 1200 °C), ώστε να μελετηθεί η περαιτέρω δυνατότητα εμπλουτισμού του υπολείμματος. Τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού υποβλήθηκαν σε χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις. Οι χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι και για τα δύο αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν οι περιεκτικότητες % του σιδήρου και του νικελίου αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν, ενώ η περιεκτικότητα % του πυριτίου αυξήθηκε στο μη μαγνητικό προϊόν (μονά περάσματα έντασης 0.2 A και διαδοχικά περάσματα έντασης 1 A και 2

A). Επίσης, οι ορυκτολογικές αναλύσεις των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού και με τα δύο αναγωγικά μέσα (άνθρακας, βιοεξανθράκωμα) έδειξαν ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ] και ο φαϋαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ]. Αναλυτικότερα, για ένταση ρεύματος 0.2 A, τα μη μαγνητικά προϊόντα είχαν περισσότερο χριστοβαλίτη [ $SiO_2$ ] και φαϋαλίτη [ $Fe_2SiO_4$ ], ενώ τα μαγνητικά προϊόντα είχαν περισσότερο αιματίτη [ $Fe_2O_3$ ]. Επίσης, μεταλλικός σίδηρος [Fe] εμφανίστηκε μόνο στα μαγνητικά προϊόντα. Στα διαδοχικά περάσματα (1 A και 2 A) παρατηρήθηκε ότι τα πολύ μαγνητικά προϊόντα είχαν περισσότερο χρωμίτη [ $FeCr_2O_4$ ], αιματίτη [ $Fe_2O_3$ ] και μεταλλικό σίδηρο [Fe], τα ενδιάμεσα μαγνητικά είχαν περισσότερο φαϋαλίτη [ $Fe_2SiO_4$ ], ενώ τα μη μαγνητικά προϊόντα είχαν τη μεγαλύτερη ποσότητα χριστοβαλίτη [ $SiO_2$ ] και χαλαζία [ $SiO_2$ ].

## Abstract

In the present thesis, attempts were made to beneficiate a laterite leaching residue through reduction roasting and wet magnetic separation. This residue obtained after column leaching tests used to recover Ni, Co and other useful metals, using sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) as the leaching solution. It is known that the (by)products derived from mining and metallurgical processes are disposed of in the environment causing environmental pollution and significant effects on human health, so their valorization either through the production of building materials with beneficial properties or through the recovery of useful metals from them is considered necessary. Also, the reducing agents (e.g. coal) used in pyrometallurgical processes produce large amounts of  $CO_2$ ,  $SO_2$ , while significant amounts of energy are consumed for their production. In this regard, in the present work, the reduction roasting process was carried out using either carbon or biochar derived from the pyrolysis of olive tree pruning wastes. Biochar is considered an alternative to carbon, as it contains a lower content of harmful elements (e.g. P, S, etc.).

According to the experimental procedure, the Kopaida laterite leaching residue was first crushed, and then ground to obtain a suitable particle size for the beneficiation tests. The chemical analysis of the laterite residue showed that the nickel content was 0.30 %, while the iron and aluminium contents were 23 % and 2 %, respectively. The mineralogical analysis revealed that the main mineral phases present in the residue were quartz [ $SiO_2$ ], hematite [ $Fe_2O_3$ ] and goethite [ $FeO(OH)$ ], while the main nickel bearing mineral was willemseite [ $(Ni, Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ]. The reduction roasting was performed at specific residence times (30 min, 60 min, 90 min) and temperatures (800 °C, 1000 °C, 1200 °C) using different amounts of reducing agent (1.5 g and 3 g). As previously mentioned, the reducing agents used were activated charcoal and olive tree pruning-based biochar. The results showed that the optimum conditions for the reduction roasting process were: roasting temperature of 1200 °C, residence time of 90 min and reducing agent of 1.5 g. Under these conditions, the % contents of metallic iron [Fe], as well as the iron-based minerals hematite and magnetite increased, while the % contents of the non-ferrous minerals, such as quartz decreased. Then, magnetic separation tests were performed at current intensities of 0.2 A (one pass), 1 A and 2 A (two passes) for the samples 10C (10 g solids, 1.5 g charcoal) and 10B (10 g solids, 1.5 g biochar) corresponding to the optimal conditions (90 min / 1200 °C) to further study the potential beneficiation of the residue. The resulting magnetic separation products were subjected to chemical and mineralogical analyses. The chemical analyses of the magnetic separation products showed that for both reducing agents used, the % contents of iron and nickel increased in the magnetic product, while the % content of silicon increased in the non-magnetic product (one pass, 0.2 A current and two passes, 1 A and 2 A currents). Also, mineralogical analyses of the magnetic separation products with both reducing agents (charcoal, biochar) showed that the main mineralogical phases that appear are quartz [ $SiO_2$ ], cristobalite [ $SiO_2$ ], chromite [ $FeCr_2O_4$ ] and fayalite [ $Fe_2SiO_4$ ]. More specifically, for a current intensity of 0.2 A, the non-magnetic products contained a larger amount of cristobalite [ $SiO_2$ ] and fayalite [ $Fe_2SiO_4$ ], while the magnetic products contained a larger amount of hematite [ $Fe_2O_3$ ]. Also, metallic iron [Fe] appeared only in the magnetic products. In the two passes (1 A and 2 A), it was

observed that the highly magnetic products contained a larger amount of chromite  $[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$ , hematite  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  and metallic iron  $[\text{Fe}]$ , the intermediate magnetic products contained a larger amount of fayalite  $[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$ , while the non-magnetic products contained the highest amount of cristobalite  $[\text{SiO}_2]$  and quartz  $[\text{SiO}_2]$ .

## Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract .....	5
Κεφάλαιο 1: Νικέλιο.....	11
1.1 Πληροφορίες - Ιδιότητες νικελίου .....	11
1.2 Εφαρμογές – Χρήσεις νικελίου .....	11
1.3 Ελληνική και Παγκόσμια παραγωγή νικελίου .....	12
1.4 Τιμή νικελίου.....	14
Κεφάλαιο 2: Λατερίτες .....	15
2.1 Γένεση λατεριτών – Λατεριτίωση .....	15
2.2 Ταξινόμηση – Κατάταξη λατεριτικών κοιτασμάτων .....	15
2.3 Ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα.....	16
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι εμπλουτισμού .....	21
3.1 Εμπλουτισμός και προ – επεξεργασία των μεταλλευμάτων .....	21
3.1.1 Μαγνητικός διαχωρισμός.....	21
3.2 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου από λατερίτες.....	26
3.3 Πυρομεταλλουργία .....	27
3.3.1 Φρύξη.....	27
3.3.2 Είδη φρύξης .....	27
3.4 Υδρομεταλλουργία .....	28
3.4.1 Εκχύλιση .....	28
3.4.2 Τεχνικές εκχύλισης .....	29
3.4.3 Αντιδραστήρια – Μέσα εκχύλισης .....	31
3.5 Διεθνές μελέτες για την δυνατότητα εμπλουτισμού υπολειμμάτων λατερίτη.....	31
Κεφάλαιο 4: Θεωρητικό υπόβαθρο των μεθόδων .....	41
4.1 Κατάτμηση .....	41
4.2 Μηχανές κατάτμησης .....	41
4.2.1 Μηχανές θραύσης .....	41
4.2.2 Μηχανές λειοτρίβησης.....	42
4.2.3 Επίδραση μεγέθους σφαιριδίων κατά την λειοτρίβηση .....	42
Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός υπολείμματος λατερίτη .....	43
5.1 Γεωλογία περιοχής του δείγματος .....	43
5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	43

5.3 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) .....	44
5.4 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση αρχικού δείγματος (AYEL). ....	45
Κεφάλαιο 6: Πειραματική διαδικασία .....	48
6.1 Περιγραφή εξοπλισμού .....	48
6.1.1 Σιαγονωτός και κωνικός σπαστήρας.....	48
6.1.2 Εργαστηριακός σφαιρόμυλος .....	49
6.1.3 Κοκκομετρικός αναλυτής laser.....	50
6.1.4 Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός.....	50
6.1.5 Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών.....	51
6.2 Διαδικασία πειράματος.....	52
6.2.1 Διαδικασία θραύσης.....	52
6.2.2 Διαδικασία λειοτρίβησης .....	52
6.2.3 Διαδικασία αναγωγικής φρύξης.....	54
6.2.4 Διαδικασία υγρού μαγνητικού διαχωρισμού .....	57
Κεφάλαιο 7: Πειραματική επεξεργασία – αποτελέσματα .....	62
7.1 Υπολογισμός υγρασίας των δειγμάτων πριν τη διαδικασία αναγωγικής φρύξης.....	62
7.2 Υπολογισμός της απώλειας μάζας των δοκιμών αναγωγικής φρύξης. ....	63
7.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων. ....	70
7.4 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων.....	86
7.5 Αποτελέσματα υγρού μαγνητικού διαχωρισμού .....	103
7.5.1 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού. ....	103
7.5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων.....	126
Συμπεράσματα .....	131
Βιβλιογραφία .....	133
Ελληνική βιβλιογραφία .....	133
Ξένη βιβλιογραφία.....	134
Ηλεκτρονική βιβλιογραφία.....	135



## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση χρήσεων του νικελίου (Πηγή: <a href="https://nickelinstitute.org/about-nickel/#04-first-use-nickel">https://nickelinstitute.org/about-nickel/#04-first-use-nickel</a> ).....	12
Εικόνα 2: Τιμές του νικελίου στο LME κατά τη διάρκεια του 2022 (Πηγή: <a href="https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel#Price+graphs">https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel#Price+graphs</a> ). ....	14
Εικόνα 3: Λατεριτικές τομές και κατανομή διαφόρων τύπων νικελιούχου μεταλλοφορίας (Πηγή: Alcock 1988, Brand et al. 1998). α. Σερπεντινωμένος περιδοτικός β. Σερπεντινωμένος δουνίτης γ. Μη σερπεντινωμένος περιδοτικός δ. Μη σερπεντινωμένος δουνίτης.....	16
Εικόνα 4: Χάρτης απεικόνισης σιδηρονικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα (Πηγή: Μπόσκος, 2007). ....	18
Εικόνα 5: Λατεριτικοί και καρστικοί βωξίτες παγκοσμίως (Πηγή: Borra CR et al., 2016). ....	19
Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα του κλιβάνου που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγική φρύξη του δείγματος γκαϊτίτη (Πηγή: Jang et al., 2014). ....	23
Εικόνα 7: Αποτελέσματα της ανάλυσης EPMA του δείγματος για αιματίτη, υαλώδη γκαϊτίτη, γκαϊτίτη, ωχρώδη γκαϊτίτη, καολινίτη και χαλαζία. Περιέχουν 65 %, 55 %, 54 %, 45 % και 23 % σίδηρο αντίστοιχα (Πηγή: Jang et al., 2014). ....	24
Εικόνα 8: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF των αρχικών δειγμάτων και των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε αναγωγική φρύξη σε μίγμα αερίων 5 % CO/95 % CO <sub>2</sub> (Πηγή: Jang et al., 2014). ....	25
Εικόνα 9: Ανακτήσεις σιδήρου, διοξειδίου του πυριτίου και αλουμίνιας (%) από τα δείγματα μέσω μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής και υψηλής έντασης. Τα δείγματα είχαν υποβληθεί προηγουμένως σε αποϋδροξυλίωση και αναγωγική φρύξη. ....	26
Εικόνα 10: Εκχύλιση μεταλλεύματος σε σωρούς (Πηγή: <a href="https://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergasies/83-metallourgia-metallourgikes-diergasies">https://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergasies/83-metallourgia-metallourgikes-diergasies</a> ).....	30
Εικόνα 11: Αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα λατεριτικά δείγματα. α) αρχικό – ακατέργαστο δείγμα, β) μετά τη θέρμανση στους 673 °K, γ) μετά την εκλεκτική αναγωγή σε μίγμα αερίων 30 % CO/70 % CO <sub>2</sub> , στους 973 °K (Πηγή: Purwanto et al., 2003). ....	32
Εικόνα 12: Οι καμπύλες μαγνήτισης του δείγματος πριν και μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό (Πηγή: Purwanto et al., 2003). ....	33
Εικόνα 13: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του δείγματος (Πηγή: Lei et al., 2020). ....	34
Εικόνα 14: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του αρχικού δείγματος (Πηγή: Zhang et al., 2019). ....	36
Εικόνα 15: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των δειγμάτων μετά τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης (Πηγή: Zhang et al., 2019). ....	37
Εικόνα 16: Αποτελέσματα της ανάλυσης XRD του μεταλλεύματος μετά τις διεργασίες αναγωγικής φρύξης και χλωρίωσης σε διάφορες θερμοκρασίες (Πηγή: Zhou et al., 2015). α. 1173 °K β. 1273 °K γ. 1373 °K δ. 1473 °K ε. 1573 °K. ....	39
Εικόνα 17: Περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D8 – Advance. ....	44

Εικόνα 18: α. Φασματοσκόπιο ακτίνων Χ φθορισμού τύπου SPECTRO – XEPO της AMETEK και β. αυτόματος δειγματολήπτης 12 θέσεων (Πηγή: Kallithrakas-Kontos et al., 2020).	45
Εικόνα 19: Δειγματοφορείς χημικής ανάλυσης XRF.	45
Εικόνα 20: Δειγματοφορείς ορυκτολογικής ανάλυσης XRD.	46
Εικόνα 21: Σιαγονωτός σπαστήρας FRITSCH pulverisette 1.	48
Εικόνα 22: Εργαστηριακός κωνικός σπαστήρας.	48
Εικόνα 23: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor (Batch ball mill).	49
Εικόνα 24: Κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern (Πηγή: Πετράκης, 2004).	50
Εικόνα 25: Εργαστηριακός υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου.	51
Εικόνα 26: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών LHT 08/18 της Nabertherm.	51
Εικόνα 27: Εργαστηριακός φούρνος ξήρανσης.	53
Εικόνα 28: Υδραυλική πρέσα συμπίεσης.	55
Εικόνα 29: Καλούπι μορφοποίησης.	55
Εικόνα 30: Εξαρτήματα εξώθησης.	56
Εικόνα 31: Λειοτριβημένο υλικό αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g άνθρακα (κωδ. 10C) εντός κάψας, μετά τη φρύξη.	56
Εικόνα 32: Λειοτριβημένο υλικό αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g βιοεξανθράκωμα (κωδ. 10B) εντός κάψας, μετά τη φρύξη.	57
Εικόνα 33: M1C1A.	59
Εικόνα 34: M2C2A.	59
Εικόνα 35: MM2C2A.	60
Εικόνα 36: M1B1A.	60
Εικόνα 37: M2B2A.	61
Εικόνα 38: MM2B2A.	61

## Κεφάλαιο 1: Νικέλιο

### 1.1 Πληροφορίες - Ιδιότητες νικελίου

Το νικέλιο είναι ένα φυσικό μεταλλικό στοιχείο με αργυρόλευκο χρώμα και ισχυρή λάμψη μετά από στίλβωση. Είναι το πέμπτο πιο κοινό στοιχείο στη γη και εμφανίζεται εκτενώς στο φλοιό και στο πυρήνα της. Το νικέλιο μαζί με το σίδηρο είναι επίσης ένα κοινό στοιχείο στους μετεωρίτες και μπορεί να βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σε φυτά, ζώα και θαλασσινό νερό. Επιπροσθέτως, το νικέλιο έχει βρεθεί σε μεταλλικά αντικείμενα τα οποία χρονολογούνται περισσότερο από 2000 χρόνια (<https://nickelinstitute.org/about-nickel/history-of-nickel/>).

Το νικέλιο βρίσκεται κυρίως στη δομή θειούχων, οξειδίων-αλάτων ανόργανων ουσιών και παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη καθώς αποτελεί σημαντικό εμπορικό προϊόν παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα. Οι παράγοντες που καθιστούν το νικέλιο και τα κράματά του πολύτιμα εμπορεύσιμα αγαθά είναι η αντοχή, η αντίσταση στη διάβρωση, η ελαστικότητα, η καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα μαγνητικά χαρακτηριστικά και οι καταλυτικές ιδιότητες που διαθέτει (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>).

Το νικέλιο ανακαλύφθηκε το 1751 από τον Άξελ Φρέντρικ Κρονστέτ, με ατομικό αριθμό (28) και σχετική ατομική μάζα (58.693). Επίσης, το νικέλιο παρουσιάζει σημείο τήξεως (1455 °C), σημείο βρασμού (2913 °C) καθώς και πυκνότητα (8.90 g/cm<sup>3</sup>) (<https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>).

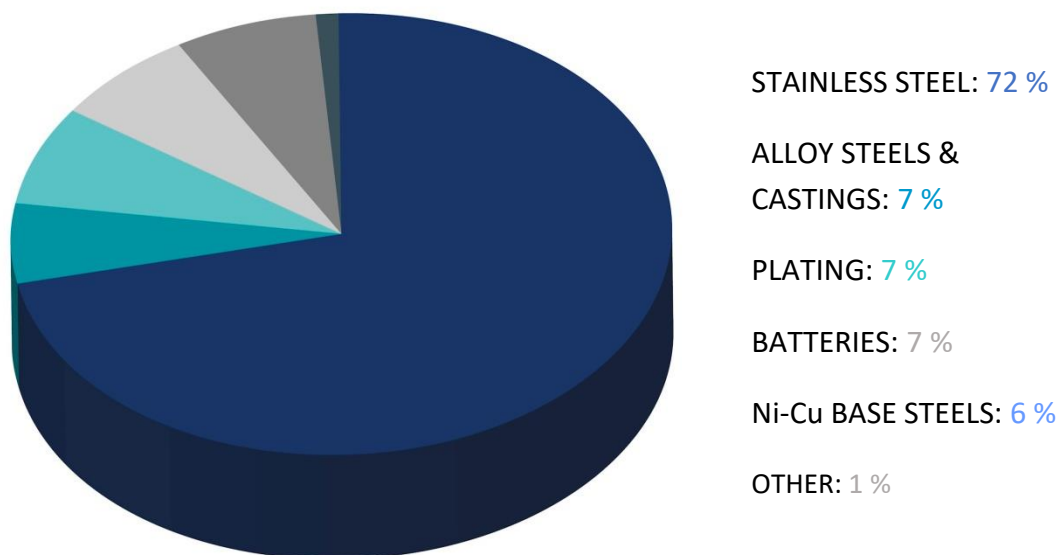
Πίνακας 1: Ιδιότητες Νικελίου (Πηγή: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>).

Ατομικός Αριθμός	28
Σχετική Ατομική Μάζα	58.693
Σημείο Τήξεως	1455 °C
Σημείο Βρασμού	2913 °C
Πυκνότητα	8.90 g/cm <sup>3</sup>

### 1.2 Εφαρμογές – Χρήσεις νικελίου

Το νικέλιο είναι μέταλλο στρατηγικής σημασίας. Παλαιότερα, χρησιμοποιούνταν για τη παραγωγή νομισμάτων, ενώ σήμερα το εύρος της χρήσης του νικελίου είναι μεγάλο. Η κυριότερη χρήση του νικελίου αφορά στη παραγωγή κραμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από αντοχή, ολκιμότητα και αντίσταση στη διάβρωση και τη θερμότητα. Στην παρακάτω εικόνα 1 απεικονίζονται οι χρήσεις του νικελίου. Πιο αναλυτικά, περίπου το 72 % του νικελίου που παράγεται χρησιμοποιείται για τη κατασκευή ανοξείδωτου χάλυβα. Ένα άλλο 7 % χρησιμοποιείται σε άλλα κράματα χάλυβα – χύτευση, στη διεργασία της επιμετάλλωσης, καθώς και σε μπαταρίες για

φορητό εξοπλισμό, ηλεκτρονικά και υβριδικά αυτοκίνητα. Περίπου το 6 % χρησιμοποιείται για τη παραγωγή κραμάτων χαλκού – νικελίου. Τέλος, ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 1 % χρησιμοποιείται σε καταλύτες, βαφές, χημικές ουσίες κ.α. (<https://nickelinstitute.org/about-nickel/#04-first-use-nickel>).



Εικόνα 1: Απεικόνιση χρήσεων του νικελίου (Πηγή: <https://nickelinstitute.org/about-nickel/#04-first-use-nickel>)

### 1.3 Ελληνική και Παγκόσμια παραγωγή νικελίου

Το νικέλιο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μεταλλουργικά προϊόντα της Ελλάδας. Η βασική γεωλογική έρευνα και μελέτη στον Ελλαδικό χώρο πραγματοποιείται κυρίως από την Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΕΑΓΜΕ), η οποία παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη γεωλογική δομή της χώρας, το μέγεθος, τη ποιότητα και τη τοποθεσία των διαφόρων μεταλλείων της Ελλάδας. Η ΕΑΓΜΕ αποτελεί την αρμόδια Αρχή για τις εφαρμοσμένες ορυκτολογικές, πετρολογικές, γεωχημικές και περιβαλλοντικές μελέτες, καθώς επίσης εκπροσωπεί την Ελλάδα στα διεθνή γεωλογικά ινστιτούτα (<https://www.eagme.gr/about/organismos>).

Η ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ είναι μία από τις μεγαλύτερες παραγωγικές μονάδες της Ελλάδας, η οποία παράγει και εξάγει σιδηρονικέλιο χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μεταλλεύματα που προέρχονται από εγχώρια κοιτάσματα. Οι ορυκτοί πόροι των λατεριτικών σιδηρονικελιούχων κοιτασμάτων που υπάρχουν στη χώρα μας υπερβαίνουν τους 240 εκατομμύρια τόνους και είναι εξαπλωμένοι κυρίως σε περιοχές στους εξής νομούς:

- Βοιωτίας
- Εύβοιας

- Καστοριάς
- Κοζάνης
- Φθιώτιδας

Η εντατική έρευνα και εξερεύνηση μεταλλοφόρων περιοχών νικελίου στην Ελλάδα θα μπορεί να οδηγήσει στην αυξημένη αξιοποίηση των εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων. Η ζήτηση του σιδηρονικελίου και νικελίου – κοβαλτίου αναμένεται να αυξηθεί τα επόμενα χρόνια εξαιτίας της ανάγκης χρησιμοποίησης τους για τη παραγωγή μπαταριών (<https://www.sme.gr/>).

Οι κυριότερες χώρες παραγωγής νικελίου σε παγκόσμιο επίπεδο είναι: η Ινδονησία, οι Φιλιππίνες, η Ρωσία, η Νέα Καληδονία και η Αυστραλία. Μονάδες εμπλουτισμού νικελίου με σημαντική παραγωγή λειτουργούν επίσης, στη Κίνα, στο Καναδά, στη Βραζιλία και στις Ηνωμένες Πολιτείες. Σύμφωνα με τον πίνακα 2, για το 2022, στην Ινδονησία παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη αύξηση παραγωγής νικελίου συγκριτικά με το 2021. Επίσης, αύξηση στη παραγωγή πραγματοποιήθηκε και στις Ρωσία, Νέα Καληδονία, Αυστραλία, Κίνα και Βραζιλία σε χαμηλότερα ποσοστά. Αντιθέτως, μείωση της παραγωγής νικελίου παρατηρήθηκε στις Φιλιππίνες, Καναδά και Ηνωμένες Πολιτείες (<https://www.usgs.gov/>).

**Πίνακας 2: Παγκόσμια παραγωγή νικελίου και αποθέματα για την περίοδο 2021-2022 (Πηγή: USGS, Mineral Commodity Summaries 2023 – Nickel).**

Χώρα	Μεταλλευτική Παραγωγή (t)		Αποθέματα (t)
	2021	2022	
Ινδονησία	1,040,000	1,600,000	21,000,000
Φιλιππίνες	387,000	330,000	4,800,000
Ρωσία	205,000	220,000	7,500,000
Νέα Καληδονία	186,000	190,000	7,100,000
Αυστραλία	151,000	160,000	21,000,000
Κίνα	109,000	110,000	2,100,000
Καναδά	134,000	130,000	2,200,000
Βραζιλία	76,000	83,000	16,000,000
Ηνωμένες Πολιτείες	18,400	18,000	370,000

#### 1.4 Τιμή νικελίου

Η τιμή του νικελίου κατά τη διάρκεια του 2022 είχε πολλές διακυμάνσεις. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2) παρουσιάζεται η τιμή του νικελίου ανά μήνα. Κατά τη διάρκεια του Ιανουαρίου – Φεβρουαρίου η τιμή του νικελίου κυμαινόταν μεταξύ των 20,725.00 \$/t – 25,249.00 \$/t. Στη συνέχεια, τον Μάρτιο, υπήρξε μία απότομη αύξηση της τιμής του νικελίου η οποία ήταν και η υψηλότερη για το έτος. Η τιμή του νικελίου έφτασε 48,241.00 \$/t. Έπειτα, από τον Απρίλιο μέχρι τον Ιούλιο υπήρξε μία σχετική διαρκής μείωση της τιμής του νικελίου, με εξαίρεση κάποιες ημέρες προς το τέλος Μαΐου – αρχές Ιουνίου που υπήρξε μικρή αύξηση της τιμής. Στις 15/07/2022 παρατηρήθηκε η χαμηλότερη τιμή του νικελίου για το έτος, όπου ήταν 19,385.00 \$/t. Τους τελευταίους πέντε μήνες (Αύγουστος – Δεκέμβριος) η τιμή του νικελίου κυμάνθηκε μεταξύ των 20,311.00 \$/t – 31,441.00 \$/t. Σήμερα, τον Σεπτέμβριο του 2023, η τιμή του νικελίου βρίσκεται στα 21,091.26 \$/t.



Εικόνα 2: Τιμές του νικελίου στο LME κατά τη διάρκεια του 2022 (Πηγή: <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel#Price+graphs>).

## Κεφάλαιο 2: Λατερίτες

### 2.1 Γένεση λατεριτών – Λατεριτίωση

Οι λατερίτες είναι πετρώματα τα οποία σχηματίζονται από χημική αποσάθρωση υπερβασικών, βασικών και/ή όξινων πετρωμάτων σε τροπικά ή υποτροπικά περιβάλλοντα. Ο λατερίτης μπορεί να αποτελέσει μέταλλευμα σιδήρου, αργιλίου και νικελίου. Ουσιαστικά με τον όρο λατερίτη 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 (Χρηστίδης, 2002).

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 αργή και σταθερή κίνηση του νερού κάτω από την επιφάνεια
- Χρόνος και τεκτονική σταθερότητα.
- Βλάστηση.
- Ισοζύγια μάζας.
- Αυξομειώσεις του υδροφόρου ορίζοντα.

Η λατεριτίωση είναι μία έντονη χημική, ορυκτολογική και μορφολογική μεταβολή, τα προϊόντα της οποίας παρουσιάζουν πολλές φορές διαφορετικά χημικά, ορυκτολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά από αυτά του μητρικού πετρώματος. Οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στην ένταση της χημικής αποσάθρωσης είναι το είδος του πετρώματος, η βλάστηση, το ύψος των βροχοπτώσεων, η θερμοκρασία, το τοπογραφικό ανάγλυφο της περιοχής, ο χαμηλός υδροφόρος ορίζοντας και οι διακυμάνσεις του και κατ' επέκταση η παρουσία στο νερό ελεύθερου  $O_2$ ,  $CO_2$  και χουμικών οξέων (Αποστολίκας, 2009).

### 2.2 Ταξινόμηση – Κατάταξη λατεριτικών κοιτασμάτων

Τα λατεριτικά μεταλλεύματα δεν εμπλουτίζονται με φυσικές μεθόδους εξαιτίας της πολύπλοκης ορυκτολογίας τους.

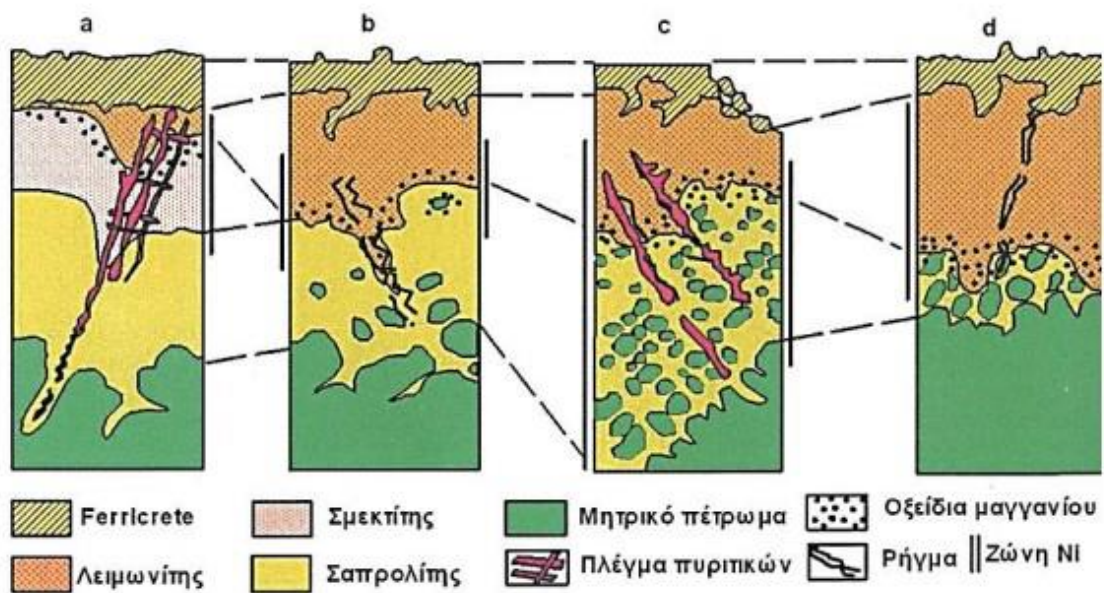
Τα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται σε:

- Νικελιούχα λατεριτικά.
- Βωξίτες.
- Σιδηρολατεριτικά.

Μία από τις μεθόδους κατάταξης των λατεριτικών κοιτασμάτων με βάση τα κύρια ορυκτά του νικελίου είναι η εξής (Brand et al., 1998):



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



Εικόνα 3: Λατεριτικές τομές και κατανομή διαφόρων τύπων νικελιούχου μεταλλοφορίας (Πηγή: Alcock 1988, Brand et al. 1998). α. Σερπεντινωμένος περιδοτίτης β. Σερπεντινωμένος δουνίτης γ. Μη σερπεντινωμένος περιδοτίτης δ. Μη σερπεντινωμένος δουνίτης.

Μία άλλη κατάταξη των λατεριτικών μεταλλευμάτων βάσει της περιεκτικότητας τους σε Fe και MgO, είναι η ακόλουθη (Ζευγώλης, 2000):

- Τύπος Α: Γαρνιερίτες, χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe ( $Fe < 12\%$ ) και σχετικά μεγάλης σε MgO ( $MgO > 25\%$ ).
- Τύπος Β: Λειμωνίτες χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνήσιο ( $MgO < 10\%$ ).
- Τύπος Γ: Ενδιάμεσα μεταλλεύματα με περιεκτικότητα σε Fe 12 – 15 %.

### 2.3 Ελληνικά λατεριτικά κοιτάσματα

Στον Ελλαδικό χώρο υπάρχουν δύο τύποι κοιτασμάτων λατεριτικής γένεσης:

- Σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα.
- Βωξίτες.



Βάσει του τρόπου γένεσής τους τα Ελληνικά σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- Αυτόχθονα, τα οποία σχηματίστηκαν μέσω της χημικής αποσάθρωσης προϋπαρχόντων πετρωμάτων. Τα υλικά που έχουν αποσαθρωθεί και διαλυθεί απομακρύνονται, ενώ το υπόλειμμα συνεχώς εμπλουτίζεται σε μη διαλυτά και ανθεκτικά υλικά. Κοιτάσματα τέτοιου τύπου είναι αυτά που απαντούν στην περιοχή της Καστοριάς (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>).
- Ετερόχθονα, στα οποία το μετάλλευμα οδηγείται και αποτίθεται δευτερογενώς πάνω σε ιζηματογενή πετρώματα (ασβεστόλιθους) με τη βοήθεια της βαρύτητας ή του νερού. Επίσης, οι λατερίτες αυτού του τύπου εξορύσσονται πιο εύκολα εξαιτίας της ομοιομορφίας τους. Κοιτάσματα τέτοιου τύπου είναι της Εύβοιας και του Αγίου Ιωάννη (<http://www.larco.gr/el.nickel.php>).
- Ψευδοαυτόχθονα, τα οποία μεταφέρονται από τα μητρικά πετρώματα και αποτίθενται πάλι πάνω σε οφιόλιθους δίνοντας την εντύπωση πρωτογενών κοιτασμάτων (Augustithis, 1962).

Σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα τα οποία είναι υπό εκμετάλλευση στον Ελλαδικό χώρο συναντάμε στην Εύβοια, στην Ιεροπηγή Καστοριάς και στον Άγιο Ιωάννη Βοιωτίας. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί συγκεντρώσεις στη Σκύρο, στη Μυτιλήνη και στο νομό Ημαθίας χωρίς να είναι γνωστό το οικονομικό τους ενδιαφέρον. Ακόμα, έχουν μελετηθεί κοιτάσματα που έχουν εντοπιστεί στη περιοχή της Έδεσσας, των Γρεβενών, της Αττικής και της Κοζάνης (Αλεβίζος, 1997).

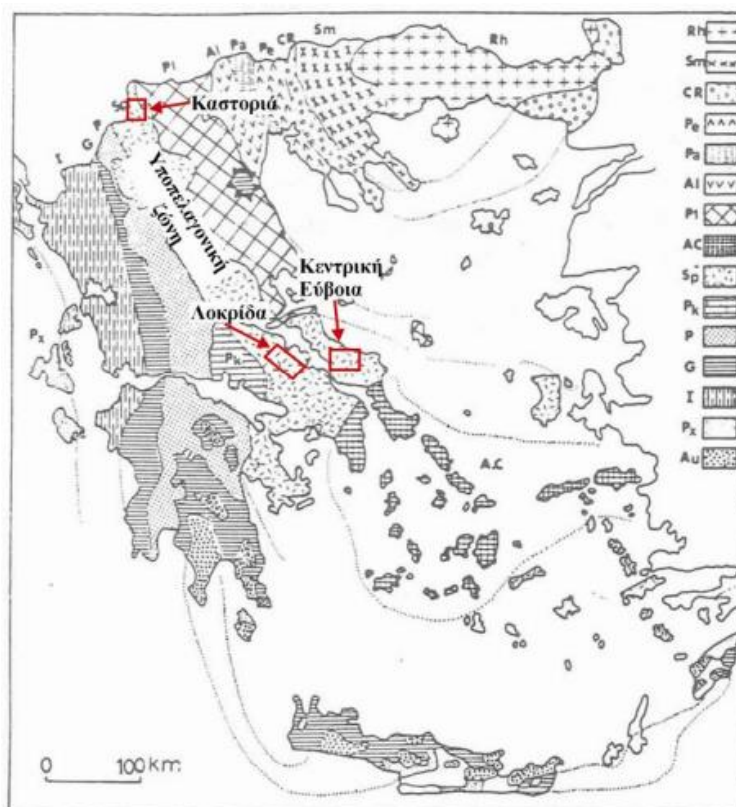
Ιεροπηγή, Καστοριά: Πρόκειται για αυτόχθονο κοίτασμα νικελιούχου λατερίτη, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλές περιεκτικότητες σε Fe και Mg και χαμηλές σε Al και Si. Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε Ni κυμαίνεται μεταξύ 0.6 % και 1.4 % περίπου, με τις συγκεντρώσεις του Ni να παρουσιάζουν σχετική αύξηση από την επιφάνεια προς τους κατώτερους ορίζοντες. Το μετάλλευμα αποτελείται από οξείδια – υδροξείδια Fe, χαλαζία, σερπεντίνη, χρωμίτη, ασβεστίτη, τάλκη, αιματίτη και χλωρίτη (Τριανταφυλλίδης, 2015).

Λοκρίδα, Εύβοια: Το σιδηρονικελιούχο κοίτασμα της Λοκρίδας είναι τυπικό αυτόχθονο κοίτασμα νικελιούχου λατερίτη, με τον ορίζοντα του εξαλλοιωμένου σερπεντίνη να εμφανίζει εμπλουτισμό σε Ni που φτάνει το 1 %. Το μετάλλευμα αποτελείται από αιματίτη, λειμωνίτη (γκαιίτης, λεπιδοκροκίτης), χλωρίτη, χαλαζία, μικρότερες συγκεντρώσεις χρωμίτη, μαγνητίτη και ίχνη μαλαχίτη, μαρκασίτη. Ο χλωρίτης είναι η κύρια ορυκτολογική φάση του Ni, με το περιεχόμενο του κοιτάσματος σε Ni να αυξάνεται από το δάπεδο προς το ανώτερο τμήμα του μεταλλεύματος (Τριανταφυλλίδης, 2015).

Άγιος Ιωάννης, Λάρυμνα, Φθιώτιδα: Πρόκειται για τυπικό ετερόχθονο κοίτασμα από μεταφορά. Το λατεριτικό υλικό έχει μεταφερθεί και αποτεθεί πάνω σε ασβεστόλιθους και το μετάλλευμα έχει καλυφθεί από ασβεστόλιθους με ενδιαστρώσεις μαργών. Επίσης, έχει μήκος περίπου 4 km και πάχος 8 m. Το μετάλλευμα χαρακτηρίζεται από

την ακόλουθη ορυκτολογία: αιματίτης, γκαιτίτης, χαλαζίας, χρωμίτης, ασβεστίτης, χλωρίτης, ιλλίτης, τάλκης και μαρκασίτης, με τον χλωρίτη να αποτελεί τον κυριότερο φορέα Ni. Όσο αφορά τα χημικά χαρακτηριστικά, το μέταλλευμα παρουσιάζει υψηλές περιεκτικότητες σε Fe, Mg, Al, Cr και Si, με το ποσοστό του Ni να βρίσκεται στο όριο εκμεταλλευσιμότητας (Τριανταφυλλίδης, 2015).

Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα που βρίσκονται στην Εύβοια, τη Λοκρίδα και την Καστοριά, αντιπροσωπεύουν το 90 % των αποθεμάτων Ni της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Μπόσκος, 2007).



Εικόνα 4: Χάρτης απεικόνισης σιδηρονικελιούχων λατεριτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα (Πηγή: Μπόσκος, 2007).

### Βωξίτες

Ο βωξίτης είναι πέτρωμα το οποίο αποτελείται κυρίως από ορυκτά του αργιλίου. Περιέχει γκιψίτη, βαιμίτη, διάσπορο, οξείδια του σιδήρου (αιματίτη, γκαιτίτη), αργιλικά ορυκτά (καολινίτη, νοντρονίτη, χλωρίτη), χαλαζία κ.α. Επίσης, σημαντικό χαρακτηριστικό των βωξιτών είναι ότι περιέχουν σημαντικά ποσοστά τιτανίου (> 4%) και διάφορα ιχνοστοιχεία (Cr, Be, Ga) (Χρηστίδης, 2002). Επιπροσθέτως, οι βωξίτες χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία και για τη παραγωγή αλουμινίου (Τριανταφυλλίδης, 2015).

Οι βωξίτες δημιουργούνται από χημική αποσάθρωση πυριτικών πετρωμάτων (γρανίτη, σχιστόλιθο, βασάλτη κ.α.) που περιέχουν αργίλιο σε συνθήκες τροπικού – υποτροπικού

κλίματος. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμούς τους διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες βωξιτών (Χρηστίδης, 2009):

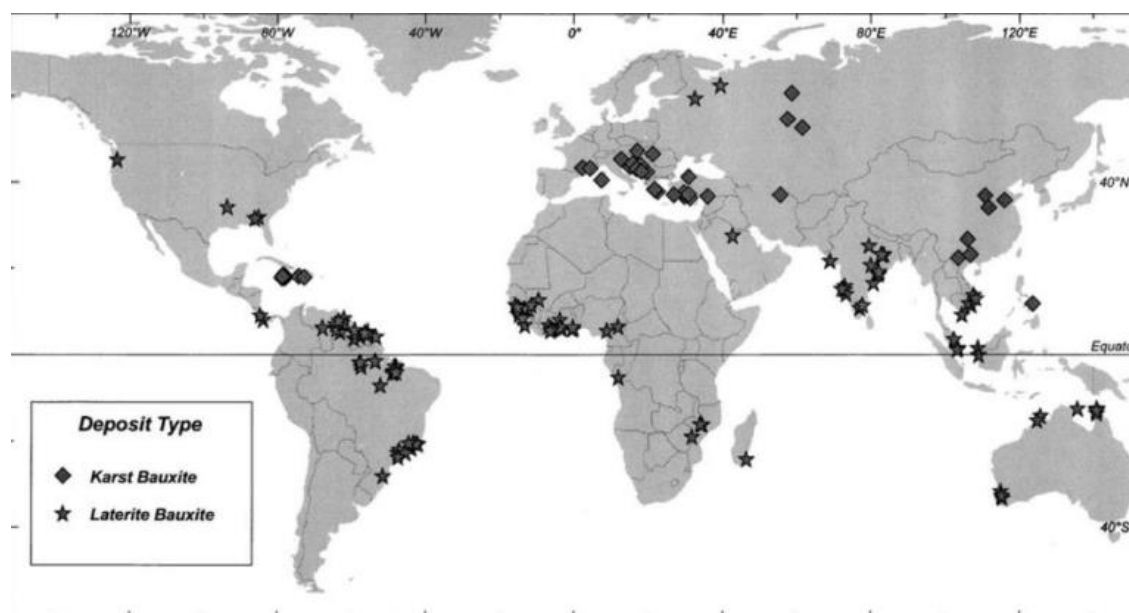
- Λατεριτικοί βωξίτες.
- Καρστικοί βωξίτες.
- Ιζηματογενείς βωξίτες.

Οι λατεριτικοί βωξίτες προκύπτουν από τη χημική αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και σχηματίζουν καλύμματα. Τα πετρώματα αυτά περιλαμβάνουν γρανίτες, συηνίτες, ανορθοσίτες, βασάλτες, σχιστόλιθους κ.α. Επίσης, ο μετασχηματισμός του αρχικού πετρώματος σε λατεριτικό βωξίτη περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια (Χρηστίδης, 2009):

- Διάσπαση των αρχικών αργιλοπυριτικών ορυκτών.
- Περαιτέρω απομάκρυνση του Si και συγκέντρωση Al με τη μορφή του βαιμίτη και του γκιψίτη.
- Συμπλήρωση της αρχικής σύστασης με απόθεση ανθρακικών, θειούχων και άλλων ορυκτών.

Οι καρστικοί βωξίτες αποτελούνται κυρίως από βαιμίτη και διάσπορο. Απαντώνται σε κενά καρστικοποιημένων ασβεστόλιθων, τα οποία και γεμίζουν. Το υλικό που γεμίζει τα καρστικά έγκοιλα προέρχεται από γειτονικά πετρώματα. Συνήθως εμφανίζονται ως θύλακες ή φακοί. Επιπροσθέτως, οι καρστικοί βωξίτες είναι πιο διαδεδομένοι στις χώρες της Μεσογείου (Γαλλία, Ισπανία, Ελλάδα, Τουρκία), καθώς επίσης και στην Ουγγαρία και στη Ρουμανία.

Οι λατεριτικοί και καρστικοί βωξίτες που απαντώνται παγκοσμίως απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα 5.



Εικόνα 5: Λατεριτικοί και καρστικοί βωξίτες παγκοσμίως (Πηγή: Borra CR et al., 2016).

Οι ιζηματογενείς βωξίτες εμφανίζονται με τη μορφή στρωματοειδών συγκεντρώσεων σε ιζηματογενείς ακολουθίες. Αποτελούνται από θραύσματα άλλων λατεριτικών στρωμάτων που διαβρώθηκαν και μεταφέρθηκαν σε νέες θέσεις (Χρηστίδης, 2009).

## Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι εμπλουτισμού

### 3.1 Εμπλουτισμός και προ – επεξεργασία των μεταλλευμάτων

Με τον όρο εμπλουτισμό μεταλλεύματος ορίζουμε το σύνολο των διαδικασιών που πρέπει να υποστεί ένα μετάλλευμα για να διαχωριστεί το χρήσιμο ορυκτό από τα συνυπάρχοντα στείρα. Ο διαχωρισμός είναι συνήθως φυσικός χωρίς να αλλοιώνεται η φυσική και χημική υπόσταση των ορυκτών κατά τον εμπλουτισμό. Υπάρχουν όμως και ορισμένες σπάνιες περιπτώσεις όπου η φυσική και χημική εξαλλοίωση των ορυκτών είναι απαραίτητη για την οικονομική ανάκτηση του περιεχόμενου χρήσιμου μετάλλου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανάκτηση του Cu από φτωχά μεταλλεύματα του, με εκχύλιση επί του κοιτάσματος, αποφεύγοντας το στάδιο της εξόρυξης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό των χρήσιμων ορυκτών από τα στείρα στηρίζονται στις διαφορές των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ορυκτών. Επίσης, οι σημαντικότερες ιδιότητες που λαμβάνονται υπόψη για το διαχωρισμό των ορυκτών μεταξύ τους, είναι διαφορές στην όψη (χρώμα, λάμψη, κτλ.), στην πυκνότητα, στη μαγνητική διαπερατότητα, στην αγωγιμότητα, στη χημική σύσταση, στο σχήμα κτλ. (Σταμπολιάδης, 2008).

Χαρακτηριστικοί φυσικοί μέθοδοι εμπλουτισμού είναι (Σταμπολιάδης, 2008):

- Οπτικός διαχωρισμός.
- Βαρυτομετρικός διαχωρισμός.
- Μαγνητικός διαχωρισμός.
- Ηλεκτροστατικός διαχωρισμός.
- Επίπλευση.

Χαρακτηριστική χημική μέθοδος εμπλουτισμού είναι (Σταμπολιάδης, 2008):

- Εκχύλιση.

#### 3.1.1 Μαγνητικός διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός των μεταλλευμάτων ή των ορυκτών επιτυγχάνεται με την έλξη των μαγνητικών τεμαχίων από το μαγνητικό πεδίο ενός μαγνήτη σε συνδυασμό με την ανεπηρέαστη διέλευση των μη μαγνητικών μέσα από το πεδίο του. Επίσης, η εισαγωγή τεμαχίων μεταλλεύματος μέσα σε μαγνητικό πεδίο και η διέλευση των μαγνητικών γραμμών από αυτά τα καθιστά μαγνήτες, οι οποίοι προσανατολίζονται ανάλογα με τη θέση των αντίστοιχων πόλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μία αμοιβαία έλξη του ενός προς το άλλο, και το μαγνητικό πεδίο να παρουσιάζεται από πλήρως συσσωματωμένα τεμάχια κατά μήκος των μαγνητικών γραμμών (Φραγκίσκος, 1995). Ο μαγνητικός διαχωρισμός εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία των ορυκτών, και ειδικότερα στα σιδηρομεταλλεύματα. Ποικίλες έρευνες σχετίζονται με το ενδεχόμενο ο μαγνητικός διαχωρισμός να εφαρμόζεται σε σιδηρούχα και μη σιδηρούχα υλικά (Purwanto et al., 2003).

Ο μαγνητικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικών μηχανών που ονομάζονται μαγνητικοί διαχωριστές. Για την αποδοτική τους λειτουργία, τα στοιχεία που πρέπει να ικανοποιούνται είναι (Φραγκίσκος, 1995):

- Δημιουργία κατάλληλου συγκλίνοντος μαγνητικού πεδίου.
- Ευχερής ρύθμιση της έντασης του πεδίου.
- Ομαλή τροφοδότηση των τεμαχίων του μεταλλεύματος είτε σε μορφή λεπτού στρώματος είτε σε συνεχή μονοτεμαχική γραμμή.
- Έλεγχος της ταχύτητας διέλευσης των τεμαχίων μέσα από το μαγνητικό πεδίο.
- Αποφυγή ή διόρθωση της παγίδευσης μη μαγνητικών τεμαχίων μεταξύ ή μέσα στα μαγνητικά συσσωματώματα.
- Αν είναι απαραίτητη, μέριμνα για τη λήψη ενδιάμεσου προϊόντος.
- Περιορισμός στο ελάχιστο των κινούμενων εξαρτημάτων.

Ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα μαγνητικού διαχωρισμού είναι τα εξής:

Σύμφωνα με τη μελέτη των [Youssef et al., \(1998\)](#), πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός χαμηλής ποιότητας σιδηρομεταλλεύματος. Υπήρξε 90 % ανάκτηση σιδήρου η οποία πραγματοποιήθηκε κάνοντας χρήση ενός υγρού μαγνητικού διαχωριστή χαμηλής έντασης. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός σε μη σιδηρούχο υλικό για την ανάκτηση νικελίου, κάνοντας χρήση υγρού μαγνητικού διαχωριστή χαμηλής έντασης ([Geldenhuis, 2002](#)).

Οι διεργασίες θραύσης και κοσκίνισης χρησιμοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό ενός ελληνικού σερπεντινικού λατεριτικού μεταλλεύματος, πριν τη πραγματοποίησή του μαγνητικού διαχωρισμού ([Agatzini – Leonardou et al., 2004](#)). Οι κύριοι φορείς Ni ήταν ο σερπεντινίτης. Ο κύριος σκοπός της επεξεργασίας των ορυκτών ήταν η απομάκρυνση του ανθρακικού ασβεστίου που καταναλώνει οξύ στην επακόλουθη διεργασία εκχύλισης. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι το κλάσμα -0.15 mm ήταν αρκετά υψηλό σε νικέλιο ώστε να μεταφερθεί στο στάδιο της εκχύλισης.

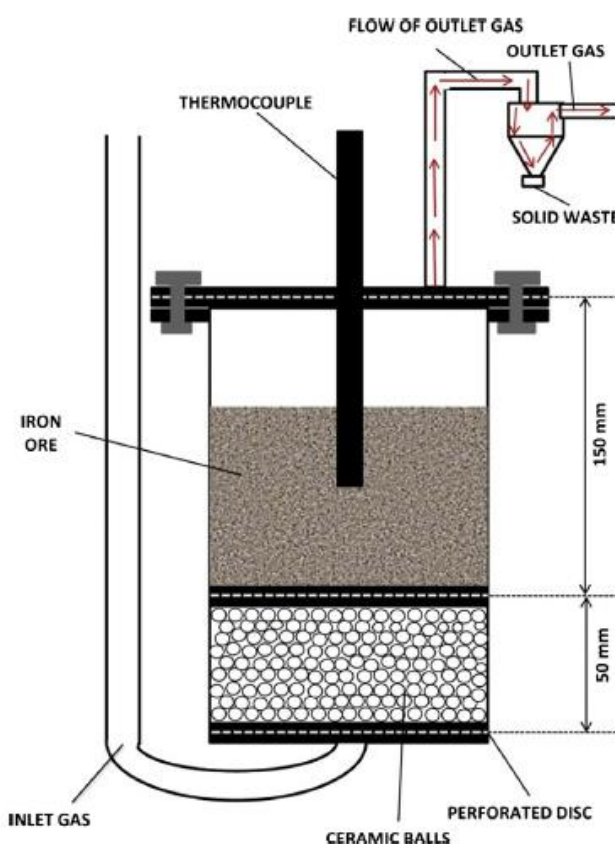
Για τον εμπλουτισμό ενός μείγματος λειμωνιτικών και σαπρολιτικών λατεριτών από την Ινδονησία, πριν τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού, πραγματοποιήθηκε αναγωγική φρύξη χρησιμοποιώνταςθειικό ασβέστιο και ένα συνδυασμό άνθρακα και γραφίτη στους 1100 °C. Ο λειμωνιτικός λατερίτης περιείχε 0.97 % Ni και 40.9 % Fe, ενώ ο σαπρολιτικός λατερίτης περιείχε 1.42 % Ni και 23.16 % Fe ([Zhu et al., 2012](#)).

Οι [Jang et al., \(2014\)](#), μελέτησαν τον ορυκτολογικό και χημικό μετασχηματισμό ενός χαμηλής ποιότητας μεταλλεύματος γκαϊτίτη με τη διαδικασία της αποϋδροξυλίωσης, της αναγωγικής φρύξης σε μίγμα αερίων CO/CO<sub>2</sub> και του μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής και υψηλής έντασης. Η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης έγινε σε θερμοκρασίες μεταξύ των 400 °C – 700 °C και η χημική και ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση των XRF, XRD, οπτικού μικροσκοπίου, EPMA και SEM. Το μέγιστο μέγεθος κλασμάτων δείγματος γκαϊτίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2 mm. Για τη συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Στη



πρώτη σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε ένας κλίβανος ο οποίος περιείχε 50 g του αρχικού δείγματος, για τη φρύξη τεμαχιδίων σε παρτίδες, σε διάφορες θερμοκρασίες (400, 450, 500, 600, 650, 700 και 750 °C) και σε μίγμα αερίων 5 % CO και 95 % CO<sub>2</sub>. Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν για να προσδιοριστούν ο χρόνος, η θερμοκρασία της αναγωγικής φρύξης και η ροή του αερίου για τον μετασχηματισμό της φάσης και την αποϋδροξυλίωση του γκαϊτίτη. Στο τέλος, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός χαμηλής έντασης για τα στερεά προϊόντα της αναγωγικής φρύξης (Senftle et al., 1994). Έπειτα, αναλύθηκαν μέσω του XRD και του οπτικού μικροσκοπίου.

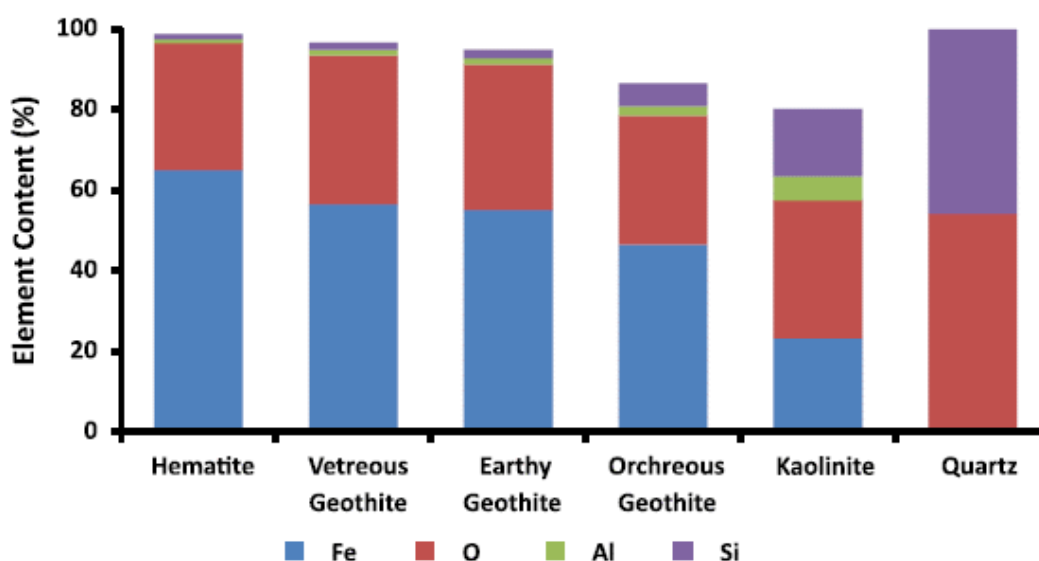
Στην παρακάτω εικόνα 6 απεικονίζεται το διάγραμμα του σωληνωτού κλίβανου που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγική φρύξη του δείγματος.



Εικόνα 6: Σχηματικό διάγραμμα του κλίβανου που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγική φρύξη του δείγματος γκαϊτίτη (Πηγή: Jang et al., 2014).

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε αναγωγική φρύξη 1000 g του δείγματος, στη θερμοκρασία των 450 °C για τη διεργασία της αποϋδροξυλίωσης. Η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, για να φτάσει στην θερμοκρασία των 450 °C και να διατηρηθεί εκεί σταθερά για 30 min, χρειάστηκε να διαρκέσει περίπου 2 h. Στη συνέχεια, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε υψηλής έντασης μαγνητικό διαχωρισμό. Στη τελευταία σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε αναγωγική φρύξη 1000 g του αρχικού δείγματος, στους 700 °C και σε μίγμα αερίων 50 % CO και 50 % CO<sub>2</sub>. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός χαμηλής έντασης ώστε να μελετηθεί ο

μετασχηματισμός του γκαιτίτη σε μεταλλικές φάσεις. Στο τέλος, έγινε η ορυκτολογική ανάλυση των στερεών δειγμάτων με χρήση του XRD και της οπτικής μικροσκοπίας. Η χημική ανάλυση έδειξε πως το δείγμα περιείχε σίδηρο σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50 %, διοξείδιο του πυριτίου σε ποσοστό 10 % και αλουμίνα σε ποσοστό 4.4 %. Επίσης, όλα τα κλάσματα του δείγματος που επεξεργάστηκαν περιείχαν μεγάλη ποσότητα γκαιτίτη, ακολουθούμενη από ωχρώδη γκαιτίτη και αιματίτη. Η ανάλυση EPMA (Εικόνα 7) έδειξε ότι η συγκέντρωση του σιδήρου στον αιματίτη, τον καολινίτη και τον γκαιτίτη στο δείγμα είχε την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: αιματίτης, ναλώδης γκαιτίτης, γκαιτίτης, ωχρώδης γκαιτίτης και καολινίτης.



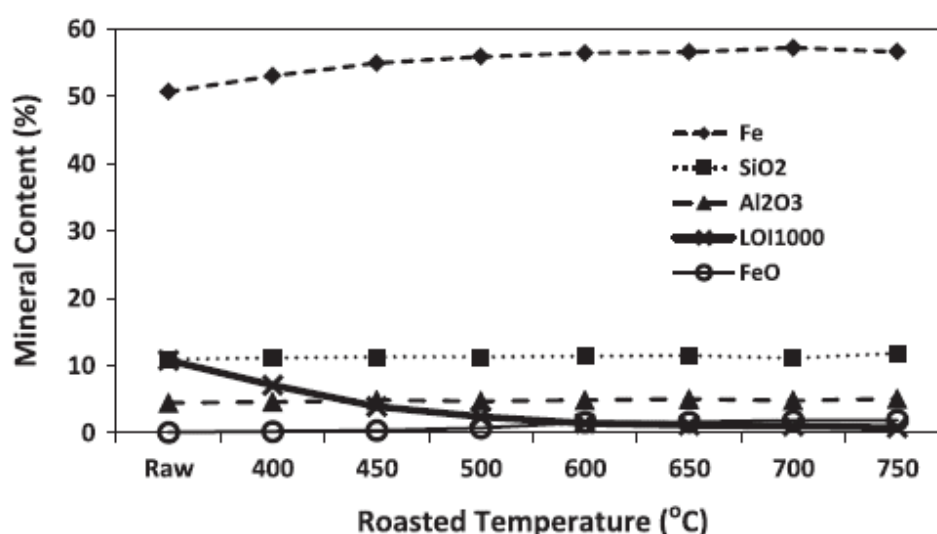
Εικόνα 7: Αποτελέσματα της ανάλυσης EPMA του δείγματος για αιματίτη, ναλώδη γκαιτίτη, γκαιτίτη, ωχρώδη γκαιτίτη, καολινίτη και χαλαζία. Περιέχουν 65 %, 55 %, 54 %, 45 % και 23 % σίδηρο αντίστοιχα (Πηγή: Jang et al., 2014).

Η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 °C-700 °C και σε μίγμα αερίων 5 % CO/95 % CO<sub>2</sub> οδήγησε στην αποϋδροξυλίωση των δειγμάτων, στην μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε σίδηρο και στη μείωση του LOI. Πιο συγκεκριμένα ο μετασχηματισμός του γκαιτίτη σε αιματίτη πραγματοποιήθηκε στους 450 °C και άνω, ενώ ο μετασχηματισμός σε μαγκεμίτη στην υψηλότερη θερμοκρασία (700 °C). Επίσης, η ανάκτηση των χρήσιμων ορυκτών των δειγμάτων μέσω του μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής έντασης ήταν χαμηλή, για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700 °C και αντίστοιχα για θερμοκρασίες μεταξύ των 700 °C και 750 °C η ανάκτηση ήταν αυξημένη ελάχιστα. Σημαντική ανάκτηση των χρήσιμων ορυκτών παρατηρήθηκε με τον μαγνητικό διαχωρισμό υψηλής έντασης. Ακόμα, εξαιτίας της ενδόθερμης αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε μεταξύ των 300 °C και 400 °C, ο γκαιτίτης μετασχηματίστηκε σε αιματίτη μέσω της αποϋδροξυλίωσης σε θερμοκρασία μικρότερη των 500 °C.



Σύμφωνα με τις μελέτες των [O'Connor et al., \(2006\)](#) και [Swamy et al., \(2003\)](#) κατά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, το δείγμα υφίσταται ενδοθερμικές αντιδράσεις στους 300 °C ή στου 337 °C εξαιτίας της αποϋδροξυλίωσης. Επομένως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο πιο έντονη είναι η αποϋδροξυλίωση των δειγμάτων.

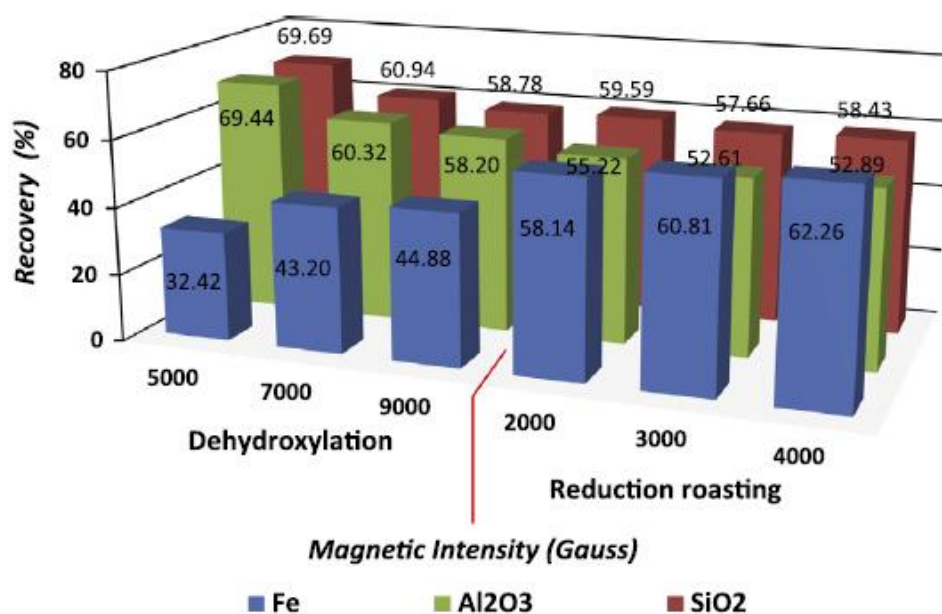
Στην παρακάτω εικόνα 8 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF των αρχικών δειγμάτων και των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε αναγωγική φρύξη σε μίγμα αερίων 5 % CO και 95 % CO<sub>2</sub>. Αξίζει να σημειωθεί πως το ποσοστό της απώλειας πύρωσης (LOI) διαρκώς μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 8: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης XRF των αρχικών δειγμάτων και των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε αναγωγική φρύξη σε μίγμα αερίων 5 % CO/95 % CO<sub>2</sub> (Πηγή: Jang et al., 2014).

Υπήρξε σημαντική ανάκτηση χρήσιμων ορυκτών των δειγμάτων (> 55 %) εξαιτίας του μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής έντασης. Η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης μετασχημάτισε τον γκαιτίτη σε διάφορα μαγνητικά ορυκτά, όπως ο μαγκεμίτης, χωρίς να επηρεάσει σημαντικά τα χημικά στοιχεία των δειγμάτων. Συμπερασματικά, το συγκεκριμένο μετάλλευμα γκαιτίτη μπόρεσε να μετασχηματιστεί μέσω της αποϋδροξυλίωσης και της αναγωγικής φρύξης. Οι ιδανικές συνθήκες για τον μετασχηματισμό του αιματίτη σε μαγνητίτη ήταν στους 700 °C με 60 min θέρμανσης, 20 min αναγωγικής φρύξης και 60 min ψύξης, ενώ για τον μετασχηματισμό του γκαιτίτη σε μαγνητίτη ήταν μεταξύ των 650 °C – 700 °C.

Στην παρακάτω εικόνα 9 απεικονίζονται οι ποσοστιαίες ανακτήσεις σιδήρου, διοξειδίου του πυριτίου και αλουμίνας από τα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν στις διεργασίες αποϋδροξυλίωσης και αναγωγικής φρύξης. Οι παραπάνω ανακτήσεις πραγματοποιήθηκαν με μαγνητικό διαχωρισμό χαμηλής και υψηλής έντασης.



Εικόνα 9: Ανακτήσεις σιδήρου, διοξειδίου του πυριτίου και αλουμίνας (%) από τα δείγματα μέσω μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής και υψηλής έντασης. Τα δείγματα είχαν υποβληθεί προηγουμένως σε αποϋδροξυλίωση και αναγωγική φρύξη.

### 3.2 Μέθοδοι εξαγωγής νικελίου από λατερίτες

Η ανάκτηση του νικελίου είναι δύσκολη λόγω της περίπλοκης ορυκτολογικής σύστασης των κοιτασμάτων, όπου αυτό περιέχεται. Οι κύριες αιτίες της σχετικά περιορισμένης εκμετάλλευσης των λατεριτών οφείλεται στη ποικιλία των μεταλλευμάτων και στην έλλειψη ενός συγκεκριμένου νικελιούχου ορυκτού, που να μπορεί να ανακτηθεί με φυσικές ή χημικές μεθόδους εμπλουτισμού. Επιπλέον δυσκολίες παρουσιάζονται από το γεγονός ότι μέσα στο μετάλλευμα υπάρχουν και άλλα μέταλλα τα οποία δεν μπορούν να εξαχθούν οικονομικά, όπως το κοβάλτιο, το χρώμιο και ο σίδηρος. Αυτή η πολυμορφία των μεταλλευμάτων οδήγησε στην ανάπτυξη μίας ποικιλίας μεθόδων εξαγωγής νικελίου, οι οποίες είναι οι πυρομεταλλουργικές, οι υδρομεταλλουργικές και οι συνδυασμοί πυρομεταλλουργίας και υδρομεταλλουργίας (Τζουβελάκης, 1981). Τα κριτήρια τα οποία λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας είναι η χημική σύσταση του μεταλλεύματος και συγκεκριμένα ο λόγος Ni/Mg για την υδρομεταλλουργική μέθοδο και οι λόγοι Mg/SiO<sub>2</sub> και Mg/Fe για την επιλογή της πυρομεταλλουργικής μεθόδου (Κομνίτσας, 2010).

Υπάρχει μία σημαντική διαφορά μεταξύ της πυρομεταλλουργίας και της υδρομεταλλουργίας του νικελίου. Το κόστος στην υδρομεταλλουργία είναι κατά ένα μέρος ανάλογο με το βάρος του ανακτώμενου μετάλλου, ενώ στην πυρομεταλλουργία είναι ανάλογο του βάρους του κατεργαζόμενου μεταλλεύματος και αυξάνει όσο η περιεκτικότητα του νικελίου είναι χαμηλή (Σκαρτάδος, 2000).

Σύμφωνα με τη μελέτη του [Burgo, \(1999\)](#), η τεχνολογία η οποία χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των νικελιούχων λατεριτών περιλάμβανε την κατανάλωση τεραστίων ποσοτήτων οπτάνθρακα, ο οποίος δεν ήταν βιώσιμος και φιλικός στο περιβάλλον. Για την επεξεργασία 3 kg νικελιούχου λατερίτη χρειαζόντουσαν 1 kg οπτάνθρακα.

### 3.3 Πυρομεταλλουργία

Η πυρομεταλλουργία αποτελεί ένα σύνολο μεθόδων που μελετά την εξαγωγή των μετάλλων και των ενώσεών τους, από τα μεταλλεύματα τους με θερμικές μεθόδους. Η εξαγωγή των μετάλλων πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, χωρίς τη παρουσία υδατικής φάσης και σε υψηλές θερμοκρασίες (800 – 1600 °C). Ακόμα, οι διεργασίες που εκτελούνται κατά τη μέθοδο είναι η ξήρανση, η πύρωση, η φρύξη, η τήξη, η απόσταξη και η ηλεκτρόλυση του τήγματος ([Κομνίτσας, 2010](#)).

#### 3.3.1 Φρύξη

Η φρύξη είναι μία διεργασία που διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς να φτάνει σε θερμοκρασία τήξης των υλικών. Ο πιο κοινός σκοπός της φρύξης είναι η απομάκρυνση του θείου από τις θειούχες ενώσεις ή γενικότερα η αλλαγή του χημικού χαρακτήρα της πρώτης ύλης του μεταλλεύματος.

Κατά τη φρύξη το μέταλλευμα θερμαίνεται με την ξένη ουσία (όπως οξυγόνο, άνθρακας) έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί χημική αντίδραση. Η διεργασία της φρύξης χρησιμοποιείται με σκοπό οι χημικές ενώσεις να μετατρέπονται σε άλλες που μπορούν να επεξεργαστούν ευκολότερα για την εξαγωγή του μετάλλου από το μέταλλευμα. Τις περισσότερες φορές το μέταλλευμα βρίσκεται σε τέτοια χημική μορφή που δεν είναι εύκολη και οικονομικά συμφέρουσα η εξαγωγή του μετάλλου μόνο με τήξη ([Παπαϊωάννου, 2015](#)).

#### 3.3.2 Είδη φρύξης

Υπάρχουν ποικίλα είδη φρύξης ([Παπαϊωάννου, 2015](#)):

- Η θειωτική φρύξη, η οποία έχει στόχο τη μετατροπή θειούχων μεταλλικών ενώσεων σε θειικές.
- Η χλωριωτική φρύξη, με σκοπό τη δημιουργία χλωριούχων ενώσεων που μπορούν να συμπυκνωθούν από την αέρια φάση ή να εκχυλιστούν από τη στερεά φάση.
- Η οξειδωτική φρύξη, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε θειούχα μεταλλεύματα ή συμπυκνώματα και μπορεί να είναι μερική ή ολική.
- Η αναγωγική φρύξη, που έχει στόχο την αναγωγή ανωτέρου οξειδίου σε κατώτερο ή την παραγωγή μετάλλου σε στερεή κατάσταση με τη βοήθεια αναγωγικού μέσου. Η αναγωγή του αιματίτη ( $Fe_2O_3$ ) σε μαγνητίτη ( $Fe_3O_4$ ) ώστε να εφαρμοστεί μαγνητικός διαχωρισμός, ονομάζεται μαγνητική φρύξη.
- Η συσσωματική φρύξη, η οποία επεμβαίνει ταυτόχρονα στο χημικό και στο μηχανικό χαρακτήρα της πρώτης ύλης. Εφαρμόζεται στα θειούχα μεταλλεύματα.

- Η εξαερωτική φρύξη, κατά την οποία επέρχεται οξείδωση και απομάκρυνση υπολοίπων στοιχείων σε μορφή πτητικών οξειδίων ή μετάλλων.

### 3.4 Υδρομεταλλουργία

Η υδρομεταλλουργία είναι κλάδος της εξαγωγικής μεταλλουργίας που ασχολείται με την εξαγωγή μετάλλων και κραμάτων, με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Συνήθως, το μέταλλο ή το κράμα ανακτάται με ηλεκτρόλυση ή με κατακρήμνιση εντός του διαλύματος. Στην υδρομεταλλουργία το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι ότι επιτρέπει την αξιοποίηση μεταλλευμάτων με σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε χρήσιμο μέταλλο τα οποία δεν μπορούν να επεξεργαστούν με μεθόδους πυρομεταλλουργίας, εξαιτίας του υψηλού κόστους που απαιτείται (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2017).

Η υδρομεταλλουργία εφαρμόζεται (Κομνίτσας, 2010):

- Για τη παραγωγή μετάλλων: νικέλιο, χρυσός, κάδμιο, χαλκός.
- Για τη παραγωγή καθαρών ενώσεων: μαγνησίου, αλουμινίου, ουρανίου, βηρυλλίου.
- Για το χημικό εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων.

Η υδρομεταλλουργία αποτελείται από την εκχύλιση και την καταβύθιση. Η εκχύλιση αποτελεί την εκλεκτική διαλυτοποίηση των χρήσιμων μετάλλων από ένα μέταλλευμα, ενώ η καταβύθιση αποτελεί την εκλεκτική ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων από το διάλυμα. Μεταξύ των παραπάνω σταδίων, το διάλυμα της εκχύλισης υπόκειται σε διήθηση, καθαρισμό και μερικές φορές σε συμπύκνωση (Κομνίτσας, 2010).

#### 3.4.1 Εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μία διεργασία η οποία έχει στόχο την εξαγωγή ενός μετάλλου από ένα μέταλλευμα ή συμπύκνωμα αξιοποιώντας υδατικά διαλύματα. Έτσι, το επιθυμητό μέταλλο μεταφέρεται σε διάλυμα με τη μορφή ιόντος, το οποίο έπειτα εκλεκτικά ανακτάται με καταβύθιση. Για την πραγματοποίηση της εκχύλισης πρέπει να γίνεται ανάμειξη στερεών – υγρών σε αντιδραστήρες και δημιουργία πολφού. Στο τέλος της διεργασίας πραγματοποιείται ο καθαρισμός του μετάλλου (Κομνίτσας, 2010).

Τα στάδια της εκχύλισης είναι (Σταμπολιάδης, 2008):

- Εκχύλιση του ορυκτού που περιέχει το χρήσιμο συστατικό σε υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια ενός διαλύτη.
- Διαχωρισμός του διαλύματος από το αδιάλυτο υπόλειμμα.
- Ανάκτηση του στοιχείου ή της ένωσης από το διάλυμα.
- Ανακύκλωση του διαλύματος που περιέχει τον διαλύτη.

Για να είναι η διαδικασία της εκχύλισης επιτυχημένη θα πρέπει να υπάρχει γρήγορη αντίδραση, εκλεκτικότητα στη διάλυση, υψηλή συγκέντρωση στο διάλυμα και πολύ χαμηλό κόστος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση είναι το μέγεθος των τεμαχιδίων (100 – 200  $\mu\text{m}$ ), η ανάδευση, η θερμοκρασία, η πυκνότητα του πολφού, η

εκλογή και συγκέντρωση διαλύτη, καθώς και οι διαλύτες αερίων που συμμετέχουν στην αντίδραση (Σταμπολιάδης, 2008).

### 3.4.2 Τεχνικές εκχύλισης

Η επιλογή της μεθόδου εκχύλισης ενός μεταλλεύματος εξαρτάται από την ευκολία της ως προς την εκχυλισσιμότητα της, καθώς και τη περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε χρήσιμο μέταλλο. Οι πιο κοινές μέθοδοι εκχύλισης που κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το τρόπο που το διάλυμα εκχύλισης έρχεται σε επαφή με το μέταλλευμα αναλύονται παρακάτω (Κομνίτσας, 2010):

A] Διείσδυση του υγρού διαλύματος στη μάζα του μεταλλεύματος.

- **Επί τόπου εκχύλιση**

Η μέθοδος αυτή είναι γνωστή και ως εκχύλιση *insitu* και εφαρμόζεται συνήθως σε μεταλλεύματα τα οποία έχουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε χρήσιμο μέταλλο. Αφού το μέταλλευμα θραυτεί, στη συνέχεια εκχυλίζεται επί τόπου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η επί τόπου εκχύλιση εφαρμόζεται επίσης και σε μεταλλεύματα με υψηλή περιεκτικότητα σε επιθυμητό μεταλλικό συστατικό εξαιτίας της καλής αποτελεσματικότητάς της.

- **Εκχύλιση σε σωρούς**

Η εκχύλιση σε σωρούς εφαρμόζεται σε περιοχή η οποία είναι καθαρισμένη από βλάστηση, έχει γίνει επίπεδη με μία ελαφριά κλίση και στη συνέχεια έχει συμπιεστεί και καλυφθεί με ασφάλτο. Έπειτα, το προς εκχύλιση μέταλλευμα υπόκειται σε θραύση και μεταφέρεται στη περιοχή σε σωρούς, ύψους 10 – 15 m. Το υγρό διάλυμα της εκχύλισης ψεκάζεται στη κορυφή του σωρού, διαπερνά τη μάζα του μεταλλεύματος και συλλέγεται από αγωγούς που βρίσκονται στο κάτω μέρος της εγκατάστασης (βάση). Μετά την εκχύλιση του μεταλλεύματος, το μέταλλευμα είτε απομακρύνεται είτε μεταφέρεται και αποτίθεται σε άλλο σημείο. Στην παρακάτω εικόνα 10 απεικονίζεται σε χρυσωρυχείο των ΗΠΑ η λεκάνη συλλογής του μεταλλοφόρου διαλύματος όπου γίνεται με εκχύλιση σε σωρούς.



Εικόνα 10: Εκχύλιση μεταλλεύματος σε σωρούς (Πηγή: <https://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergasies/83-metallourgia-metallourgikes-diergasies>).

- **Εκχύλιση σε δεξαμενές – στήλες**

Η εκχύλιση σε δεξαμενές εφαρμόζεται κυρίως σε πορώδη μεταλλεύματα και αμμώδη υλικά, ενώ σε υλικά που παρουσιάζουν τάση για συμπίκνωση ή είναι αδιαπέραστο, η αποτελεσματικότητά της είναι μειωμένη. Η ομοιομορφία της κοκκομετρίας του υλικού αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα για την ύπαρξη ομαλής ροής του εκχυλιστικού διαλύματος. Επίσης, η εξαγωγή του μετάλλου γίνεται με αργό ρυθμό. Το μέταλλευμα τοποθετείται σε δεξαμενή η οποία αποτελείται από ψευδοβάση που καλύπτεται από το μέσο διήθησης. Η τροφοδοσία του υγρού διαλύματος εκχύλισης εισέρχεται από τη κορυφή της δεξαμενής και διαπερνά όλη τη μάζα του μεταλλεύματος.

B] Ανάδευση του μεταλλεύματος προς εκχύλιση.

- **Εκχύλιση με ανάδευση ή Εκχύλιση πολφού**

Στην εκχύλιση πολφού το υγρό διάλυμα αναμιγνύεται με το λειοτριβημένο μέταλλευμα, το οποίο έχει συνήθως μέγεθος κόκκων 0.2 mm. Κατά την ανάμειξή τους δημιουργείται πολφός ο οποίος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης αναδεύεται συνεχώς για να μην γίνει καταβύθιση του στερεού μεταλλεύματος. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται όταν το μέταλλευμα περιέχει χρήσιμο μέταλλο σε υψηλή περιεκτικότητα, το χρήσιμο μέταλλο είναι κατανεμημένο στο μητρικό πέτρωμα σε λεπτομερείς κόκκους και δε διαλυτοποιείται. Επίσης, η εκχύλιση με ανάδευση αποτελεί την πιο κοστοβόρα τεχνική, διότι ο εξοπλισμός ποικίλει και έχει υψηλό κόστος. Οι συνθήκες εκχύλισης είτε είναι ήπιες κάνοντας χρήση αραιών διαλυμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος, είτε έντονες χρησιμοποιώντας πυκνά διαλύματα σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση.



### 3.4.3 Αντιδραστήρια – Μέσα εκχύλισης

Η κύρια προϋπόθεση της διαδικασίας είναι αυτή της εκλεκτικής διαλυτοποίησης των χρήσιμων μεταλλικών στοιχείων στα αντίστοιχα ορυκτά, με στόχο τη καλύτερη δυνατή καθαρότητα του διαλύματος. Ως μέσο εκχύλισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το νερό, τα διαλύματα οξέων ή βάσεων και τα διαλύματα αλάτων. Αναλυτικότερα (Αγατζίνη – Λεονάρδου, 2017):

**A] Νερό:** Είναι ο ιδανικότερος διαλύτης γιατί δεν είναι διαβρωτικό και το κόστος του είναι πολύ χαμηλό. Χρησιμοποιείται για την εκχύλιση υδατοδιαλυτών θειικών και χλωριούχων ενώσεων.

**B] Διαλύματα οξέων:** Είναι τα πιο κοινά μέσα εκχύλισης

- Θειικό οξύ ( $H_2SO_4$ )
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl)
- Νιτρικό οξύ ( $HNO_3$ )
- Υδροφθορικό οξύ (HF)

**Γ] Διαλύματα βάσεων:**

- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)
- Υδροξείδιο του αμμωνίου ( $NH_4OH$ )

**Δ] Διαλύματα αλάτων:**

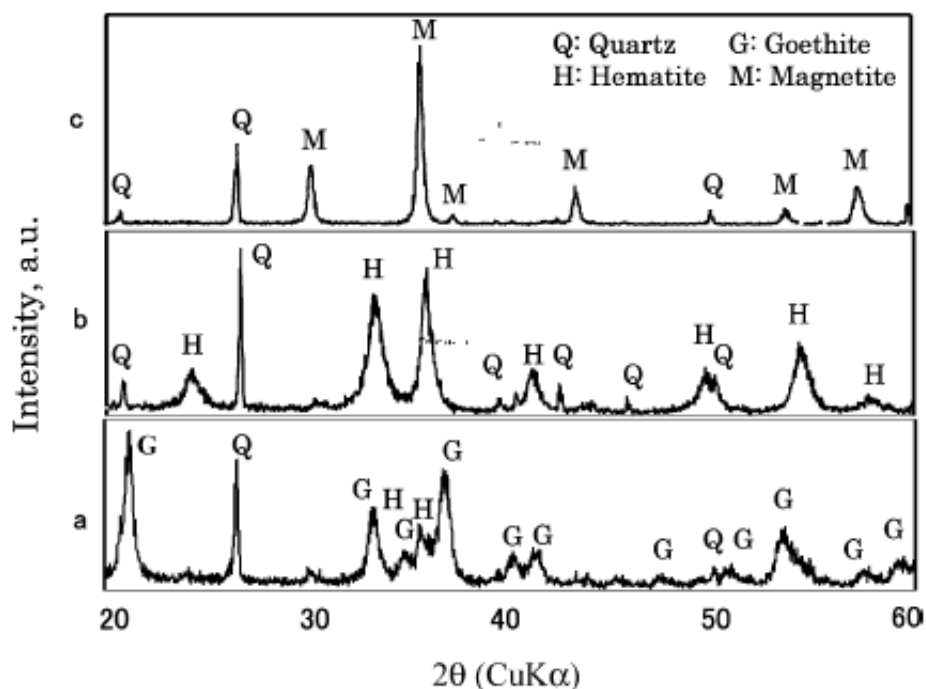
- Θειικός σίδηρος III ( $Fe_2(SO_4)_3$ )
- Ανθρακικό νάτριο ( $Na_2CO_3$ )
- Χλωριούχο νάτριο (NaCl)
- Κυανιούχο νάτριο (NaCN)
- Θειούχο νάτριο ( $Na_2S$ )

### 3.5 Διεθνές μελέτες για την δυνατότητα εμπλουτισμού υπολειμμάτων λατερίτη

Οι Purwanto et al., (2003), μελέτησαν τη δυνατότητα ανάκτησης μαγνητίτη από υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη πραγματοποιώντας μαγνητικό διαχωρισμό. Για τον μαγνητικό διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε ένας υγρός μαγνητικός διαχωριστής χαμηλής έντασης. Επειδή ο εμπλουτισμός του λατερίτη για τη παραγωγή σιδήρου περιείχε πολλά στείρα υλικά, όπως το πυρίτιο, το αλουμίνιο, το οξείδιο του χρωμίου καθώς επίσης και το κοβάλτιο και το νικέλιο, προτάθηκε μία διαδικασία για τον διαχωρισμό αυτών των στείρων υλικών. Αυτή η διαδικασία περιλάμβανε τον συνδυασμό της εκλεκτικής αναγωγής, της εκχύλισης και του μαγνητικού διαχωρισμού. Το δείγμα αρχικά επεξεργάστηκε στη θερμοκρασία των 673 °K και στη συνέχεια υποβλήθηκε στη διαδικασία της εκλεκτικής αναγωγής σε μίγμα αερίων 30 % CO/70 %  $CO_2$ , στους 973 °K για 90 min. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε ένα σωληνωτό κλίβανο. Στη συνέχεια αφού το δείγμα λειοτριβήθηκε ώστε να αποκτήσει μέγεθος κάτω από 44 mm, υποβλήθηκε σε εκχύλιση με θειικό οξύ με στόχο την ανάκτηση κοβαλτίου και νικελίου. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η χημική και ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος

κάνοντας χρήση των XRF και XRD αντίστοιχα. Στη συνέχεια, το δείγμα υποβλήθηκε σε μαγνητικό διαχωρισμό ώστε να διαχωριστούν τα σωματίδια που είχαν υψηλές μαγνητικές ιδιότητες από εκείνα που δεν είχαν.

Στην παρακάτω εικόνα συγκρίνονται τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ των λατεριτικών δειγμάτων πριν και μετά τη διεργασία της εκλεκτικής αναγωγής.

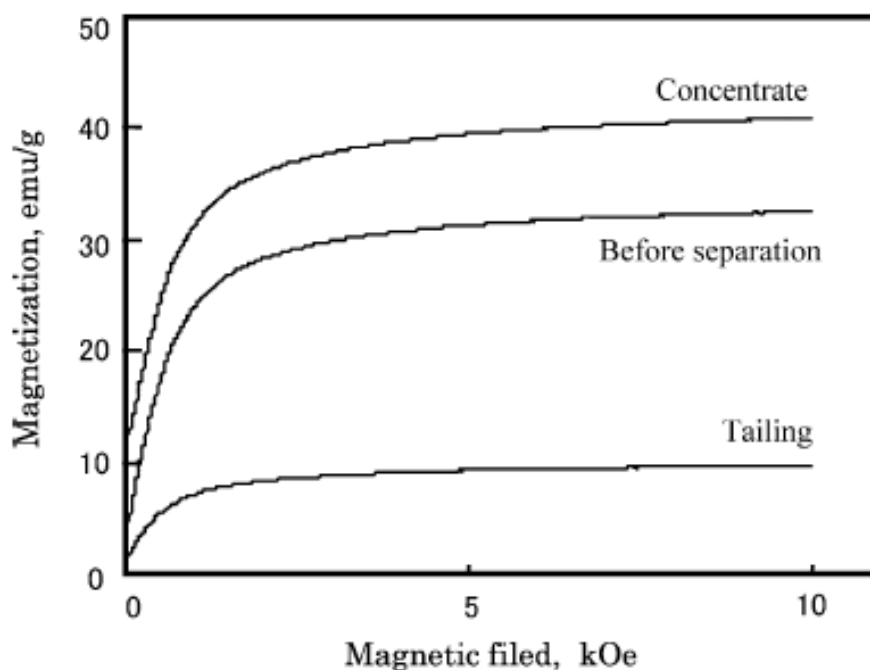


Εικόνα 11: Αποτελέσματα της μεθόδου XRD για τα λατεριτικά δείγματα. a) αρχικό – ακατέργαστο δείγμα, b) μετά τη θέρμανση στους 673 °K, c) μετά την εκλεκτική αναγωγή σε μίγμα αερίων 30 % CO/70 % CO<sub>2</sub>, στους 973 °K (Πηγή: Purwanto et al., 2003).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το δείγμα είχε παρόμοιες μαγνητικές ιδιότητες με τον γκαιτίτη. Ενώ η υποβολή του δείγματος στη θερμοκρασία των 673 °K δε βελτίωσε σημαντικά τις μαγνητικές ιδιότητες του, η διαδικασία της εκλεκτικής αναγωγής το πέτυχε εξαιτίας του σχηματισμού του μαγνητίτη. Επίσης, οι μαγνητικές επιδεκτικότητες του αρχικού – ακατέργαστου δείγματος, μετά την υποβολή του στη θερμοκρασία των 673 °K και μετά τη διεργασία της εκλεκτικής αναγωγής στους 973 °K ήταν  $2.36 \times 10^{-5}$  emu/g,  $2.18 \times 10^{-5}$  emu/g και  $2,357 \times 10^{-5}$  emu/g αντίστοιχα. Η διεργασία του μαγνητικού διαχωρισμού εφαρμόστηκε μετά την εκλεκτική αναγωγή του δείγματος, όπου παράχθηκε μαγνητίτης, για να γίνει η ανάκτηση του σιδήρου. Η ανάκτηση του σιδήρου ήταν της τάξης του 90 %.

Στη παρακάτω εικόνα 12 απεικονίζονται οι καμπύλες μαγνήτισης του δείγματος πριν τον μαγνητικό διαχωρισμό σε σύγκριση μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό.





Εικόνα 12: Οι καμπύλες μαγνήτισης του δείγματος πριν και μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό (Πηγή: Purwanto et al., 2003).

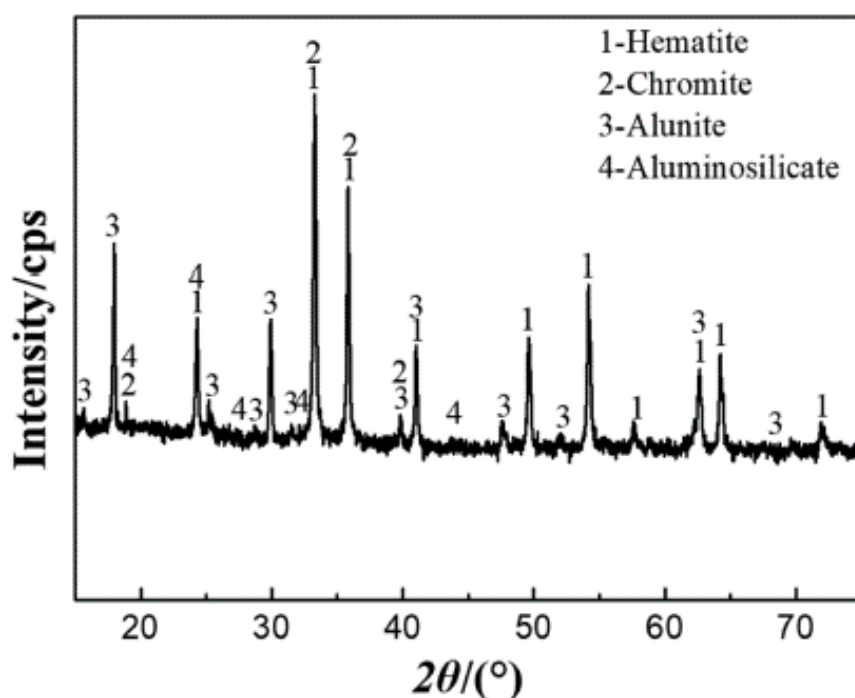
Οι Lei et al., (2020), μελέτησαν την ανάκτηση σιδήρου και χρωμίου από υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη με θειικό οξύ. Στη μέθοδο που πρότειναν για την αποτελεσματική ανάκτηση του χρωμίου και του σιδήρου διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της ποσότητας του αναγωγικού μέσου, της θερμοκρασίας φρύξης και του χρόνου φρύξης. Το δείγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν υπόλειμμα λειμωνιτικού νικελιούχου λατερίτη. Η χημική του ανάλυση με τη μέθοδο EDS έδειξε ότι είχε υψηλή περιεκτικότητα σε Fe (44.62 %) και χαμηλή περιεκτικότητα σε Cr (1.23 %) και S (3.71 %). Η ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD έδειξε ότι το δείγμα περιείχε κυρίως αιματίτη και μικρή ποσότητα χρωμίτη, ενώ τα σύνδρομα ορυκτά ήταν ο αλουνίτης και τα αργιλοπυριτικά. Επίσης, το αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε για τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης ήταν ένας ανθρακίτης.

Στον παρακάτω πίνακα 3 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του δείγματος.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του υπολείμματος εκχύλισης θειικού οξέος (Πηγή: Lei et al., 2020).

Χημικό στοιχείο	Fe	Cr	S	Al	Si	Mg	Mn	Ni
Περιεκτικότητα	44.62	1.23	3.71	5.12	6.93	0.14	0.10	0.06

Στην παρακάτω εικόνα 13 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος.



Εικόνα 13: Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του δείγματος (Πηγή: Lei et al., 2020).

Αρχικά, αφού το δείγμα αναμείχθηκε με το αναγωγικό μέσο (ανθρακίτης) και τοποθετήθηκε σε ένα φούρνο ξήρανσης στους 70 °C, για 6 h ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία του, στη συνέχεια υποβλήθηκε στη διεργασία της αναγωγικής φρύξης. Η αναγωγική φρύξη πραγματοποιήθηκε σε ένα σωληνωτό κλίβανο για προκαθορισμένο χρόνο και για θερμοκρασία μεταξύ των 800 °C και 1400 °C. Μετά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, τα αναγωγικά προϊόντα ψύχθηκαν μέσα στον σωληνωτό κλίβανο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, μετά τη ψύξη τα αναγωγικά προϊόντα λειοτριβήθηκαν σε ένα ραβδόμυλο με νερό ώστε να αποκτήσουν το κατάλληλο μέγεθος. Το μίγμα που προέκυψε υποβλήθηκε σε μαγνητικό διαχωρισμό με ένταση μαγνητικού πεδίου μικρότερη του 0.4 T. Τελικά, το συμπύκνωμα του σιδήρου και τα υπολείμματα τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης ώστε στη συνέχεια να γίνει η ορυκτολογική τους ανάλυση κάνοντας χρήση του XRD, η ανάλυση των χημικών στοιχείων τους κάνοντας χρήση της φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP – OES), καθώς και η μικροδομή και χημική ανάλυση τους κάνοντας χρήση των SEM και EDS αντίστοιχα. Οι συνθήκες υπό τις οποίες έγινε το πείραμα απεικονίζονται στον παρακάτω πίνακα 4.

Πίνακας 4: Συνθήκες πραγματοποίησης πειράματος (Πηγή: Lei et al., 2020).

No.	Θερμοκρασία (°C)	Ποσότητα αναγ. μέσου (%)	Χρόνος (min)
1	800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400	30	60
2	1200	20, 25, 30, 35, 40	60
3	1200	30	30, 45, 60, 75, 90

Οι καλύτερες συνθήκες για να πραγματοποιηθούν οι διεργασίες της αναγωγικής φρύξης και μετέπειτα ο μαγνητικός διαχωρισμός ήταν οι εξής: θερμοκρασία φρύξης 1200 °C, ποσότητα αναγωγικού μέσου 30 %, χρόνος φρύξης 60 min και ένταση μαγνητικού διαχωρισμού 0.4 T. Με τις συγκεκριμένες συνθήκες παρατηρήθηκε ότι το συμπύκνωμα περιείχε 87 % Fe με αντίστοιχη ανάκτηση 82 % και χαμηλή περιεκτικότητα (0.7 %) σε S. Επίσης, το 85 % του χρωμίου εμπλουτίστηκε στο απόρριμμα με περιεκτικότητα σε Cr της τάξης του 3.5 %. Κατά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, ο αιματίτης σε χαμηλή θερμοκρασία αρχικά μετατράπηκε σε FeS και  $Fe_3O_4$  και στη συνέχεια σε μεταλλικό σίδηρο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, το θείο αντέδρασε με τον αλουμίτη για να γίνει ο σχηματισμός του FeS σε χαμηλή θερμοκρασία, ενώ η αποσύνθεση του χρωμίτη σε υψηλή θερμοκρασία οδήγησε στο σχηματισμό του οξειδίου του χρωμίου. Τέλος, σε υψηλή θερμοκρασία το οξείδιο του χρωμίου αντέδρασε με το FeS ώστε να μετασχηματίσει το Fe και το CrS. Συμπερασματικά, επιτεύχθηκε η ανάκτηση σιδήρου και χρωμίου μέσω των διεργασιών της αναγωγικής φρύξης και μαγνητικού διαχωρισμού, διότι το συμπύκνωμα περιείχε μεγάλη ποσότητα σιδήρου και τα μη μαγνητικά ορυκτά μαζί με το Cr παρέμειναν στο απόρριμμα.

Στον παρακάτω πίνακα 5 απεικονίζεται η χημική ανάλυση των προϊόντων που προέκυψαν μετά τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού, καθώς και του αρχικού δείγματος (%).

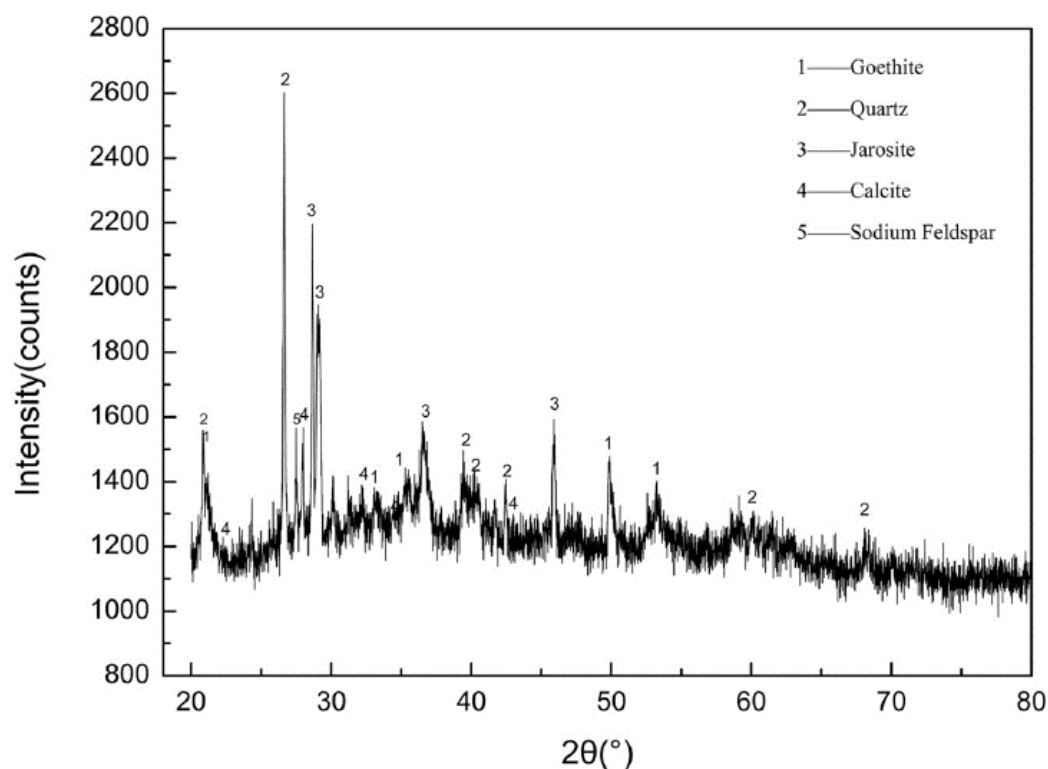
Πίνακας 5: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης του αρχικού – ακατέργαστου δείγματος, καθώς επίσης και των προϊόντων που παράχθηκαν μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό (Πηγή: Lei et al., 2020).

Χημικό στοιχείο	Fe	Cr	S	Al	Si	Mg	Mn	Ni
Αρχικό υλικό	44.62	1.23	3.71	5.12	6.93	0.14	0.10	0.06
Συμπύκνωμα	87.97	0.44	0.70	1.10	1.46	0.02	0.04	0.03
Υπολείμματα	18.30	3.50	8.93	12.44	16.87	0.35	0.17	0.08

Οι Zhang et al., (2019), μελέτησαν τον μετασχηματισμό φάσεων των ορυκτών και τις μαγνητικές ιδιότητες ενός χαμηλής ποιότητας μεταλλεύματος λειμωνίτη κατά τις διεργασίες της αναγωγικής φρύξης και του μαγνητικού διαχωρισμού. Για τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε πριονίδι πεύκου. Για τη μελέτη του μετασχηματισμού των φάσεων και της επίδρασής του στις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλυτικές μέθοδοι: XRD, EDS, SEM. Αρχικά, τα ακατέργαστα δείγματα λειοτριβήθηκαν ώστε να αποκτήσουν μέγεθος μικρότερο των 0.078 mm, και στη συνέχεια υπέστησαν ξήρανση σε φούρνο σταθερής θερμοκρασίας 105 °C για 24 h. Επίσης, το αναγωγικό μέσο λειοτριβήθηκε σε μέγεθος μικρότερο από 0.178 mm. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε η μίξη των δειγμάτων με το αναγωγικό μέσο ώστε να προετοιμαστούν για τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης. Για τη πραγματοποίηση της αναγωγικής φρύξης τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ένα κλίβανο κενού υψηλής θερμοκρασίας για 90 min και με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min,

και στη συνέχεια παρέμειναν μέσα στον κλίβανο μέχρι να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα, ακολούθησε ο μαγνητικός διαχωρισμός του μίγματος με μέγιστη ένταση μαγνητικού πεδίου 1 T ώστε να προσδιοριστούν οι μαγνητικές ιδιότητές του.

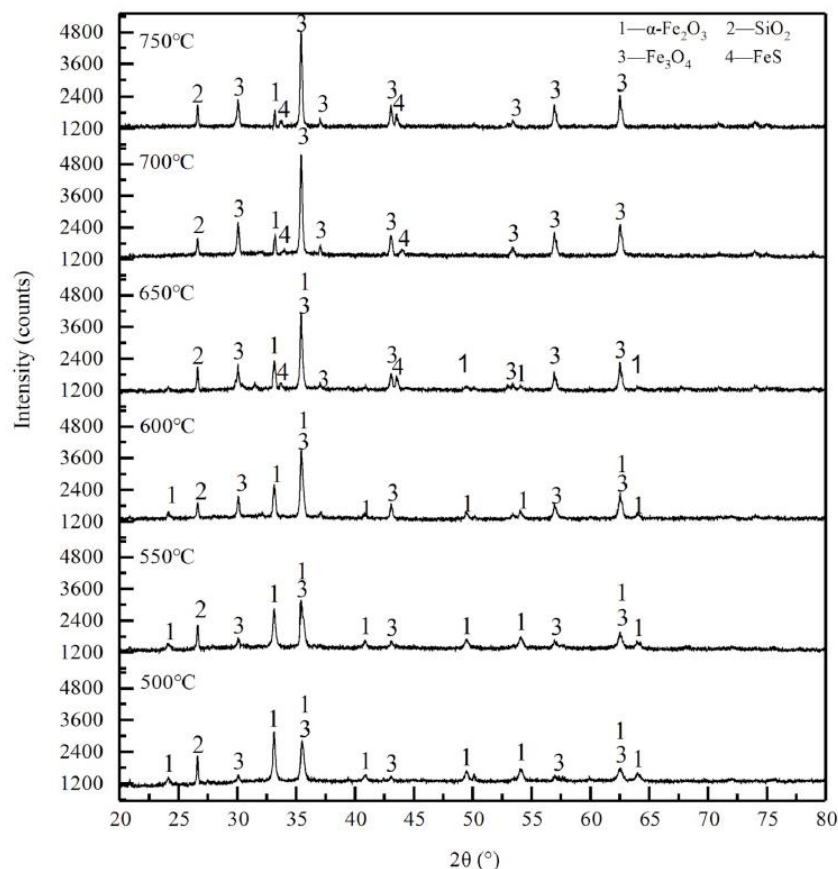
Στη παρακάτω εικόνα 14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του δείγματος πριν υποστεί τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης.



Εικόνα 14: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του αρχικού δείγματος (Πηγή: Zhang et al., 2019).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ήταν εφικτή η ανάκτηση σιδήρου με τη χρήση των διεργασιών της αναγωγικής φρύξης και μετέπειτα του μαγνητικού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD έδειξαν ότι οι κορυφές γκαϊτίτη και γιαροσίτη που υπήρχαν πριν τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, είχαν μετασχηματιστεί σε αιματίτη, μαγνητίτη και FeS εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που υποβλήθηκαν τα δείγματα (650 – 700 °C). Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε η περιεκτικότητα του σιδήρου σταδιακά, έχοντας στους 700 °C τη μέγιστη τιμή μαγνήτισης κορεσμού 43.06 emu/g.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων μετά την διεργασία της αναγωγικής φρύξης σε θερμοκρασίες μεταξύ των 500 – 750 °C απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα 15.



Εικόνα 15: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των δειγμάτων μετά τη διεργασία της αναγωγικής φρύξης (Πηγή: Zhang et al., 2019).

Οι Yunus et al., (2013), πραγματοποίησαν εργαστηριακές δοκιμές για την αναγωγή ενός χαμηλής ποιότητας σιδηρομεταλλεύματος. Το αναγωγικό μέσο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν το EFB (είδος βιομάζας), ως υποκατάστατο του οπτάνθρακα. Αρχικά, αφού το δείγμα και το αναγωγικό μέσο τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης για 24 h ώστε να μην έχουν υγρασία, στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν στο κατάλληλο μέγεθος για να πραγματοποιηθεί η ανάμειξη τους σε μορφή μπρικέτας. Η παρασκευή της μπρικέτας πραγματοποιήθηκε σε μία πρέσα σε πίεση 47 MPa με διάφορες αναλογίες σιδηρομεταλλεύματος και αναγωγικού μέσου. Ως συνδετικό υλικό για την ανάμειξη τους χρησιμοποιήθηκε μικρή ποσότητα νερού. Στη συνέχεια η μπρικέτα τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 383 °K για 2 h ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Έπειτα, αφού μετρήθηκε το βάρος της μπρικέτας, τοποθετήθηκε σε ένα σωληνωτό κλίβανο ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή της. Η μπρικέτα θερμάνθηκε μέσα στο φούρνο με ρυθμό 283 °K/min και ροή αερίου 5 ml/min. Η διαδικασία της αναγωγής έγινε σε θερμοκρασίες από 873 °K έως 1173 °K και σε χρόνους παραμονής από 30 min έως 180 min. Έπειτα η μπρικέτα παρέμεινε μέσα στο κλίβανο σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να ψυχθεί ώστε να πραγματοποιηθεί και η μέτρηση του βάρους της και μετά την διαδικασία της αναγωγής. Επίσης, το αρχικό – ακατέργαστο δείγμα, το αναγωγικό μέσο και τα αναγωγικά προϊόντα αναλύθηκαν με τη χρήση των XRD, XRF, CHNS και TG – DTA. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι κατά την διαδικασία της αναγωγής όσο αυξανόταν η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής του δείγματος, τόσο το ποσοστό αναγωγής του αυξήθηκε. Επίσης, παρατηρήθηκε

αύξηση της περιεκτικότητας του σιδήρου στο μέταλλευμα έως και 62.7 % επιβεβαιώνοντας έτσι ότι το συγκεκριμένο αναγωγικό μέσο ήταν το κατάλληλο για την αναγωγή του σιδηρομεταλλεύματος. Ακόμα, τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD έδειξαν ότι το αρχικό οξείδιο του σιδήρου μετασχηματίστηκε σε μαγνητίτη και στη συνέχεια ένα μέρος σε βουσίτιη.

Οι Zhou et al., (2015), πραγματοποίησαν δοκιμές χλωρίωσης και αναγωγικής φρύξης σε ένα μέταλλευμα λατερίτη με χαμηλή περιεκτικότητα σε νικέλιο και υψηλή σε μαγνήσιο με στόχο τον εμπλουτισμό του σιδηρονικελίου. Η περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε νικέλιο ήταν 0.82 % και 31.49 % σε οξείδιο του μαγνησίου. Για τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ο ανθρακίτης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός με προσθήκη χλωριούχου νατρίου. Οι παράμετροι οι οποίοι λήφθηκαν υπόψη για τη πραγματοποίηση της αναγωγικής φρύξης ήταν οι εξής: η θερμοκρασία φρύξης, ο χρόνος παραμονής και οι ποσότητες του ανθρακίτη και του χλωριούχου νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν. Ο μετασχηματισμός των φάσεων των ορυκτών και οι μαγνητικές ιδιότητες του μεταλλεύματος μελετήθηκαν με τις εξής μεθόδους: XRD, EDS, SEM.

Στον πίνακα 6 απεικονίζονται οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης.

Πίνακας 6: Βασικοί παράμετροι για τη πραγματοποίηση της αναγωγικής φρύξης (Πηγή: Zhou et al., 2015).

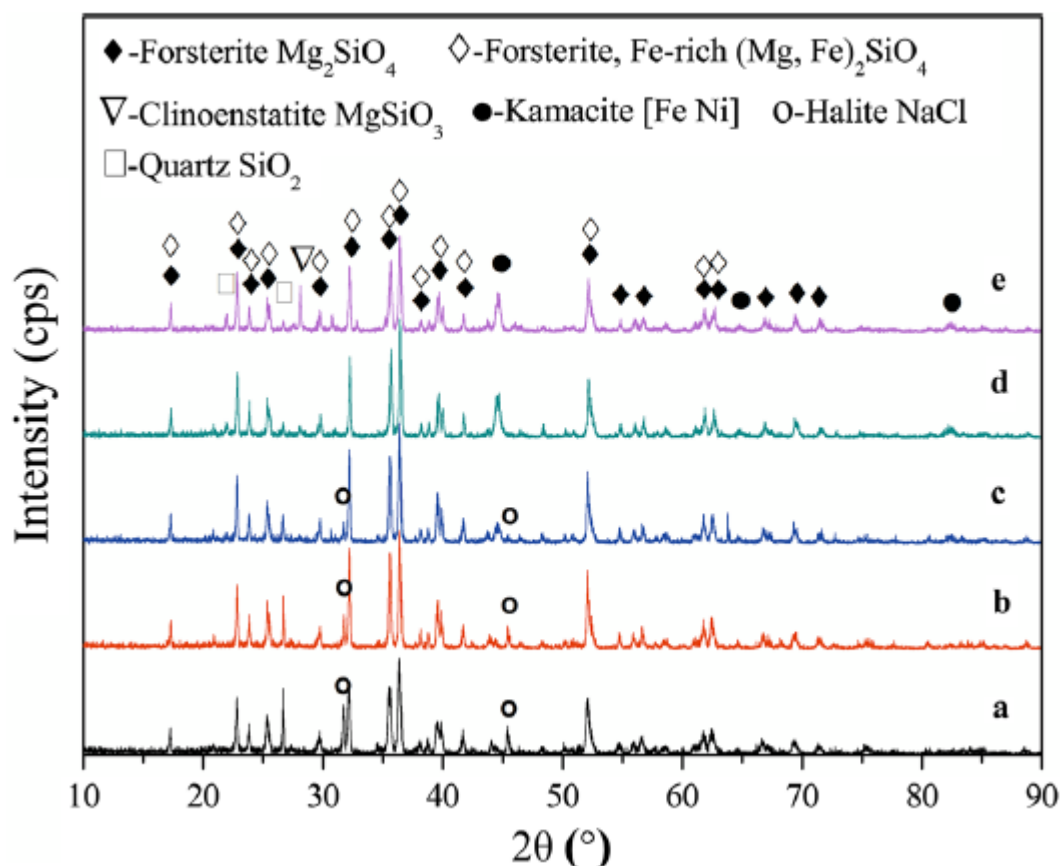
Θερμοκρασία (K)	Χρόνος (min)	Ποσοστό ανθρακίτη (%)	Ποσοστό NaCl (%)
1173, 1273, 1373, 1473, 1573	10, 20, 40, 60, 80	4, 6, 8, 10, 12	0, 4, 6, 8, 10, 12

Αρχικά, αφού το δείγμα και το αναγωγικό μέσο (ανθρακίτης) λειοτριβήθηκαν στο κατάλληλο μέγεθος με τη χρήση ενός μύλου και έπειτα αναμείχθηκαν καταλλήλως μεταξύ τους, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές χλωρίωσης και αναγωγικής φρύξης μέσα σε ένα σωληνωτό κλίβανο λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω συνθήκες. Κατά την ανάμειξη του δείγματος με τον ανθρακίτη, προστέθηκε και κατάλληλη ποσότητα χλωριούχου νατρίου. Το μίγμα που τοποθετήθηκε στο κλίβανο θερμάνθηκε στην απαιτούμενη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό 10 °K/min. Στη συνέχεια, μετά την διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, το δείγμα αφού ψύχθηκε με τη βοήθεια μικρής ποσότητας νερού, λειοτριβήθηκε ώστε να αποκτήσει το κατάλληλο μέγεθος για να πραγματοποιηθεί ο υγρός μαγνητικός διαχωρισμός. Τέλος, το συμπύκνωμα που προέκυψε μετά τον μαγνητικό διαχωρισμό τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης για 24 h, στους 333 °K ώστε να πραγματοποιηθούν κατάλληλες αναλύσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ιδανικές συνθήκες για πολύ υψηλή ανάκτηση νικελίου (98.31 %) και σιδήρου (72.08 %), για περιεκτικότητα σιδηρονικελίου με 7.09 % νικέλιο και 67.90 % σίδηρο ήταν η πραγματοποίηση χλωρίωσης του μεταλλεύματος στους 1473 °K για 20 min με τη προσθήκη 10 % χλωριούχου νατρίου και 8 % ανθρακίτη, και στη συνέχεια πραγματοποίηση του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού με ένταση μαγνητικού πεδίου 150 mT. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD έδειξαν ότι το κύριο



ορυκτό ήταν ο φορστερίτης λόγω της αποϋδροξυλίωσης του λιζαρδίτη και ότι όσο αυξανόταν η θερμοκρασία φρύξης τόσο η παρουσία χαλαζία και χλωριούχου νατρίου μειωνόταν.

Στην παρακάτω εικόνα 16 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του μεταλλεύματος μετά τις δοκιμές χλωρίωσης και αναγωγικής φρύξης σε διάφορες θερμοκρασίες.



Εικόνα 16: Αποτελέσματα της ανάλυσης XRD του μεταλλεύματος μετά τις διεργασίες αναγωγικής φρύξης και χλωρίωσης σε διάφορες θερμοκρασίες (Πηγή: Zhou et al., 2015). a. 1173 °K b. 1273 °K c. 1373 °K d. 1473 °K e. 1573 °K.

Οι Petrus et al., (2019), μελέτησαν το μετασχηματισμό των φάσεων των ορυκτών ενός λειμωνιτικού λατερίτη μέσω της αναγωγικής φρύξης. Τα αναγωγικά μέσα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένας άνθρακας καρύδας και ο ανθρακίτης, ως υποκατάστατα του οπτάνθρακα. Το δείγμα του λειμωνιτικού λατερίτη που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη περιείχε χαλαζία, σερπεντίνη και γκαιτίτη. Για την επιβεβαίωση της ύπαρξης των συγκεκριμένων ορυκτών στο δείγμα πραγματοποιήθηκε η ανάλυση TG – DTA ξεκινώντας από θερμοκρασία περιβάλλοντος και φτάνοντας έως 1200 °C και με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Επίσης πραγματοποιήθηκε η ανάλυση των δύο αναγωγικών μέσων ώστε να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά τους σε τέφρα, υγρασία,

πτητικές ουσίες και άνθρακα. Πριν τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, το δείγμα και τα δύο αναγωγικά μέσα λειοτριβήθηκαν στο κατάλληλο μέγεθος και έπειτα αναμείχθηκαν μεταξύ τους με συγκεκριμένη σύνθεση σε μορφή μορφοποιημένου δοκιμίου. Στη συνέχεια, τα μορφοποιημένα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 110 °C για 4 h ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Το βάρος των μορφοποιημένων δοκιμίων μετρήθηκε πριν και μετά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης ώστε να γίνει η σύγκριση τους. Η αναγωγική φρύξη του δείγματος έγινε για θερμοκρασίες από 800 °C έως 1000 °C και σε χρόνους παραμονής από 15 min έως 120 min. Έπειτα, μετά την αναγωγική φρύξη τα μορφοποιημένα δοκίμια παρέμειναν μέσα στον κλίβανο μέχρι να ψυχθούν για να αναλυθούν στη συνέχεια κάνοντας χρήση των αναλυτικών μεθόδων XRD και TG – DTA. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο δείγμα μετά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης υπήρχε αιματίτης και μαγνητίτης.

Οι [Utigard et al., \(1992\)](#), πραγματοποίησαν εργαστηριακές δοκιμές για την αναγωγή λατεριτικών δειγμάτων σερπεντινικού και λειμωνιτικού τύπου. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα  $H_2/CO$ . Τα δείγματα είχαν τη μορφή μπρικετών και η αναγωγή τους πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία μεταξύ των 500 °C και 1000 °C. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι ο βαθμός μεταλλοποίησης των FeO και NiO ήταν μεγαλύτερος για τα λατεριτικά δείγματα στα οποία ο σίδηρος ήταν κυρίως με τη μορφή γκαιτίτη.



## Κεφάλαιο 4: Θεωρητικό υπόβαθρο των μεθόδων

### 4.1 Κατάτμηση

Κατάτμηση ονομάζεται η εργασία η οποία πραγματοποιείται για την ελάττωση του μεγέθους των τεμαχιδίων των βιομηχανικών ορυκτών και των πετρωμάτων. Όλοι οι μέθοδοι ελάττωσης του μεγέθους υλικών ανεξαρτήτου αρχικής και τελικής διάστασης των τεμαχιδίων περιλαμβάνονται στον όρο κατάτμηση. Η ελάττωση του μεγέθους των υλικών δεν γίνεται συνήθως μόνο σε ένα στάδιο. Τα στάδια της κατάτμησης από το αρχικό μέγεθος μέχρι 10 mm έως 2 mm ονομάζονται θραύση, ενώ για τα πιο λεπτόκοκκα προϊόντα ονομάζονται λειοτρίβηση (Πετράκης, 2004). Στον παρακάτω πίνακα 7 απεικονίζονται τα συνήθη στάδια της κατάτμησης.

Πίνακας 7: Μεγέθη τεμαχιδίων τροφοδοσίας και προϊόντων στα στάδια κατάτμησης (Πηγή: Πετράκης, 2004).

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

### 4.2 Μηχανές κατάτμησης

#### 4.2.1 Μηχανές θραύσης

Οι μηχανές θραύσης χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος της τροφοδοσίας που μπορούν να θραύσουν. Υπάρχουν πολλοί τύποι μηχανών θραύσης και είναι οι εξής: σιαγονωτοί σπαστήρες, κωνικοί σπαστήρες, γυροσκοπικοί σπαστήρες, σφαιρόμυλοι, σπαστήρες γυροσκοπικού δίσκου, κυλινδρόμυλοι, κρουστικοί σπαστήρες και φυγοκεντρικοί σπαστήρες. Στην παρούσα εργασία για τις ανάγκες θραύσης του υλικού οι σπαστήρες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο σιαγονωτός σπαστήρας και ο κωνικός σπαστήρας. Ο σιαγονωτός σπαστήρας 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, 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 αποτελούν μηχανές μεγάλης αντοχής, χρησιμοποιούνται στην πρωτογενή και δευτερογενή θραύση και όταν κλείνουν οι σιαγόνες τους απορροφούν ενέργεια, ενώ όταν ανοίγουν δεν απορροφούν. Ο κωνικός σπαστήρας είναι όμοιος με τον γυροσκοπικό σπαστήρα ο οποίος αποτελείται εσωτερικά από ένα σταθερό κέλυφος

σε σχήμα ανεστραμμένου κώνου, με τη μεγάλη βάση προς τα πάνω. Ένας όρθιος κώνος κινείται μέσα στον ανεστραμμένο κώνο και ο κεντρικός άξονας του όρθιου κώνου στηρίζεται στο άνω μέρος σε ένα σταθερό σημείο με μία άρθρωση, ενώ το κάτω μέρος του κεντρικού άξονα εκτελεί περιστροφική κίνηση. Η διαφορά του κωνικού από τον γυροσκοπικό είναι ότι στον κωνικό σπαστήρα ο όρθιος εσωτερικός κώνος είναι κοντότερος και ελεύθερος στο άνω άκρο, ότι και ο εξωτερικός κώνος είναι και αυτός όρθιος στο χώρο θραύσης και ότι το κέλυφος δεν είναι πακτωμένο. Η χρήση του κωνικού σπαστήρα πραγματοποιείται στη δευτερογενή και τριτογενή θραύση (Σταμπολιάδης, 2008).

#### 4.2.2 Μηχανές λειοτρίβησης

Οι μηχανές λειοτρίβησης χωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος της τροφοδοσίας που μπορούν να δεχθούν και ανάλογα με τα μέσα λειοτρίβησης που χρησιμοποιούν. Οι κυριότερες μηχανές λειοτρίβησης είναι οι ραβδόμυλοι και οι σφαιρόμυλοι οι οποίοι λειοτριβούν το μετάλλευμα μέσω της πτώσης και κύλισης των μέσων λειοτρίβησης που περιέχουν. Αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα δύο άκρα και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του. Επίσης, φέρει ένα κυκλικό άνοιγμα στο πίσω μέρος από όπου εισέρχεται η τροφοδοσία και ένα άνοιγμα στο μπροστινό μέρος από όπου εξέρχεται το προϊόν. Μέσα στο κέλυφος υπάρχει ένα μόνιμο φορτίο από μεταλλικές ράβδους ή σφαίρες ή και κροκάλες, που βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της περιστροφής του κελύφους του μύλου. Κατά την περιστροφή του μύλου οι μεταλλικές σφαίρες ή τα άλλα μέσα λειοτρίβησης είτε ανυψώνονται, μέχρι που πολλές από αυτές αρχίζουν να κυλούνται πάνω στις άλλες, είτε ανυψώνονται περισσότερο μέχρι του σημείου που πέφτουν ελεύθερα προς τα κάτω και κατακρημνίζονται ακολουθώντας μια παραβολική τροχιά. Αυτή η πτώση και το κατρακύλισμα των σφαιρών ή των ράβδων λειοτριβεί το μετάλλευμα που συνυπάρχει μαζί τους μέσα στο μύλο (Σταμπολιάδης, 2008).

#### 4.2.3 Επίδραση μεγέθους σφαιριδίων κατά την λειοτρίβηση

Για μία πιο αποδοτική λειοτρίβηση, έχει αποδειχθεί ότι οι μεγάλες σφαίρες είναι κατάλληλες για χονδρά τεμαχίδια, ενώ λεπτότερο υλικό θραύεται πιο αποτελεσματικά με χρήση μικρότερων μεγεθών σφαιρών. Επίσης απαιτείται μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και μεγάλα μέσα λειοτρίβησης για τα πιο σκληρά και χονδρόκοκκα υλικά, σε αντίθεση με τα λεπτόκοκκα υλικά τα οποία χρειάζονται μικρότερα μέσα (Napier – Munn et al., 1996). Στην παρούσα εργασία για την πραγματοποίηση της λειοτρίβησης στον σφαιρόμυλο, χρησιμοποιήθηκαν σφαίρες διαφορετικών διαμέτρων (40 mm, 25.4 mm και 12.7 mm). Η σχέση που υπάρχει μεταξύ του βέλτιστου μεγέθους ( $x_m$ ) του θραυσμένου τεμαχιδίου και της διαμέτρου της σφαίρας (d) είναι η ακόλουθη:

$$x_m = k \times d^A$$

Όπου k, A: σταθερές,

d: διάμετρος σφαίρας.

## Κεφάλαιο 5: Χαρακτηρισμός υπολείμματος λατερίτη

### 5.1 Γεωλογία περιοχής του δείγματος

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας (Βοιωτία). Το παραπάνω υπόλειμμα λήφθηκε έπειτα από εκχύλιση σε στήλες με σκοπό την ανάκτηση Ni, Co και άλλων χρήσιμων μετάλλων, χρησιμοποιώντας ως διάλυμα εκχύλισης το θειϊκό οξύ ( $H_2SO_4$ ) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και τον υπολογισμό των ανακτήσεων των μετάλλων στο διάλυμα (Komnitsas et al., 2018). Το υπόλειμμα εκχύλισης αποτελεί ένα σημαντικό παραπροϊόν και είναι αναγκαία η προσπάθεια αξιοποίησής του. Τα μεταλλεία Αγίου Ιωάννη ανήκουν στο νομό Βοιωτίας και αποτελούν τα παλαιότερα μεταλλεία της εταιρίας ΛΑΡΚΟ ΓΜΜΑΕ. Στην συγκεκριμένη περιοχή τα σιδηρομεταλλεύματα έχουν κοκκώδη μορφή εξαιτίας της αρχικής αποσάθρωσης. Επίσης, λόγω της αρχικής αποσάθρωσης του νικελιοφόρου αιματίτη παρατηρείται ο σχηματισμός του γαρνιερίτη στα σιδηρομεταλλεύματα. Τα σιδηρονικελιούχα λατεριτικά κοιτάσματα του Αγίου Ιωάννη είναι ομοιόμορφα, εξορύσσονται με ευκολία, είναι φτωχά σε νικέλιο και διαχωρίζονται σε ιζηματογενή και από αποσάθρωση. Ο εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων αυτών σε νικέλιο πραγματοποιήθηκε στο στάδιο της ιζηματογένεσης του κοιτάσματος υπό κολλοειδή μορφή. Τα ορυκτά τα οποία υπάρχουν στα μεταλλεύματα του Αγίου Ιωάννη είναι ο αιματίτης, ο χαλαζίας, ο γκαϊτίτης, ο χλωρίτης, ο τάλκης και ο μοντμοριλλονίτης (Σκαρτάδος, 2000).

### 5.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Με τη μέθοδο XRD μετρώνται απευθείας οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων X, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων X είναι: η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής ακτίνων X, η ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων και η μονάδα μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου πραγματοποιείται η αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος. Το παρασκεύασμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιόμετρου του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε τέτοια θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Επίσης, ταυτόχρονα ως προς τον ίδιο άξονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2\theta/\text{min}$  και το επίπεδο του δείγματος με γωνιακή ταχύτητα  $\theta/\text{min}$ . Αυτό συμβαίνει με τέτοιο τρόπο ώστε με ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και περιστροφή του δείγματος, ο απαριθμητής να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας. Έτσι, είναι εφικτή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος, οι οποίοι βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X που προέρχονται από τη λυχνία. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X διέπεται από το νόμο του Bragg:  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$  (όπου n: η τάξη ανάκλασης, λ: το μήκος κύματος, θ: η γωνία πρόσπτωσης και d: η πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης κρυστάλλου)

(Κωστάκης, 1988). Η ορυκτολογική εξέταση των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με το περιθλασίμετρο ακτίνων X (X-Ray Diffraction Analysis) τύπου D8 – Advance της Bruker AXS (Εικόνα 17). Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων έγινε με χρήση λυχνίας χαλκού (Cu), με μήκος κύματος  $\approx 1.5418 \text{ \AA}$ , φίλτρο νικελίου, τάση λυχνίας  $U=35 \text{ kV}$  και ένταση ρεύματος  $I=35 \text{ mA}$ . Επίσης, η ποιοτική ανάλυση των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος EVA Diffrac Plus.



Εικόνα 17: Περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D8 – Advance.

### 5.3 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης των υπό εξέταση δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της εκλύομενης ακτινοβολίας ακτίνων X κατά το «βομβαρδισμό» του δείγματος με ακτίνες X. Η χημική ανάλυση των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας έγινε στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας με τη χρήση φασματοσκοπίου ακτίνων X φθορισμού (XRF-EDS) τύπου SPECTRO XEPOS της AMETEK (Εικόνα 18). Το συγκεκριμένο φασματοσκόπιο ακτίνων X αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη: λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X, φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας, σύστημα ανίχνευσης, αυτόματο δειγματολήπτη 12 θέσεων και πολωτή (<https://www.spectro.com/products/xrf-spectrometer/xepos-xrf->

[spectrometer](#)). Για τη συγκεκριμένη μέθοδο τα φάσματα δέχονται επεξεργασία και ποσοτικοποιούνται μέσω του λογισμικού X-Lab Pro 4.0 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο TurboQuant, προσφέροντας αξιόπιστα αποτελέσματα σε σχετικά χαμηλούς χρόνους ακτινοβολίας (Kallithrakas-Kontos et al., 2020).



Εικόνα 18: α. Φασματοσκόπιο ακτίνων X φθορισμού τύπου SPECTRO – XEPO της AMETEK και β. αυτόματος δειγματολήπτης 12 θέσεων (Πηγή: Kallithrakas-Kontos et al., 2020).

#### 5.4 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση αρχικού δείγματος (AYEL).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω όλες οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τη πραγματοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δειγματοφορείς μέσα στους οποίους τοποθετήθηκαν τα δείγματα που προέκυψαν από τις αναμειξίες των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη και άνθρακα ή βιοεξανθράκωμα στις κατάλληλες αναλογίες. Για την πραγματοποίηση της ανάλυσης σε κάθε δειγματοφορέα προστέθηκαν 4 g από κάθε δείγμα.

Στην παρακάτω εικόνα 19 παρουσιάζονται δειγματοφορείς που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 19: Δειγματοφορείς χημικής ανάλυσης XRF.



Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για το αρχικό υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 8.

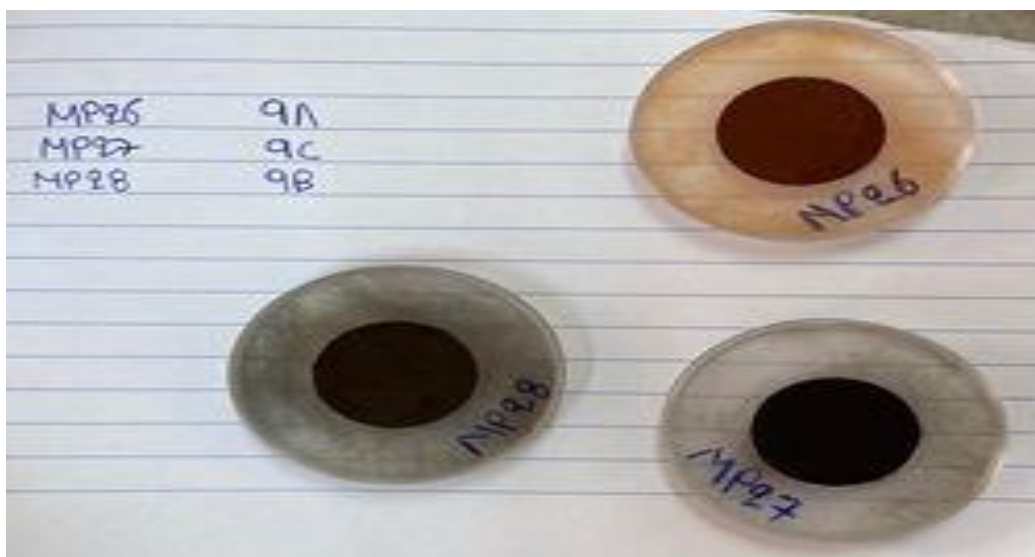
Πίνακας 8: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης ΑΥΕΛ.

	Χημική Ανάλυση (%)									
ΑΥΕΛ	Ni	Co	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al	Mg	LOI
	0.26	0.0108	23.14	16.02	0.53	2.05	0.18	2.10	1.42	14.90

Από τον πίνακα 8 παρατηρείται ότι στο ΑΥΕΛ η περιεκτικότητα του σιδήρου είναι 23.14 %, ενώ η περιεκτικότητα του πυριτίου είναι 16.02 %. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στο ΑΥΕΛ οι περιεκτικότητες του νικελίου και του κοβαλτίου είναι 0.26 % και 0.0108 % (108 ppm), αντίστοιχα.

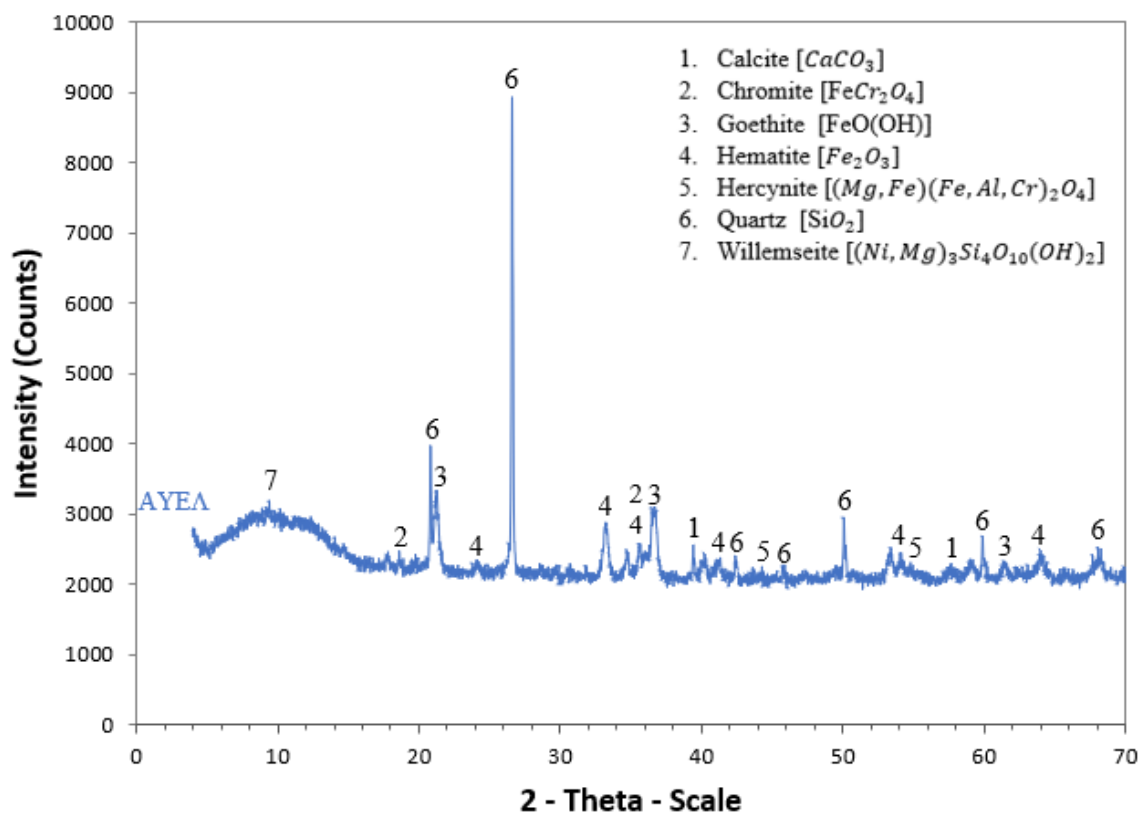
Για τις ορυκτολογικές αναλύσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δειγματοφορείς μέσα στους οποίους τοποθετήθηκε ομοιόμορφα το εκάστοτε λειοτριβημένο υλικό κάνοντας έτσι μία επίπεδη επιφάνεια. Για τη μέθοδο XRD χρησιμοποιήθηκε 1 g του εκάστοτε λειοτριβημένου δείγματος.

Στην παρακάτω εικόνα 20 παρουσιάζονται δειγματοφορείς που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση XRD των δειγμάτων.



Εικόνα 20: Δειγματοφορείς ορυκτολογικής ανάλυσης XRD.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του ΑΥΕΛ παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του ΑΥΕΛ.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται στο αρχικό υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη είναι ο χαλαζίας  $[\text{SiO}_2]$ , ο αιματίτης  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  και ο γκαιτίτης  $[\text{FeO}(\text{OH})]$ . Σε μικρότερες ποσότητες, εμφανίζονται ο ασβεστίτης  $[\text{CaCO}_3]$ , ο χρωμίτης  $[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$ , ο σπινέλιος  $[(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4]$  και ο βιλλεμζεΐτης  $[(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ .



## Κεφάλαιο 6: Πειραματική διαδικασία

### 6.1 Περιγραφή εξοπλισμού

#### 6.1.1 Σιαγονωτός και κωνικός σπαστήρας

Αρχικά, για τη θραύση του δείγματος (μεγέθους -8 mm) χρησιμοποιήθηκε σιαγονωτός σπαστήρας τύπου FRITSCH pulverisette 1 (Εικόνα 21) και στη συνέχεια ο εργαστηριακός κωνικός σπαστήρας (Εικόνα 22) του εργαστηρίου Εμπλουτισμού για τη θραύση του υλικού σε μέγεθος κάτω από 2 mm.



Εικόνα 21: Σιαγονωτός σπαστήρας FRITSCH pulverisette 1.



Εικόνα 22: Εργαστηριακός κωνικός σπαστήρας.

### 6.1.2 Εργαστηριακός σφαιρόμυλος

Για τη 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.

Στην παρακάτω εικόνα 23 παρουσιάζεται ο εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor που χρησιμοποιήθηκε κατά τη λειοτρίβηση του υλικού.



Εικόνα 23: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor (Batch ball mill).

Στον παρακάτω πίνακα 9 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά του σφαιρόμυλου.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά εργαστηριακού σφαιρόμυλου.

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

### 6.1.3 Κοκκομετρικός αναλυτής laser

Για να προσδιοριστεί η κατανομή μεγέθους των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern (Εικόνα 24). 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, από το μέγεθος των οποίων εξαρτάται η γωνία εκτροπής. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κόκκων τόσο η γωνία είναι μικρότερη και αντίστροφα. Ο αναλυτής αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες: οπτική μονάδα μέτρησης, μονάδα αιώρησης του δείγματος, υπολογιστικό σύστημα, λειτουργικό πρόγραμμα.



Εικόνα 24: Κοκκομετρικός αναλυτής Mastersizer S της Malvern (Πηγή: Πετράκης, 2004).

### 6.1.4 Υγρός μαγνητικός διαχωρισμός

Για την πραγματοποίηση του μαγνητικού διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκε ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου (Εικόνα 25). Σε αυτό το είδος μαγνητών τοποθετείται ένα μέσο διαχωρισμού το οποίο μπορεί να είναι μία μήτρα που περιέχει σιδερένιες μπίλιες ή ένα πλέγμα από σιδερένια σύρματα παράλληλα μεταξύ τους, μέσα στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από ηλεκτρικό ρεύμα. Οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου συγκλίνουν προς τις επαφές των μέσων διαχωρισμού και στην επιφάνειά τους δημιουργούνται μεγάλες κλίσεις του πεδίου με αποτέλεσμα την αύξηση της δύναμης έλξης των μαγνητικών κόκκων πάνω σε αυτά. Η τροφοδοσία του μαγνήτη γίνεται με μορφή πολφού και σε μικρές δόσεις για να αποφευχθεί το φράξιμο των

πόρων. Η απομάκρυνση του υλικού γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, με έκπλυση με νερό του μέσου διαχωρισμού και ενώ ο μαγνήτης είναι σε λειτουργία απομακρύνεται το μη μαγνητικό προϊόν και συγκεντρώνεται ο πολφός από το κάτω μέρος του μέσου διαχωρισμού σε σκεύος συλλογής. Έπειτα, αφού έχει τεθεί εκτός λειτουργίας ο μαγνήτης γίνεται έκπλυση με νερό του μέσου διαχωρισμού για να συλλεχθεί και το μαγνητικό προϊόν.



Εικόνα 25: Εργαστηριακός υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου.

#### 6.1.5 Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών

Για την πραγματοποίηση της αναγωγικής φρύξης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών LHT 08/18 της Nabertherm. Ο συγκεκριμένος φούρνος έχει εσωτερική διάμετρο (mm) 150×300×150 και ζυγίζει 100 kg. Επίσης, διαθέτει υψηλής ποιότητας αντιστάσεις μολυβδαινίου και η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει είναι 1800 °C. Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει στη μέγιστη θερμοκρασία είναι 60 min (<https://nabertherm.com/en/products/laboratory>).

Στην παρακάτω εικόνα 26 παρουσιάζεται ο κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση της αναγωγικής φρύξης.



Εικόνα 26: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών LHT 08/18 της Nabertherm.

## 6.2 Διαδικασία πειράματος

### 6.2.1 Διαδικασία θραύσης

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη Κωπαΐδας, ποσότητας 4.7 kg, τα οποία θραύστηκαν αρχικά σε σιαγονωτό σπαστήρα. Ο συγκεκριμένος σπαστήρας έχει 5 ανοίγματα τα οποία καθορίζουν και το μέγεθος των τελικών προϊόντων. Έπειτα, έλαβε μέρος η θραύση του δείγματος στον κωνικό σπαστήρα ώστε να επιτευχθεί μικρότερη κοκκομετρία του δείγματος (-2 mm). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η διεργασία της κοσκίνισης, με κόσκινο των 0.850 mm. Έπειτα, μέσω ογκομετρικού κυλίνδρου χωρητικότητας 500 ml βρέθηκε η φαινόμενη πυκνότητα του δείγματος, η οποία ήταν  $\rho = \frac{m}{v} = 1.51 \frac{g}{cm^3}$ .

Όπου m = βάρος του δείγματος (755.1 g) και

v = όγκος κυλίνδρου (500 ml).

### 6.2.2 Διαδικασία λειοτρίβησης

Για τη λειοτρίβηση του δείγματος σε μικρότερο μέγεθος χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός σφαιρόμυλος. Οι διάμετροι των σφαιρών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 40 mm, 25.4 mm και 12.7 mm. Ο κατάλληλος χρόνος για τη πραγματοποίηση της λειοτρίβησης επιλέχθηκε μετά από δοκιμές σε διάφορους χρόνους. Αυτοί οι χρόνοι ήταν οι εξής : 1 min, 2 min, 4 min, 8 min, 12 min, 16 min και 20 min. Εν τέλει ο ιδανικός χρόνος ήταν τα 20 min, με αποτέλεσμα η κοκκομετρία του δείγματος να είναι μικρότερη των 76 μm.

Στους παρακάτω πίνακες 10 και 11 απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά των σφαιρών και του δείγματος κατά τη διαδικασία της λειοτρίβησης.

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά σφαιρών λειοτρίβησης.

Διάμετρος d (mm)	40	25.4	12.7
Αριθμός	10	38	312
Βάρος (g)	2619	2531	2556
Συντελεστής πλήρωσης σφαιρών, J (%)	30	30	30

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά τροφοδοσίας δείγματος.

Φαινόμενη πυκνότητα δείγματος, $\rho$ ( $g/cm^3$ )	1.51
Συντελεστής πλήρωσης δείγματος στο μύλο, $f_c$ (%)	4
Συντελεστής πλήρωσης κενών των σφαιρών με δείγμα, $U$ (%)	33

Από τους παραπάνω πίνακες 10, 11 παρατηρούμε ότι ο συντελεστής πλήρωσης  $J$  των σφαιρών και δείγματος  $f_c$  είναι ίσος με 0.3 (ή 30 %) και 0.04 (ή 4 %), αντίστοιχα. Επίσης, ότι η πυκνότητα του δείγματος είναι  $1.51 g/cm^3$  και ότι ο συντελεστής πλήρωσης κενών των σφαιρών  $U$  με υλικό είναι ίσος με 0.33 (ή 33 %).

Η λειοτρίβηση των αναγωγικών μέσων έγινε με τη χρήση του μύλου με δακτυλίους (Fritsch pulverisette). Τα αναγωγικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα. Οι ποσότητες που είχαν ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξης των 10 g για το κάθε αναγωγικό μέσο και με χρόνους λειοτρίβησης 30 s και 22 s, αντίστοιχα. Η διαδικασία αυτή έγινε δύο φορές για το καθένα ώστε η κοκκομετρία τους να είναι κάτω από 0.850 mm. Στη συνέχεια, για να βρεθεί η ακριβής κοκκομετρία του δείγματος και των δύο αναγωγικών μέσων χρησιμοποιήθηκε ο κοκκομετρικός αναλυτής Laser. Το μέγεθος που είχαν το δείγμα, ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα βρέθηκε μικρότερο των 76 mm, 70 mm και 78 mm, αντίστοιχα. Τελικά, και το δείγμα και τα αναγωγικά μέσα (άνθρακας, βιοεξανθράκωμα) τοποθετήθηκαν στο φούρνο ξήρανσης (Εικόνα 27) για 24 h ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία τους.



Εικόνα 27: Εργαστηριακός φούρνος ξήρανσης.



### 6.2.3 Διαδικασία αναγωγικής φρύξης

Για να πραγματοποιηθεί η διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, με χρήση του κλιβάνου υψηλών θερμοκρασιών, ήταν απαραίτητη η δημιουργία των κατάλληλων μορφοποιημένων δοκιμίων. Τα συγκεκριμένα μορφοποιημένα δοκίμια προέκυψαν από την ανάμειξη:

- Υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη – άνθρακας.
- Υπολείμματα εκχύλισης λατερίτη – βιοεξανθράκωμα.

Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Norit GAC 1240, της εταιρίας Sigma – Aldrich και είχε τις εξής ιδιότητες: α) κοκκώδες, β) μαύρος, γ) μέγεθος ~1 mm δ) σημείο τήξεως στους 3550 °C και ε) πυκνότητα 1.8 – 2.1 g/cm<sup>3</sup>. Αντίστοιχα, το βιοεξανθράκωμα που χρησιμοποιήθηκε παράχθηκε έπειτα από πυρόλυση ελαιόδεντρου και τα αποτελέσματα της στοιχειακής του ανάλυσης ήταν τα εξής: α) C: 76.67 %, N: 0.808 %, H: 1.65 %, O: 12.96 % και Ash: 7.91 %.

Γενικότερα, πλέον προτιμάται να χρησιμοποιείται το βιοεξανθράκωμα αντί του άνθρακα. Σύμφωνα με τους [Luo et al., \(2011\)](#), η βιομάζα μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση του οπτάνθρακα διότι είναι ανανεώσιμη και περιλαμβάνει επιβλαβή στοιχεία σε χαμηλότερη περιεκτικότητα ( P, S και άλλα). Επίσης, η χρήση της βιομάζας μπορεί να μειώσει τις εκπομπές των CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> και της κατανάλωσης ενέργειας.

Στον πίνακα 12 απεικονίζονται οι συνθήκες και η σύνθεση των πρώτων υλών για τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης.

Πίνακας 12: Βασικοί παράμετροι για την πραγματοποίηση της αναγωγικής φρύξης.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Άνθρακας (g)	Βιοεξανθράκωμα (g)	Δείγμα (g)
800, 1000, 1200	30, 60, 90	3	3	10
1200	90	1.5	1.5	10

Πριν τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, για την τελική μορφοποίηση των μορφοποιημένων δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε μία υδραυλική πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης (Εικόνα 28). Αρχικά, τα ελαφρώς νωπά και ομογενοποιημένα μείγματα δείγματος – αναγωγικού μέσου τοποθετήθηκαν στο καλούπι μορφοποίησης (Εικόνα 29) και στη συνέχεια εισάγονταν στο έμβολο συμπίεσης. Έπειτα, το καλούπι και το έμβολο έμπαιναν στην υδραυλική πρέσα συμπίεσης όπου μέσω των ειδικών μοχλών γινόταν η συμπίεση των μειγμάτων. Μετά τη συμπίεση, το καλούπι και το έμβολο αφαιρούνταν από την πρέσα ώστε να γίνει η εξώθηση του μορφοποιημένου δοκιμίου χρησιμοποιώντας τα εξαρτήματα εξώθησης (Εικόνα 30).





Εικόνα 28: Υδραυλική πρέσα συμπίεσης.



Εικόνα 29: Καλούπι μορφοποίησης



Εικόνα 30: Εξαρτήματα εξώθησης.

Αφού πραγματοποιήθηκε η διεργασία της αναγωγικής φρύξης σε όλα τα δείγματα στις παραπάνω συνθήκες, στη συνέχεια έλαβαν χώρα οι χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις τους μέσω των αναλυτικών μεθόδων XRD και XRF. Οι αναλογίες 10 g δείγματος – 1.5 g άνθρακα (κωδ. 10C) και 10 g δείγματος – 1.5 g βιοεξανθράκωμα (κωδ. 10B) παράχθηκαν σε μεγάλες ποσότητες (151.8 g με αναγωγικό μέσο τον άνθρακα και 143.7 g με αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα). Στη συνέχεια έγινε η λειοτριβήση των παραπάνω μορφοποιημένων δοκιμίων με σκοπό να αποκτήσουν το κατάλληλο μέγεθος (mm). Το μέγεθος του κωδ. 10C ήταν μικρότερο των 83 mm, ενώ του κωδ. 10B ήταν μικρότερο των 79 mm. Στο τέλος, στα προϊόντα της φρύξης έγινε χημική και ορυκτολογική ανάλυση, και στη συνέχεια ακολούθησε η διαδικασία του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού.

Στις παρακάτω εικόνες 31 και 32 παρουσιάζονται τα λειοτριβημένα υλικά αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g άνθρακα (κωδ. 10C) και τα λειοτριβημένα υλικά αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g βιοεξανθράκωμα (κωδ. 10B) μετά τη φρύξη, αντίστοιχα.



Εικόνα 31: Λειοτριβημένο υλικό αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g άνθρακα (κωδ. 10C) εντός κάψας, μετά τη φρύξη.



Εικόνα 32: Λειοτριβημένο υλικό αναλογίας 10 g δείγματος – 1.5 g βιοεξανθράκωμα (κωδ. 10B) εντός κάψας, μετά τη φρύξη.

#### 6.2.4 Διαδικασία υγρού μαγνητικού διαχωρισμού

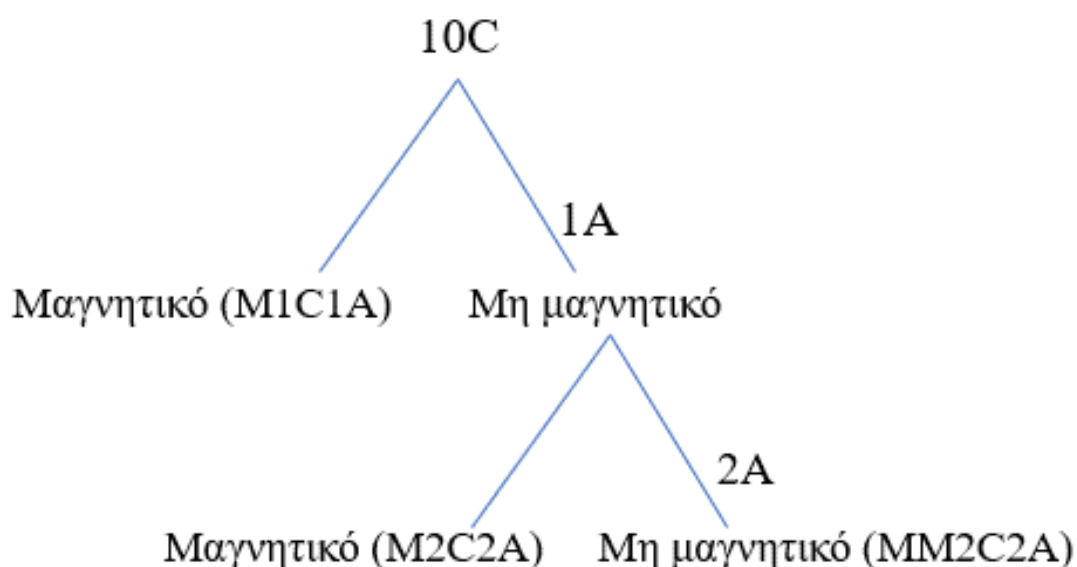
Στον παρακάτω πίνακα 13 απεικονίζονται οι συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων 10C, 10B.

Πίνακας 13: Συνθήκες παρασκευής των δειγμάτων 10C και 10B.

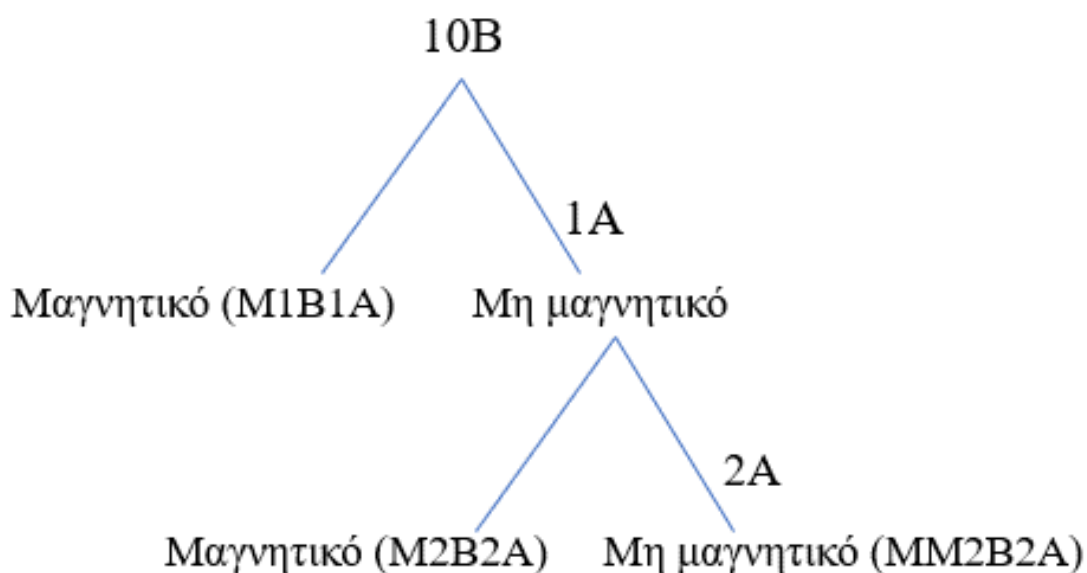
Κωδ. δείγματος	Συνθήκες
10C	Ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g άνθρακα – 2.4 ml νερού / 90 min, 1200 °C.
10B	Ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g βιοεξανθράκωμα – 2 ml νερού / 90 min, 1200 °C.

Για την πραγματοποίηση του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού παράχθηκε πολφός αναλογίας 30 g υλικού 10C (ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g άνθρακα – 2.4 ml νερού και με χρόνο παραμονής στον κλίβανο 90 min στους 1200 °C) με 170 g νερού και 30 g υλικού 10B (ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g βιοεξανθράκωμα – 2 ml νερού και με χρόνο παραμονής στον κλίβανο 90 min στους 1200 °C) με 170 g νερού, επίσης. Έγιναν δύο σειρές δοκιμών με τον διαχωριστή. Στην πρώτη σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκαν μονά περάσματα, με ένταση ρεύματος 0.2 A και στη δεύτερη σειρά πραγματοποιήθηκαν διαδοχικά περάσματα για το καθένα με εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, ξεκινώντας από το 1 A και καταλήγοντας στα 2 A (Σχήματα 2, 3). Στη συνέχεια, έλαβε μέρος η διήθηση υπό κενό των προϊόντων που προέκυψαν από το μαγνητικό διαχωρισμό, με στόχο το διαχωρισμό των στερεών από το νερό. Έπειτα, τα στερεά προϊόντα τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο

ξήρανσης στους 100 °C για 24 h ώστε να απαλλαχθούν από την υγρασία. Στο τέλος, τα προϊόντα οδηγήθηκαν για ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση των φάσεων των διαδοχικών περασμάτων από τον υγρό μαγνητικό διαχωριστή του δείγματος 10C.



Σχήμα 3: Σχηματική απεικόνιση των φάσεων των διαδοχικών περασμάτων από τον υγρό μαγνητικό διαχωριστή του δείγματος 10B.

Στις παρακάτω εικόνες 33, 34, 35, 36, 37, 38 απεικονίζονται τα διαδοχικά περάσματα, των πολφών αναλογίας 30 g υλικού και 170 g νερού για τα 10C (ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g άνθρακα – 2.4 ml νερού και με χρόνο

παραμονής στον κλίβανο 90 min στους 1200 °C) και 10B (ανάμειξη 10 g υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη – 1.5 g βιοεξανθράκωμα – 2 ml νερού και με χρόνο παραμονής στον κλίβανο 90 min στους 1200 °C) αντίστοιχα, από τον μαγνητικό διαχωριστή με εντάσεις ρεύματος 1A και 2A.



Εικόνα 33: M1C1A.



Εικόνα 34: M2C2A.





Εικόνα 35: MM2C2A.



Εικόνα 36: M1B1A.



Εικόνα 37: M2B2A.



Εικόνα 38: MM2B2A.



## Κεφάλαιο 7: Πειραματική επεξεργασία – αποτελέσματα

### 7.1 Υπολογισμός υγρασίας των δειγμάτων πριν τη διαδικασία αναγωγικής φρύξης

Για την παρασκευή 29 δειγμάτων πραγματοποιήθηκε ανάμειξη των υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με άνθρακα ή βιοεξανθράκωμα στις κατάλληλες αναλογίες. Τα δείγματα τα οποία προέκυψαν ήταν τα εξής:

- 9 δείγματα από ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου (κωδ. 1Α – 9Α).
- 9 δείγματα από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού (κωδ. 1C – 9C).
- 9 δείγματα από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού (κωδ. 1B – 9B).
- 1 δείγμα από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g άνθρακα και 2.4 ml νερού (κωδ. 10C).
- 1 δείγμα από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g βιοεξανθράκωμα και 2 ml νερού (κωδ. 10B).

Οι συνθέσεις τοποθετήθηκαν σε καψίδια ώστε να μετρηθεί το μικτό τους βάρος. Μετρήθηκε το μικτό τους βάρος πριν και μετά την τοποθέτηση τους στον εργαστηριακό φούρνο ξήρανσης ώστε να βρεθεί η υγρασία τους. Στο φούρνο ξήρανσης παρέμειναν για 24 h, στους 100 °C. Η ποσοστιαία υγρασία του κάθε δείγματος υπολογίστηκε μέσω της εξής σχέσης:  $\frac{\text{Μικτό βάρος πριν (g)} - \text{Μικτό βάρος μετά (g)}}{\text{Μικτό βάρος πριν (g)} - \text{Βάρος της κάψας (g)}} \times 100$  και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 14.

Πίνακας 14: Ποσοστιαία υγρασία του εκάστοτε δείγματος πριν την αναγωγική φρύξη.

Κωδ. δείγματος	Βάρος κάψας (g)	Μικτό βάρος πριν (g)	Μικτό βάρος μετά (g)	Υγρασία (%)
1Α	83.8467	95.9856	95.5434	3.64
1C	21.2576	29.4076	28.6002	9.91
1B	18.5988	28.4306	27.8894	5.50
2Α	19.3889	32.8053	32.2776	3.93
2C	17.4419	28.9765	27.8179	10.04
2B	18.0113	30.9311	30.1161	6.31
3Α	18.7485	32.1877	31.6224	4.21
3C	17.0422	27.5910	26.6131	9.27
3B	21.2575	30.4391	30.0213	4.55
4Α	18.5975	32.1150	31.6088	3.74
4C	21.2597	32.8542	31.7053	9.91
4B	18.7503	28.1986	27.7467	4.78
5Α	20.3338	32.9313	32.4120	4.12
5C	21.1903	34.4443	33.0820	10.28
5B	21.3315	31.6010	31.1481	4.41
6Α	18.5967	31.6222	31.0707	4.23
6C	18.0041	28.6175	27.5816	9.76
6B	21.2578	30.5525	30.0886	4.99
7Α	19.6509	32.2916	31.8134	3.78
7C	18.4108	25.4868	24.8680	8.75

7B	19.6065	30.4119	29.9307	4.45
8A	18.7496	30.8710	30.3746	4.10
8C	18.5974	28.4573	27.5808	8.89
8B	18.0045	27.3460	26.9102	4.67
9A	20.7799	33.3231	32.7797	4.33
9C	19.3185	29.8163	28.8333	9.36
9B	19.9085	28.6712	28.2275	5.06
10C	18.0052	28.3780	26.8789	14.45
10B	21.2576	33.3478	32.0545	10.70

## 7.2 Υπολογισμός της απώλειας μάζας των δοκιμών αναγωγικής φρύξης.

Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 6.2.3, κατά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης οι παραπάνω συνθέσεις παρέμειναν στο φούρνο φρύξης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και θερμάνθηκαν σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Πιο αναλυτικά:

- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 800 °C, για 30 min (κωδ. 1A, 1C, 1B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1000 °C, για 30 min (κωδ. 3A, 3C, 3B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1200 °C, για 30 min (κωδ. 2A, 2C, 2B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 800 °C, για 60 min (κωδ. 6A, 6C, 6B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1000 °C, για 60 min (κωδ. 4A, 4C, 4B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1200 °C, για 60 min (κωδ. 5A, 5C, 5B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 800 °C, για 90 min (κωδ. 9A, 9C, 9B).
- 3 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1000 °C, για 90 min (κωδ. 8A, 8C, 8B).
- 5 δείγματα θερμάνθηκαν στους 1200 °C, για 90 min (κωδ. 7A, 7C, 7B, 10C, 10B).

Η ποσοστιαία απώλεια μάζας των δοκιμών αναγωγικής φρύξης υπολογίστηκε μέσω της εξής σχέσης:  $\frac{\text{Μικτό βάρος πριν (g)} - \text{Μικτό βάρος μετά (g)}}{\text{Μικτό βάρος πριν (g)} - \text{Βάρος της κάψας (g)}} \times 100$ . Ως μικτό βάρος πριν των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ξηρό δείγμα στους 100 °C (βλ. Πίνακα 14). Στον παρακάτω πίνακα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, από τα οποία προκύπτουν τα σχήματα 4, 5, 6, 7, 8, 9.

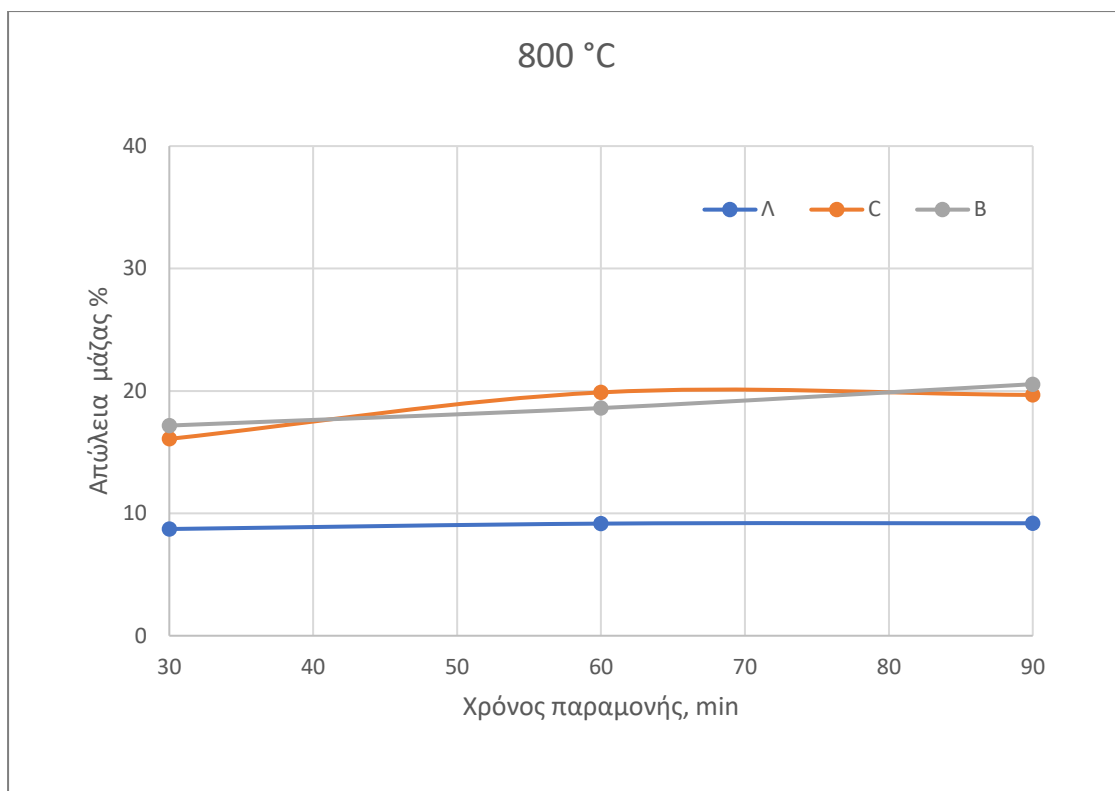
Πίνακας 15: Ποσοστιαία απώλεια μάζας των δοκιμών αναγωγικής φρύξης.

Κωδ. δείγματος	Χρόνος παραμονής (min)	Θερμοκρασία (°C)	Απώλεια μάζας (%)
1A	30	800	8.72
3A	30	1000	11.65
2A	30	1200	11.84
6A	60	800	9.16
4A	60	1000	11.85
5A	60	1200	11.97
9A	90	800	9.19
8A	90	1000	11.68
7A	90	1200	12.35
1C	30	800	16.08
3C	30	1000	23.00

2C	30	1200	28.07
6C	60	800	19.88
4C	60	1000	28.33
5C	60	1200	33.37
9C	90	800	19.67
8C	90	1000	29.32
7C	90	1200	31.72
10C	90	1200	29.38
1B	30	800	17.17
3B	30	1000	25.44
2B	30	1200	31.80
6B	60	800	18.60
4B	60	1000	27.24
5B	60	1200	30.10
9B	90	800	20.55
8B	90	1000	28.45
7B	90	1200	34.02
10B	90	1200	26.32

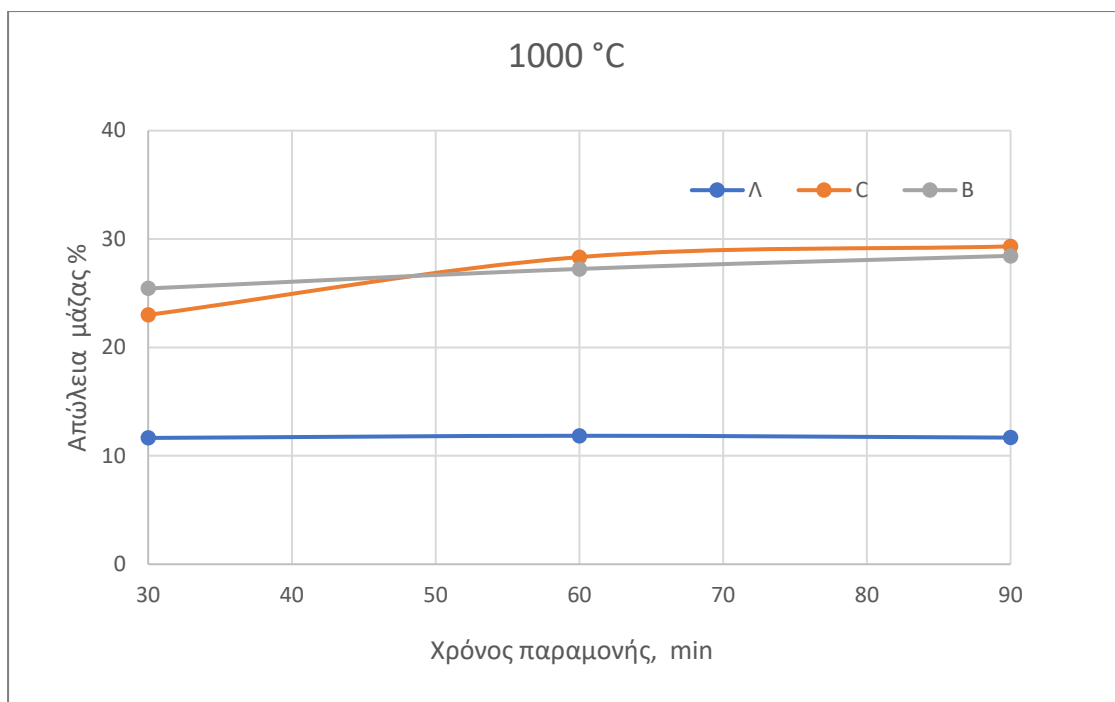
Τα παραπάνω δείγματα προέκυψαν από την εξής διαδικασία:

- Οι κωδικοί δειγμάτων 1Α – 9Α προήλθαν από ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου.
- Οι κωδικοί δειγμάτων 1C – 9C προήλθαν από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού.
- Οι κωδικοί δειγμάτων 1B – 9B προήλθαν από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 10C προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g άνθρακα και 2.4 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 10B προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g βιοεξανθράκωμα και 2 ml νερού.



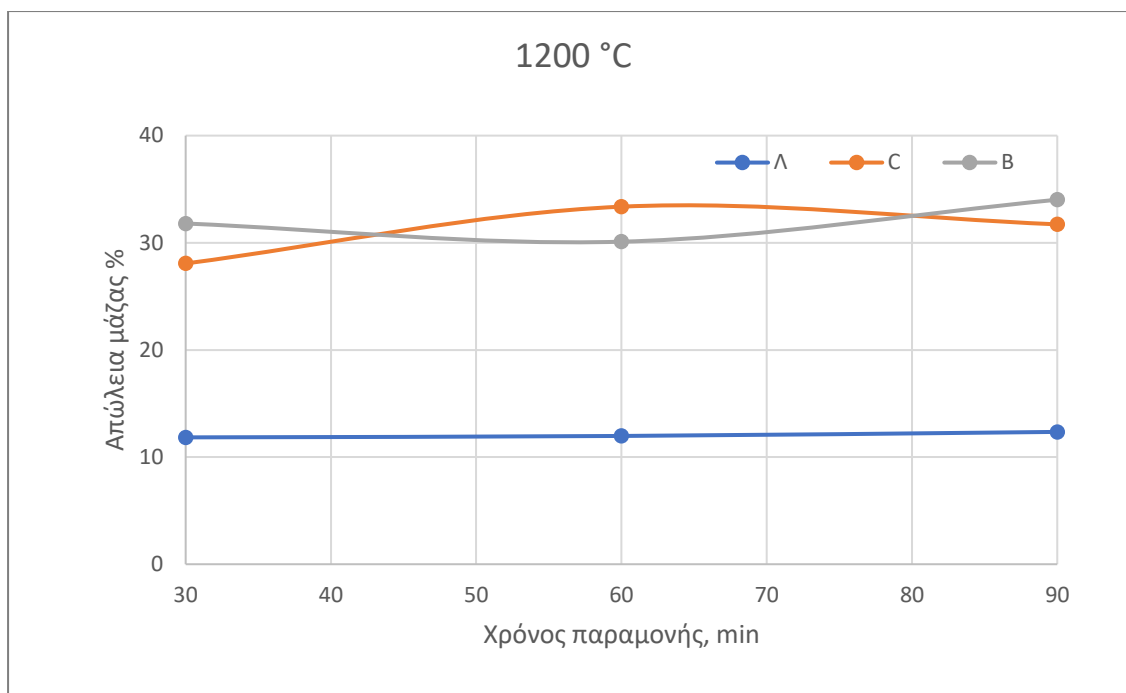
Σχήμα 4: Απόλεια μάζας (%) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

Από το σχήμα 4 παρατηρείται, ότι η απόλεια μάζας των συνθέσεων C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) μετά από αναγωγική φρύξη στους 800 °C, αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται ελάχιστα καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων. Η απόλεια μάζας των συνθέσεων B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) μετά από αναγωγική φρύξης στους 800 °C, διαρκώς αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων από 30 min έως 90 min. Ενώ η απόλεια μάζας των συνθέσεων A (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου) παραμένει σχεδόν ίδια καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων. Επίσης, οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C, B είναι σχεδόν ίδιες σε όλους τους χρόνους παραμονής.



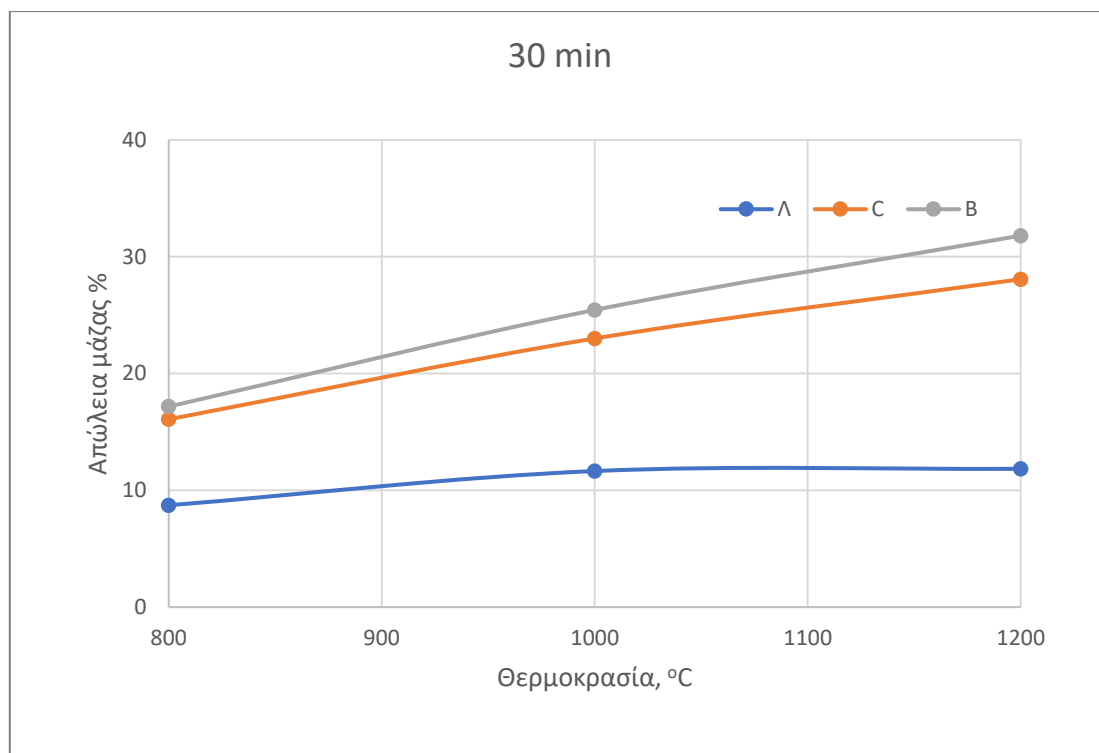
Σχήμα 5: Απώλεια μάζας (%) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Από το σχήμα 5 συμπεραίνεται, ότι οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) μετά από αναγωγική φρύξη στους 1000 °C, αυξάνονται σταδιακά καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων από 30 min έως 90 min. Ενώ, η απώλεια μάζας των συνθέσεων A (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου) παραμένει σχεδόν ίδια καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων. Επίσης, οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C, B είναι σχεδόν ίδιες σε όλους τους χρόνους παραμονής.



Σχήμα 6: Απώλεια μάζας (%) σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

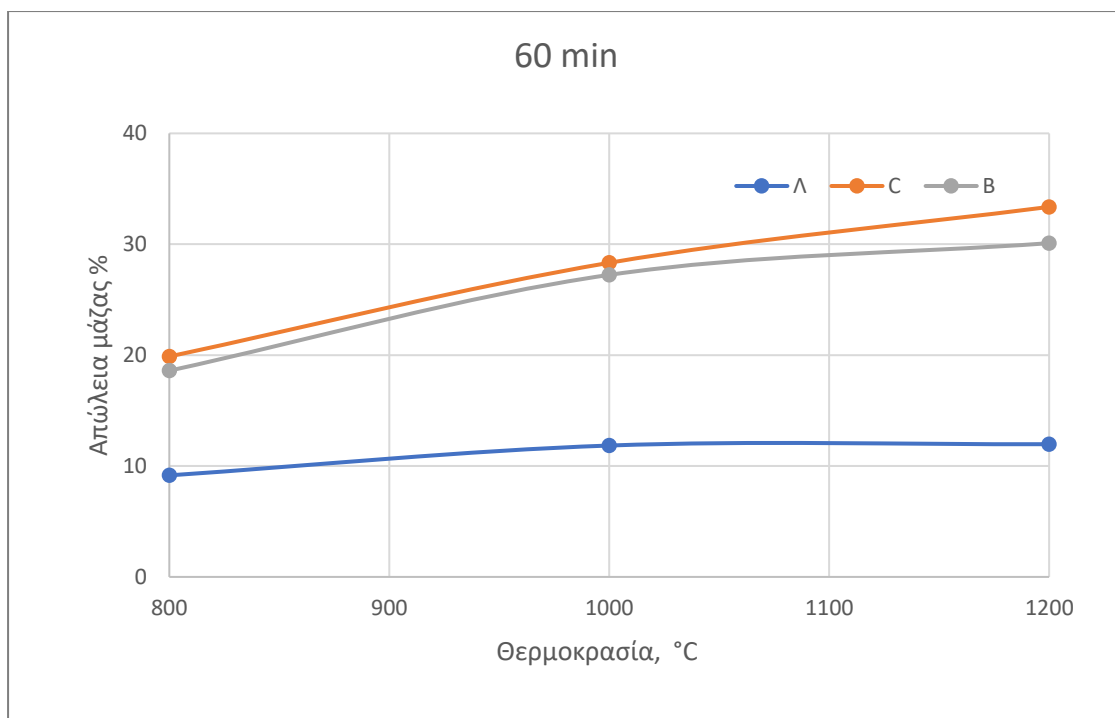
Παρατηρώντας το σχήμα 6, συμπεραίνεται ότι η απώλεια μάζας των συνθέσεων C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) μετά από αναγωγική φρύξη στους 1200 °C, αρχικά αυξάνεται και στη συνέχεια μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων. Ενώ, η απώλεια μάζας των συνθέσεων B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) μετά από αναγωγική φρύξης στους 1200 °C, αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων. Τέλος, η απώλεια μάζας των συνθέσεων Α (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου) παραμένει σχεδόν ίδια καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων.



Σχήμα 7: Απόμειξη μάζας (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για χρόνο παραμονής 30 min.

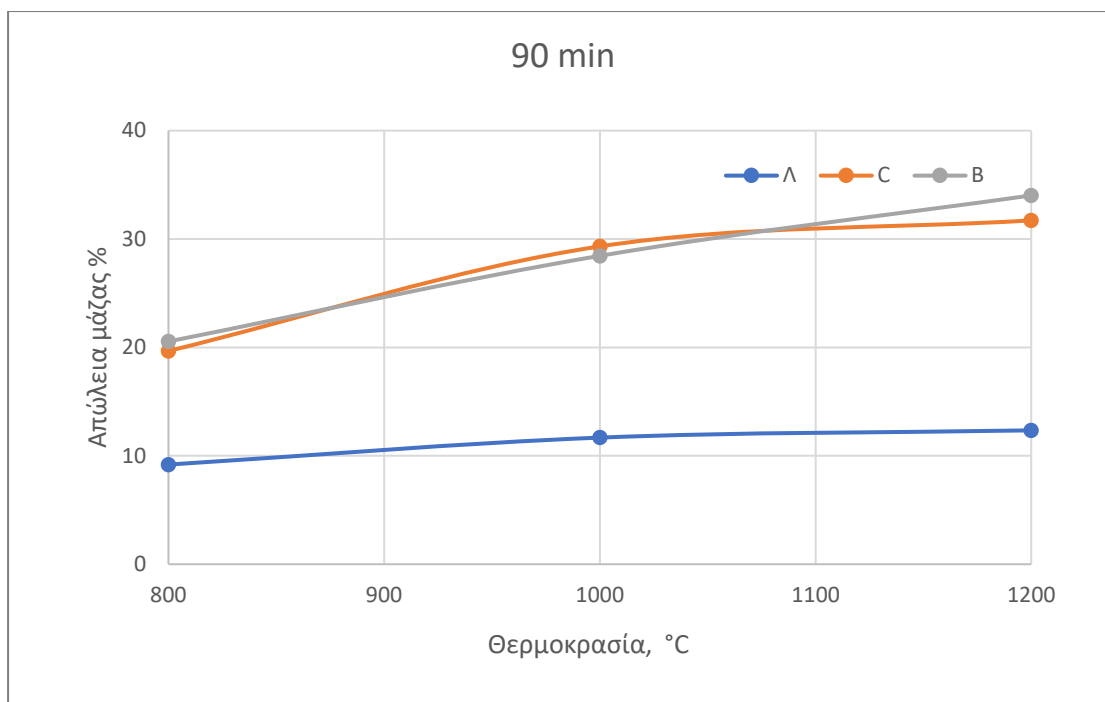
Από το σχήμα 7 συμπεραίνεται, ότι οι απόμειξεις μάζας των συνθέσεων Γ (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και Β (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) για χρόνο παραμονής 30 min, διαρκώς αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης. Το ίδιο ισχύει και για την απόμειξη μάζας των συνθέσεων Α (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου). Η μεγαλύτερη απόμειξη μάζας, σε όλες τις θερμοκρασίες, παρατηρείται στις συνθέσεις Β.





Σχήμα 8: Απώλεια μάζας (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για χρόνο παραμονής 60 min.

Παρατηρώντας το σχήμα 8, συμπεραίνεται ότι οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού), B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) και Α (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου) για χρόνο παραμονής 60 min, συνεχώς αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης από τους 800 °C έως 1200 °C. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας, σε όλες τις θερμοκρασίες, παρατηρείται στις συνθέσεις C.



Σχήμα 9: Απώλεια μάζας (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για χρόνο παραμονής 90 min.

Από το σχήμα 9 παρατηρείται, ότι οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού), B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού) και Λ (ανάμειξη 13 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1 ml νερού και χωρίς παρουσία αναγωγικού μέσου) για χρόνο παραμονής 90 min, συνεχώς αυξάνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης. Επίσης, παρατηρείται ότι οι απώλειες μάζας των συνθέσεων C, B είναι σχεδόν ίδιες σε όλες τις θερμοκρασίες.

### 7.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 16: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των δειγμάτων.

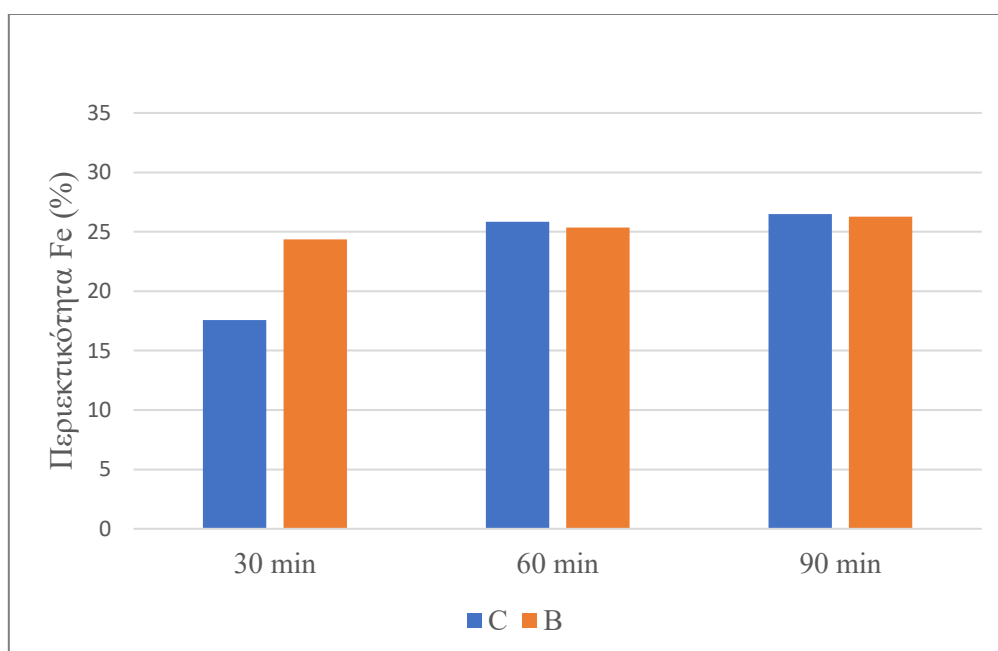
Χημική ανάλυση (%)											
Κωδ. δείγματος	Συνθήκες	Ni	Co	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al	Mg	LOI
1Λ	30 min / 800 °C	0.30	0.0089	28.21	18.83	0.58	2.35	0.22	2.37	1.24	4.09
3Λ	30 min / 1000 °C	0.30	0.0127	28.79	21.17	0.53	2.55	0.21	2.51	1.31	0.52
2Λ	30 min / 1200 °C	0.30	0.0119	28.99	21.43	0.53	2.63	0.21	2.40	1.13	0.25
6Λ	60 min / 800 °C	0.30	0.0113	27.95	18.83	0.61	2.34	0.23	2.38	1.24	4.24

4A	60 min / 1000 °C	0.35	0.0132	30.78	20.07	0.52	2.63	0.23	2.32	1.20	0.37
5A	60 min / 1200 °C	0.31	0.0146	29.98	15.72	0.83	2.47	0.33	3.41	1.44	0.08
9A	90 min / 800 °C	0.30	0.0084	27.65	19.25	0.63	2.33	0.22	2.45	1.31	3.69
8A	90 min / 1000 °C	0.32	0.0116	29.46	20.91	0.60	2.55	0.23	2.43	1.31	0.16
7A	90 min / 1200 °C	0.33	0.0105	30.46	20.59	0.60	2.78	0.24	2.27	1.02	0.03
1C	30 min / 800 °C	0.20	0.0088	17.56	6.30	0.44	1.44	0.15	1.43	0.67	17.32
3C	30 min / 1000 °C	0.28	0.0119	28.99	13.41	0.74	2.48	0.31	3.13	1.02	9.93
2C	30 min / 1200 °C	0.23	0.0126	27.03	20.98	0.87	2.56	0.25	3.00	1.07	0.74
6C	60 min / 800 °C	0.30	0.0125	25.83	17.09	0.42	2.27	0.19	1.89	0.85	16.35
4C	60 min / 1000 °C	0.28	0.0129	29.78	19.78	0.62	2.61	0.28	3.06	1.10	0.19
5C	60 min / 1200 °C	0.23	0.0085	26.69	20.50	0.62	2.48	0.27	3.20	1.08	2.06
9C	90 min / 800 °C	0.27	0.0111	26.48	13.59	0.71	2.22	0.28	2.96	1.18	13.15
8C	90 min / 1000 °C	0.31	0.0092	34.33	16.33	0.71	2.85	0.31	3.03	1.04	0.00
7C	90 min / 1200 °C	0.29	0.0138	29.89	20.19	0.54	2.60	0.27	2.82	0.90	0.00
10C	90 min / 1200 °C	0.24	0.0128	26.94	21.15	0.87	2.58	0.25	3.04	1.10	0.00
1B	30 min / 800 °C	0.25	0.0112	24.35	11.19	2.46	2.04	0.18	1.67	1.13	20.01
3B	30 min / 1000 °C	0.29	0.0118	31.88	15.82	2.13	2.74	0.25	1.86	0.99	2.56
2B	30 min / 1200 °C	0.23	0.0128	26.98	20.29	1.68	2.52	0.22	2.66	1.11	1.21
6B	60 min / 800 °C	0.24	0.0105	25.36	13.49	2.12	2.12	0.20	1.74	1.21	14.33
4B	60 min / 1000 °C	0.30	0.0082	34.49	15.47	2.16	2.83	0.24	1.99	1.05	0.00
5B	60 min / 1200 °C	0.21	0.0096	25.99	21.18	1.57	2.45	0.21	3.03	1.10	0.00
9B	90 min / 800 °C	0.24	0.0097	26.27	14.72	2.04	2.20	0.21	1.85	1.21	11.28
8B	90 min / 1000 °C	0.31	0.0085	34.87	15.51	2.07	2.91	0.25	1.96	1.05	0.14
7B	90 min / 1200 °C	0.24	0.0122	27.38	20.25	1.56	2.48	0.22	2.97	1.09	0.00
10B	90 min / 1200 °C	0.28	0.0102	27.55	20.93	1.00	2.57	0.22	2.85	1.06	0.00

Στους παρακάτω πίνακες 17, 18, 19 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Fe των συνθέσεων C, B ανά χρόνο παραμονής από τους οποίους προκύπτουν τα σχήματα 10, 11 και 12.

Πίνακας 17: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων σε θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	17.56	24.35
60 min	25.83	25.36
90 min	26.48	26.27

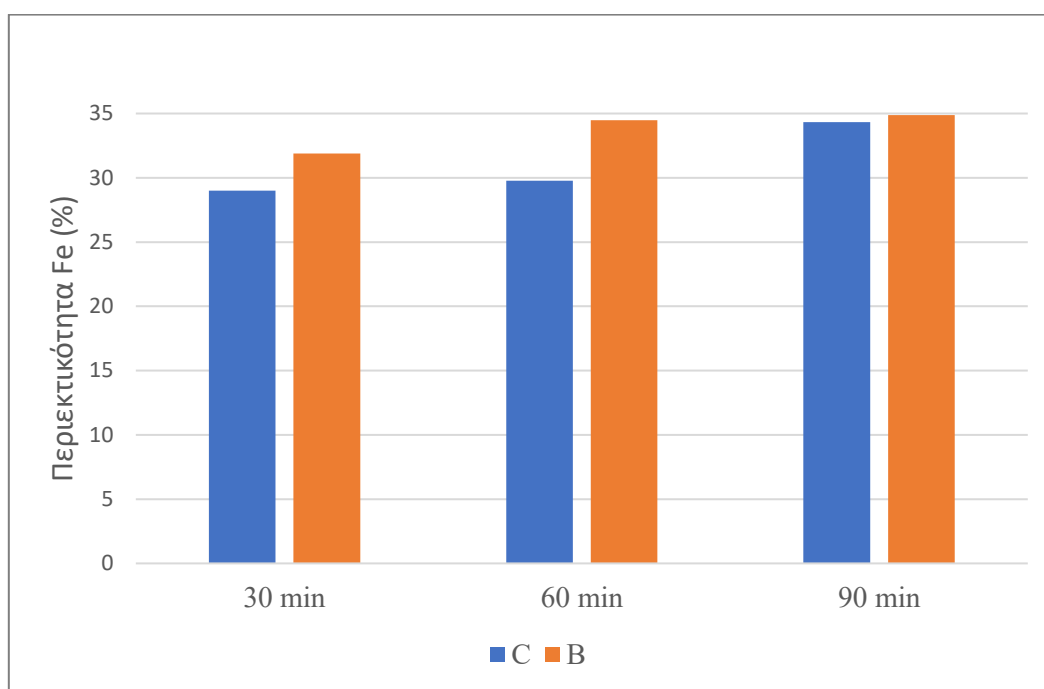


Σχήμα 10: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

Από το σχήμα 10 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής από 30 min σε 60 min. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση του χρόνου παραμονής από 60 min σε 90 min οδηγεί σε μικρή αύξηση της περιεκτικότητας % του Fe και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Επίσης, δεν παρατηρείται διαφοροποίηση της περιεκτικότητας % του Fe μεταξύ των δύο αναγωγικών μέσων. Η μεγαλύτερη τιμή (26.48 % Fe) σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 90 min και ως αναγωγικό μέσο τον άνθρακα (σύνθεση 9C).

Πίνακας 18: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων σε θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	28.99	31.88
60 min	29.78	34.49
90 min	34.33	34.87

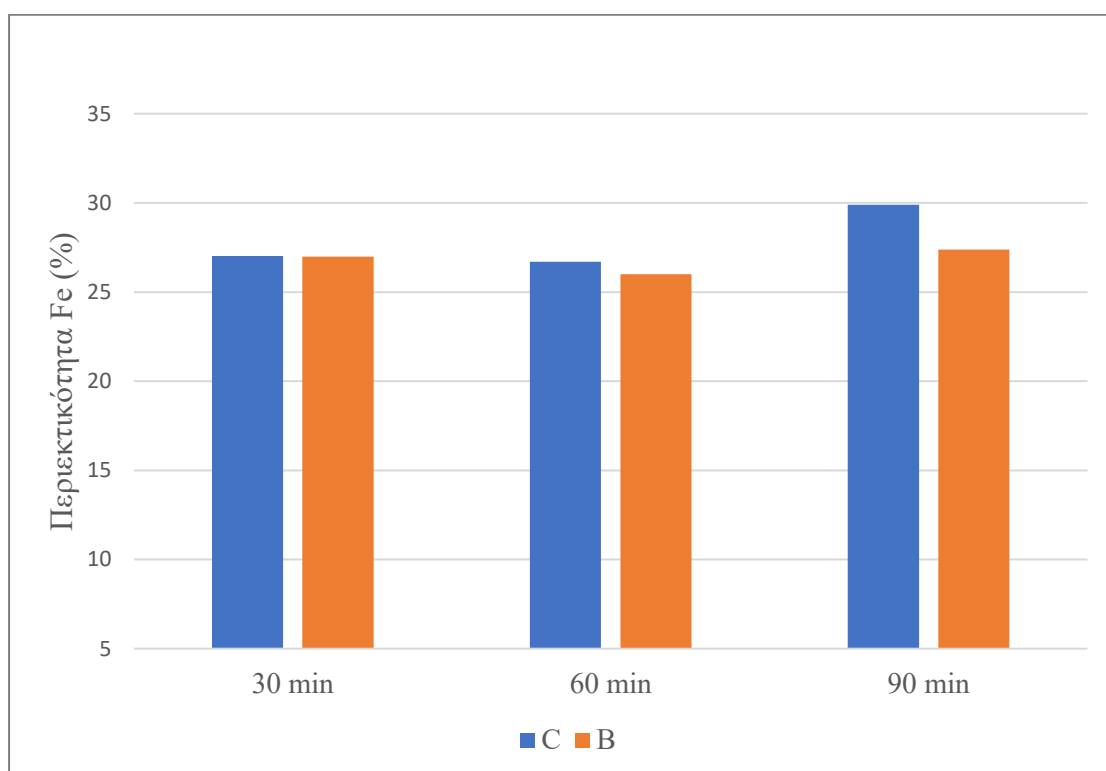


Σχήμα 11: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Από το σχήμα 11 συμπεραίνεται, ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των συνθέσεων από 30 min σε 60 min τόσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα % του Fe. Αυτό υφίσταται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση του χρόνου παραμονής από 60 min σε 90 min οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας % του Fe και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (34.87 % Fe) σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 90 min και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 8B).

Πίνακας 19: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	27.03	26.98
60 min	26.69	25.99
90 min	29.89	27.38



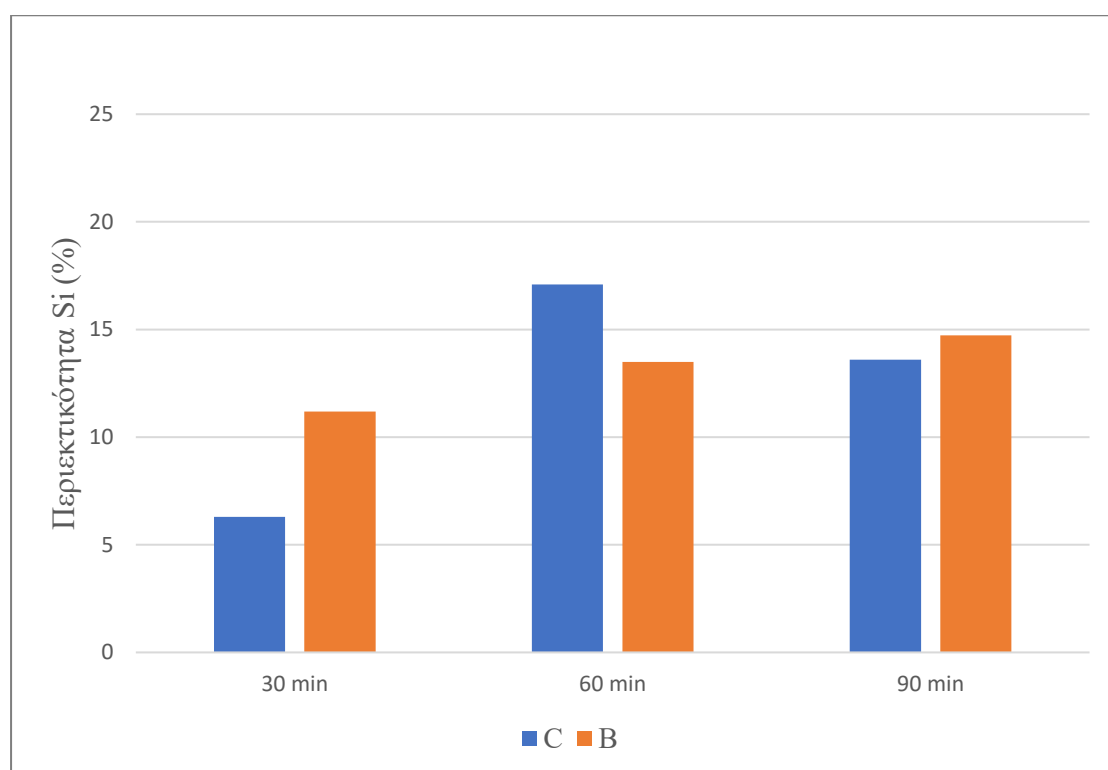
Σχήμα 12: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από το σχήμα 12 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 30 min σε 60 min. Η μείωση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Αντιθέτως, η περιεκτικότητα % του Fe αυξάνεται και για τα δύο αναγωγικά μέσα καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 60 min σε 90 min. Η μεγαλύτερη τιμή (29.89 % Fe) σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 90 min και ως αναγωγικό μέσο τον άνθρακα (σύνθεση 7C).

Στους παρακάτω πίνακες 20, 21, 22 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Si των συνθέσεων C, B ανά χρόνο παραμονής από τους οποίους προκύπτουν τα σχήματα 13, 14 και 15.

Πίνακας 20: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	6.30	11.19
60 min	17.09	13.49
90 min	13.59	14.72



Σχήμα 13: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

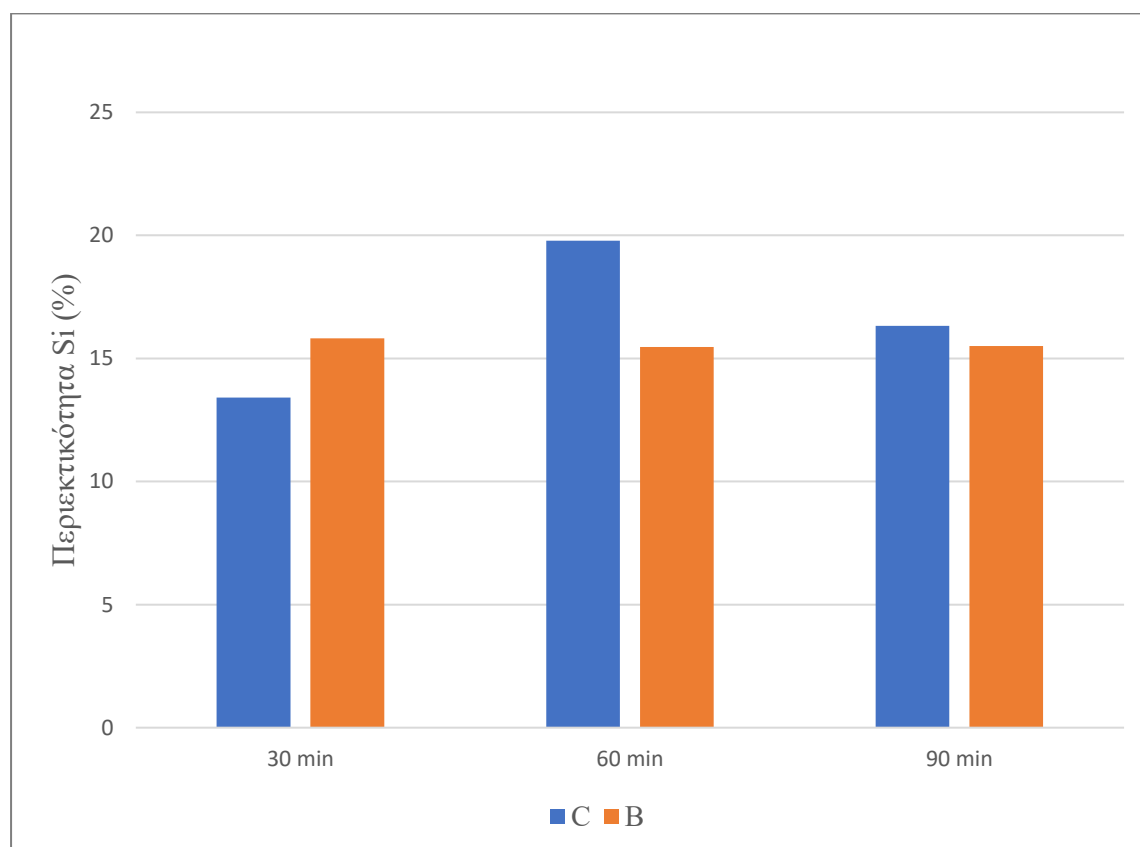
Από το σχήμα 13 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Si αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής από 30 min σε 60 min. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 60 min σε 90 min παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Si μειώνεται για τον άνθρακα (αναγωγικό μέσο), ενώ για το βιοεξανθράκωμα (αναγωγικό



μέσο) αυξάνεται. Η μεγαλύτερη τιμή (17.09 % Si) παρατηρήθηκε για χρόνο παραμονής 60 min και ως αναγωγικό μέσο τον άνθρακα (6C).

Πίνακας 21: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	13.41	15.82
60 min	19.78	15.47
90 min	16.33	15.51



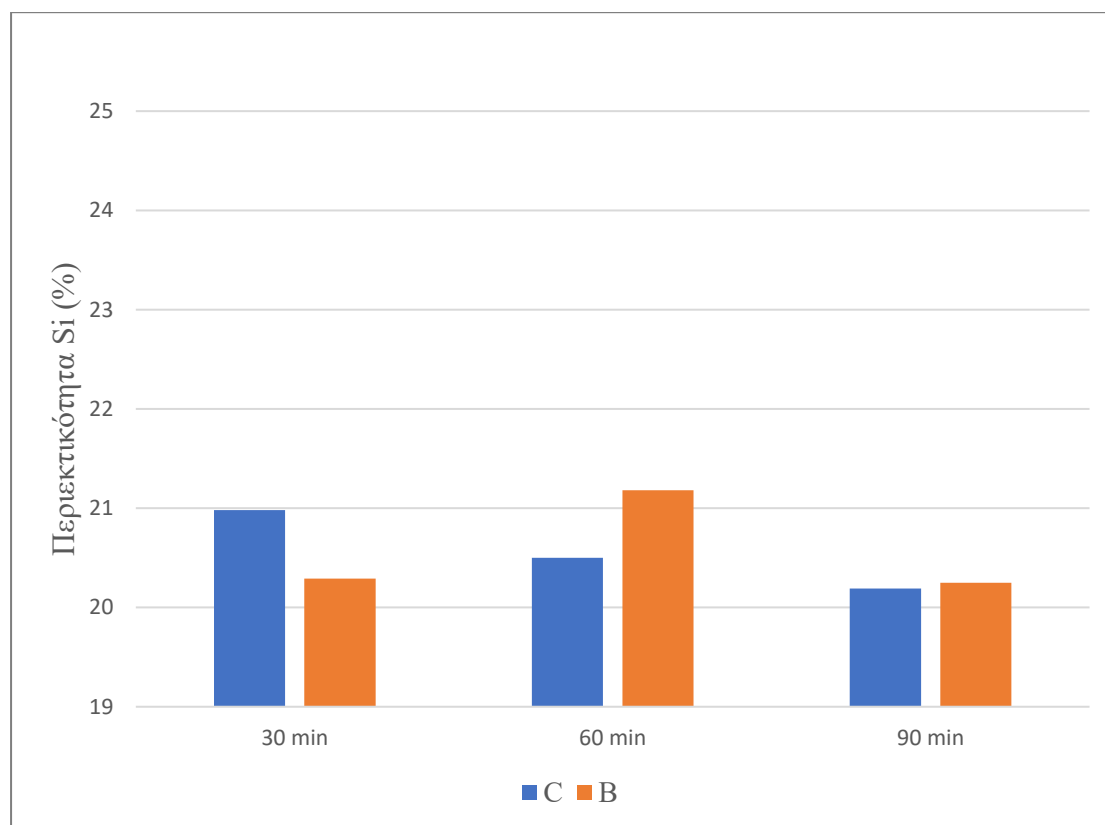
Σχήμα 14: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Από το σχήμα 14 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Si αυξάνεται για τον άνθρακα (αναγωγικό μέσο) καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 30 min σε 60 min, ενώ για τον βιοεξανθράκωμα (αναγωγικό μέσο) μειώνεται. Επίσης, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Si καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 60 min σε 90 min, μειώνεται για τον άνθρακα (αναγωγικό μέσο). Αντιθέτως, αυξάνεται ελάχιστα για το βιοεξανθράκωμα (αναγωγικό μέσο). Η μεγαλύτερη τιμή (19.78 % Si)

σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 60 min και ως αναγωγικό μέσο τον άνθρακα (σύνθεση 4C).

Πίνακας 22: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C

Χρόνος παραμονής	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
30 min	20.98	20.29
60 min	20.50	21.18
90 min	20.19	20.25



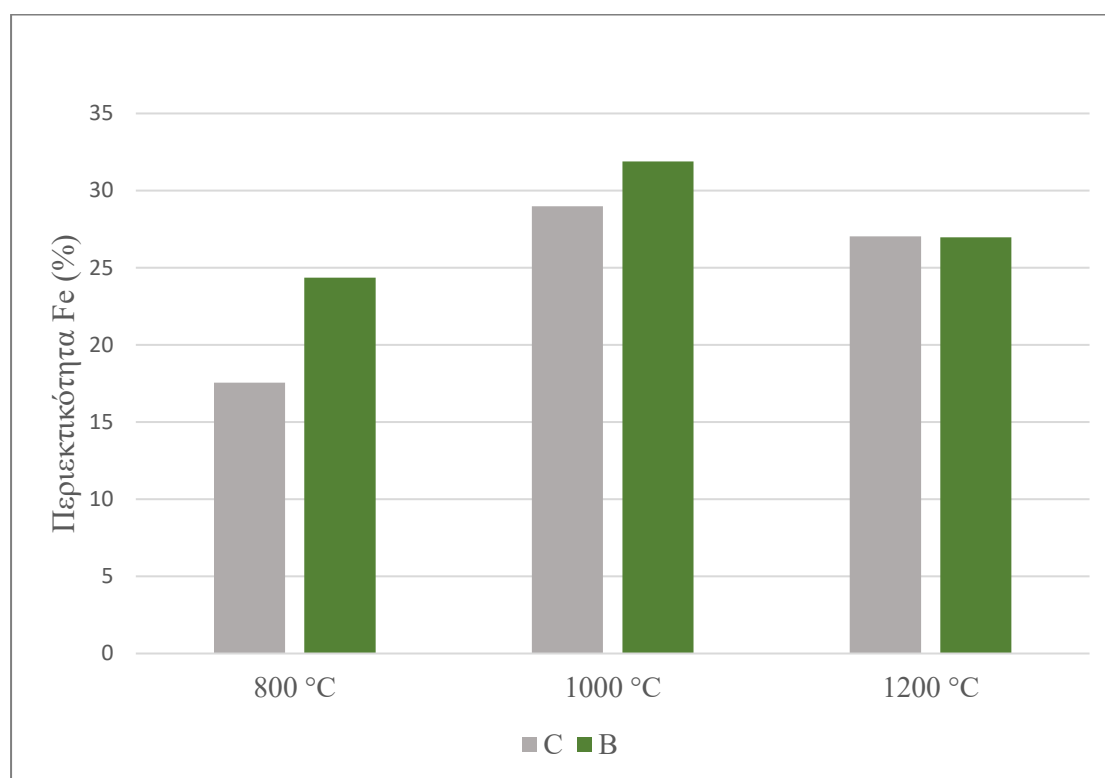
Σχήμα 15: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si για χρόνους παραμονής 30 min, 60 min και 90 min σε θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από το σχήμα 15 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Si μειώνεται για τον άνθρακα (αναγωγικό μέσο) καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 30 min σε 60 min, ενώ για το βιοεξανθράκωμα (αναγωγικό μέσο) αυξάνεται. Επίσης, καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής από 60 min σε 90 min παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Si μειώνεται και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (21.18 % Si) σημειώθηκε για χρόνο παραμονής 60 min και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 5B).

Στους παρακάτω πίνακες 23, 24, 25 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Fe των συνθέσεων C, B ανά θερμοκρασία φρύξης από τους οποίους προκύπτουν τα σχήματα 16, 17 και 18.

Πίνακας 23: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 30 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	17.56	24.35
1000 °C	28.99	31.88
1200 °C	27.03	26.98



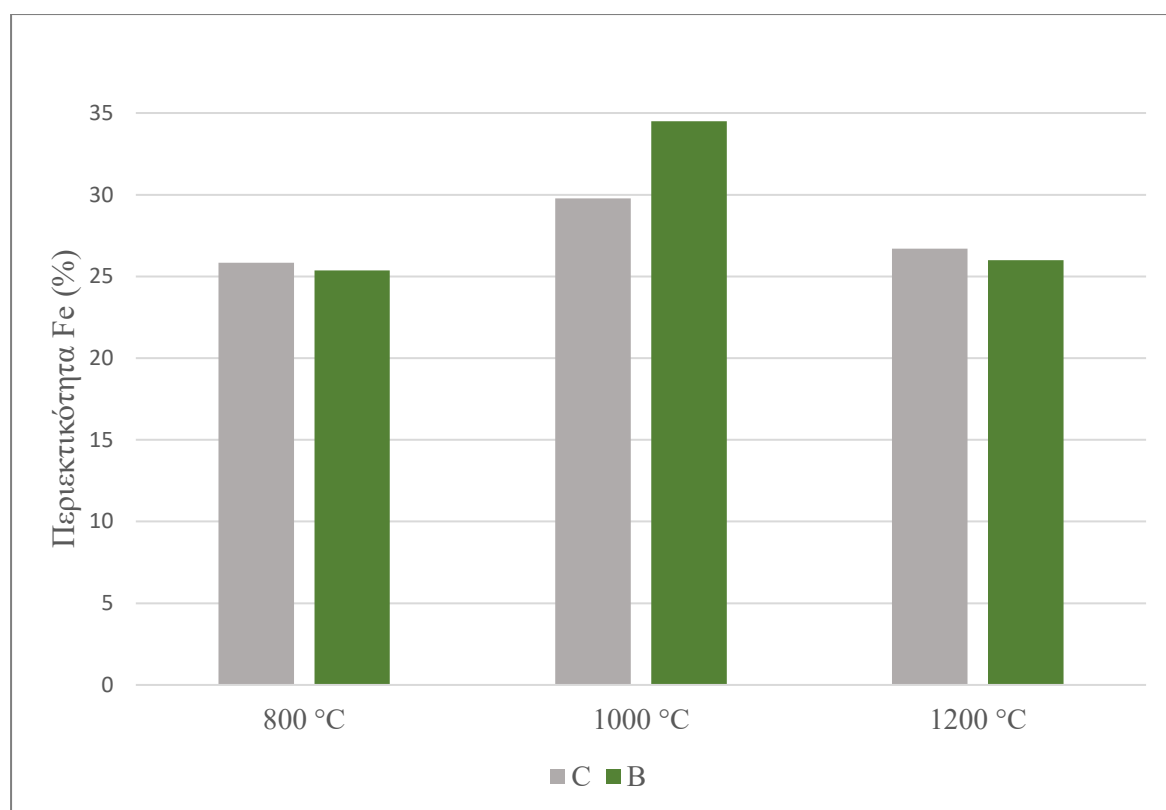
Σχήμα 16: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 30 min.

Από το σχήμα 16 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία φρύξης από 800 °C σε 1000 °C. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας % του Fe και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (31.88 % Fe) σημειώθηκε

για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 3B).

Πίνακας 24: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 60 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	25.83	25.36
1000 °C	29.78	34.49
1200 °C	26.69	25.99

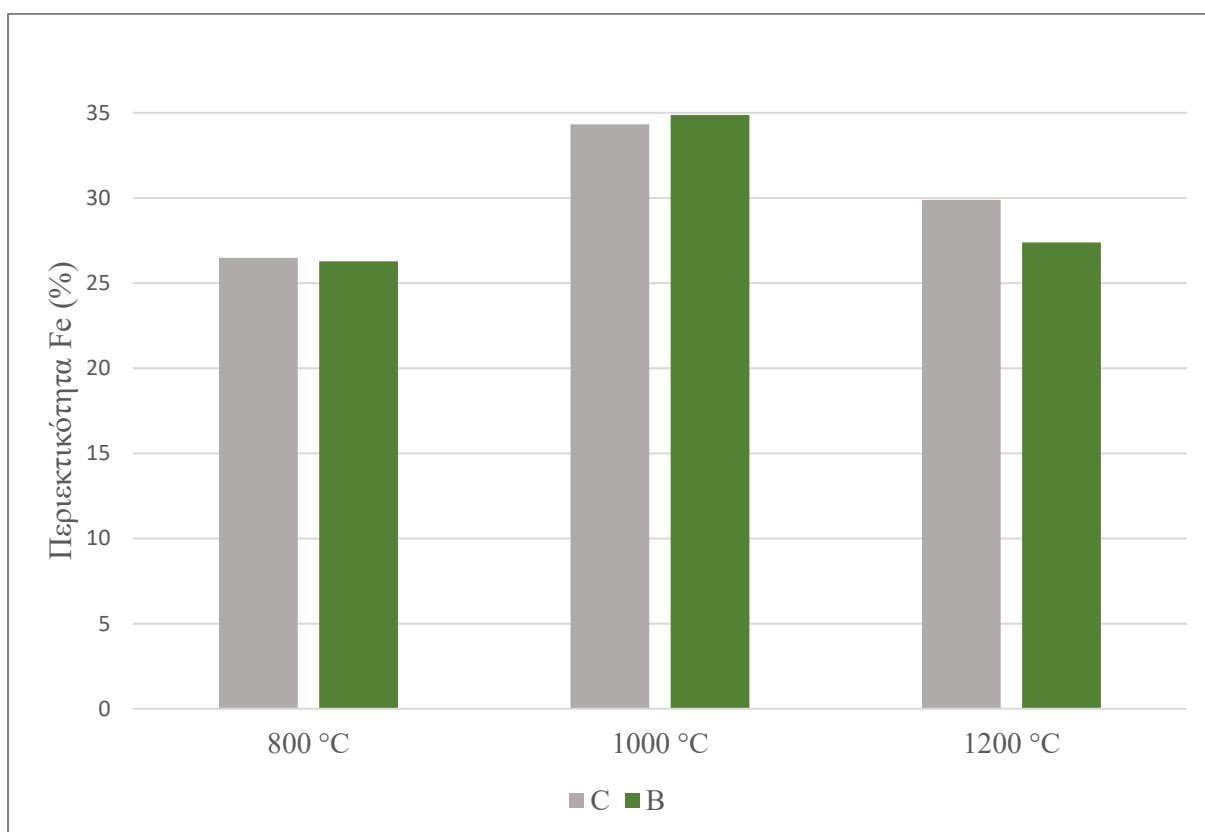


Σχήμα 17: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 60 min.

Από το σχήμα 17 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία φρύξης από 800 °C σε 1000 °C. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Επίσης, παρατηρείται μείωση της περιεκτικότητας % του Fe και για τα δύο αναγωγικά μέσα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C. Η μέγιστη τιμή (34.49 % Fe) σημειώθηκε για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 4B).

Πίνακας 25: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 90 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	26.48	26.27
1000 °C	34.33	34.87
1200 °C	29.89	27.38



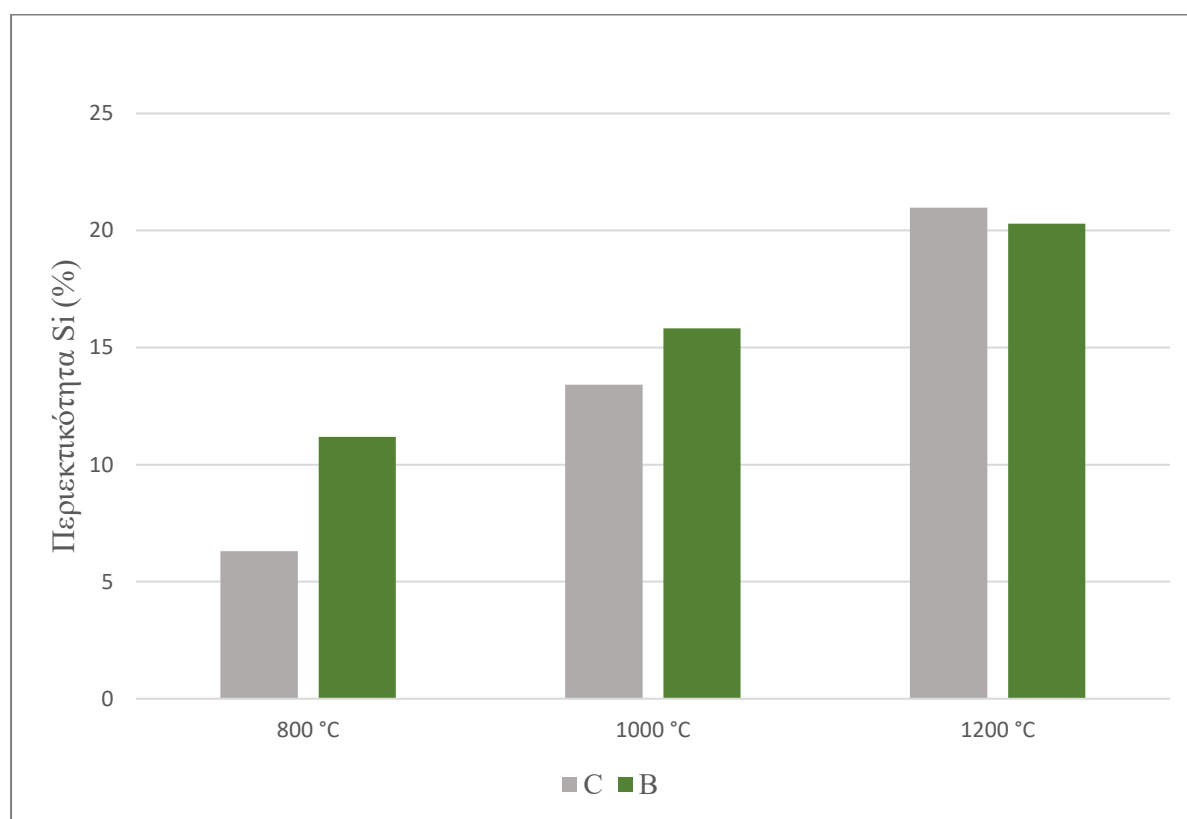
Σχήμα 18: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Fe στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 90 min.

Από το σχήμα 18 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία φρύξης από 800 °C σε 1000 °C. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C οδηγεί σε μείωση της περιεκτικότητας % του Fe και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (34.87 % Fe) σημειώθηκε για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 8B).

Στους παρακάτω πίνακες 26, 27, 28 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Si των συνθέσεων C, B ανά θερμοκρασία φρύξης από τους οποίους προκύπτουν τα σχήματα 19, 20 και 21.

Πίνακας 26: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 30 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	6.30	11.19
1000 °C	13.41	15.82
1200 °C	20.98	20.29



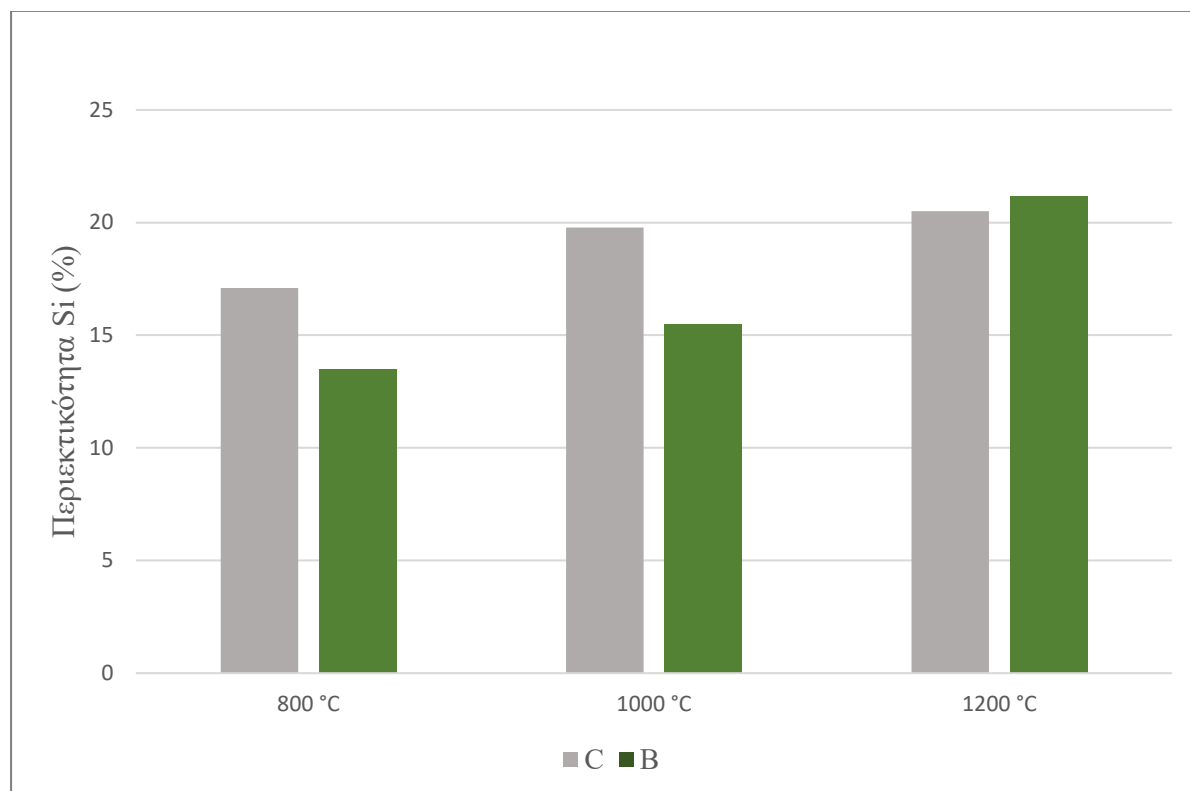
Σχήμα 19: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 30 min.

Από το σχήμα 19 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Si αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία φρύξης από 800 °C σε 1000 °C. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Επίσης, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της περιεκτικότητας % του Si και για τα δύο αναγωγικά μέσα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C. Η μέγιστη τιμή (20.98 % Si)

σημειώθηκε για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και ως αναγωγικό μέσο τον άνθρακα (σύνθεση 2C).

Πίνακας 27: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 60 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	17.09	13.49
1000 °C	19.78	15.47
1200 °C	20.50	21.18



Σχήμα 20: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 60 min.

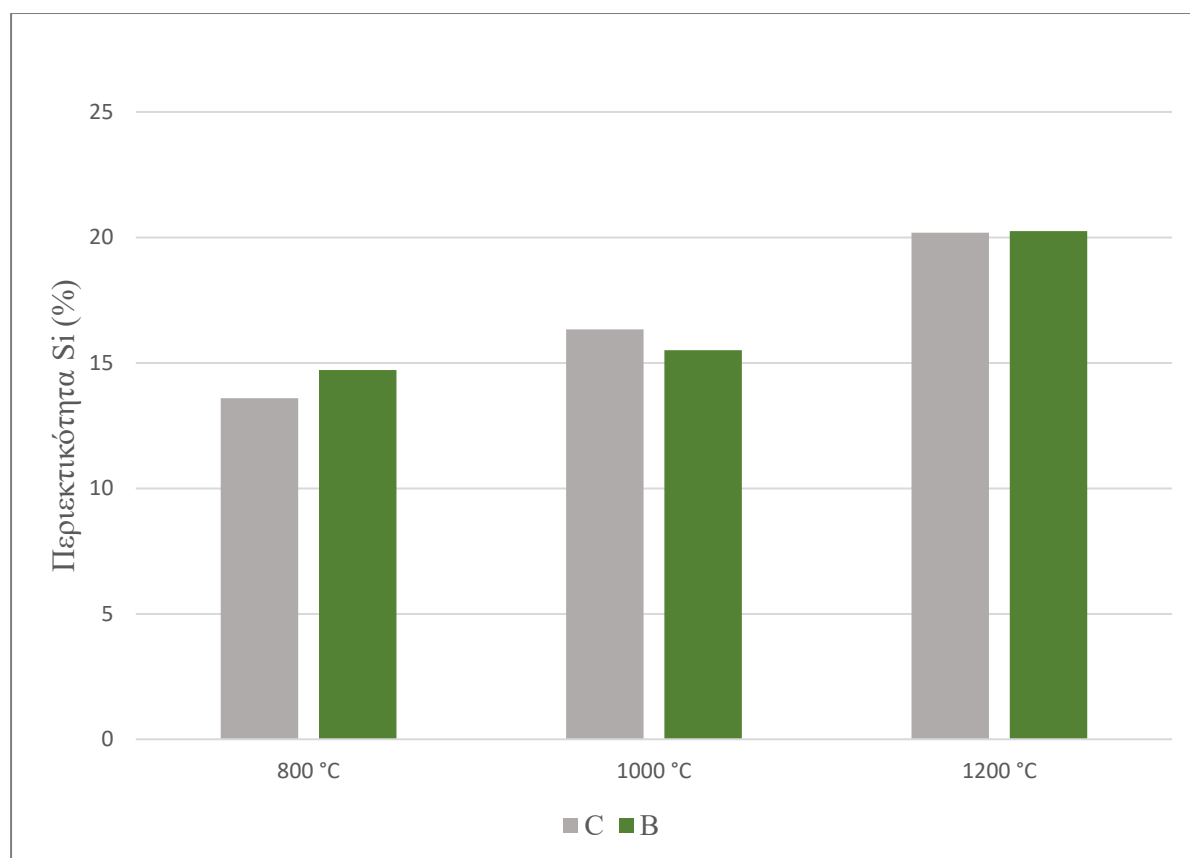
Από το σχήμα 20 συμπεραίνεται, ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης των συνθέσεων από 800 °C σε 1000 °C τόσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα % του Si. Αυτό υφίσταται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας % του Si και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (21.18



% Si) σημειώθηκε για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 5B).

Πίνακας 28: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για χρόνο παραμονής 90 min.

Θερμοκρασία φρύξης	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
800 °C	13.59	14.72
1000 °C	16.33	15.51
1200 °C	20.19	20.25



Σχήμα 21: Ποσοστιαία περιεκτικότητα Si στους 800 °C, 1000 °C, 1200 °C, για χρόνο παραμονής 90 min.

Από το σχήμα 21 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Si αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η θερμοκρασία φρύξης από 800 °C σε 1000 °C. Η αύξηση αυτή παρατηρείται και για τις συνθέσεις C (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού) και για τις συνθέσεις B (ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού). Η αύξηση της θερμοκρασίας φρύξης από 1000 °C σε 1200 °C οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας % του Si και για τα δύο αναγωγικά μέσα. Η μεγαλύτερη τιμή (20.25 % Si) σημειώθηκε

για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και ως αναγωγικό μέσο το βιοεξανθράκωμα (σύνθεση 7B).

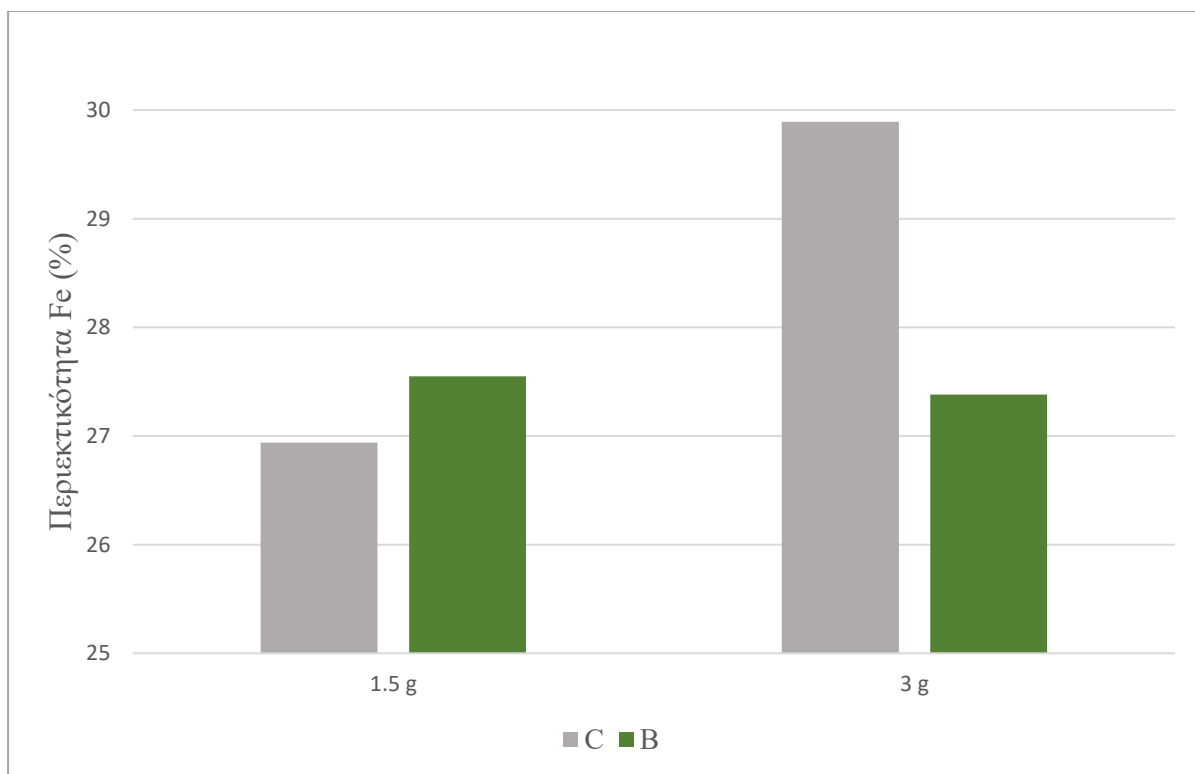
Στον παρακάτω πίνακα 29 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Fe των συνθέσεων C, B των δειγμάτων 7C, 10C, 7B και 10B για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής (90 min / 1200 °C), αλλά με διαφορετική ποσότητα αναγωγικού μέσου. Από τον πίνακα προκύπτει το παρακάτω σχήμα 22.

Πίνακας 29: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Fe των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και χρόνο παραμονής 90 min.

Ποσότητα αναγ. μέσου	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
1.5 g	26.94	27.55
3 g	29.89	27.38

Τα παραπάνω δείγματα 7C, 10C, 7B και 10B προέκυψαν ως εξής:

- Ο κωδικός δείγματος 7C προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g άνθρακα και 6 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 10C προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g άνθρακα και 2.4 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 7B προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 3 g βιοεξανθράκωμα και 6 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 10B προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g βιοεξανθράκωμα και 2 ml νερού.



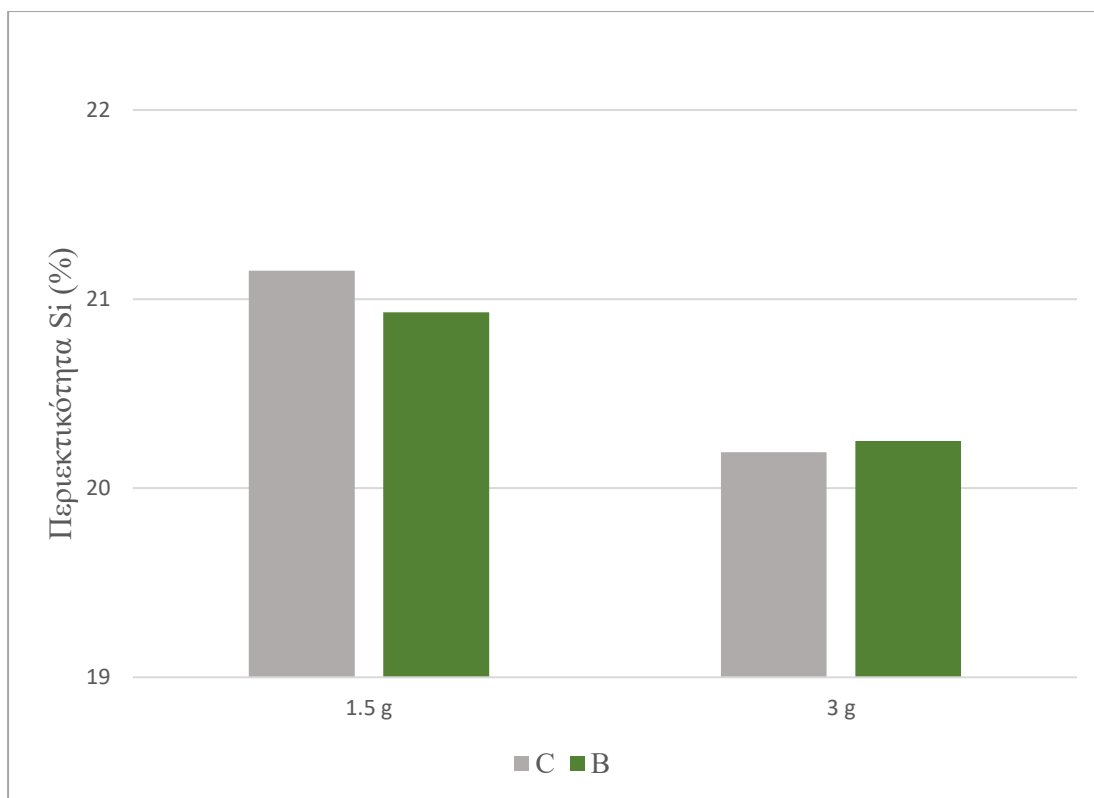
Σχήμα 22: Ποσοστιαία περιεκτικότητα του Fe για διαφορετικές ποσότητες αναγωγικού μέσου (1.5 g και 3 g), σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής ( 90 min / 1200 °C).

Από το σχήμα 22 συμπεραίνεται, ότι για τις συνθέσεις C στις παραπάνω συνθήκες (90 min / 1200 °C) η περιεκτικότητα του Fe είναι αρκετά μεγαλύτερη για ποσότητα αναγωγικού μέσου 3 g, ενώ για τις συνθέσεις B η περιεκτικότητα του Fe είναι ελαφρώς μεγαλύτερη για ποσότητα αναγωγικού μέσου 1.5 g.

Στον παρακάτω πίνακα 30 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του Si των συνθέσεων C, B των δειγμάτων 7C, 10C, 7B και 10B για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής (90 min / 1200 °C), αλλά με διαφορετική ποσότητα αναγωγικού μέσου. Από τον πίνακα προκύπτει το παρακάτω σχήμα 23.

Πίνακας 30: Ποσοστιαίες περιεκτικότητες του Si των δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και χρόνο παραμονής 90 min.

Ποσότητα αναγ. μέσου	Συνθέσεις C (%)	Συνθέσεις B (%)
1.5 g	21.15	20.93
3 g	20.19	20.25



Σχήμα 23: Ποσοστιαία περιεκτικότητα του Si για διαφορετικές ποσότητες αναγωγικού μέσου (1.5 g και 3 g), σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής ( 90 min / 1200 °C).

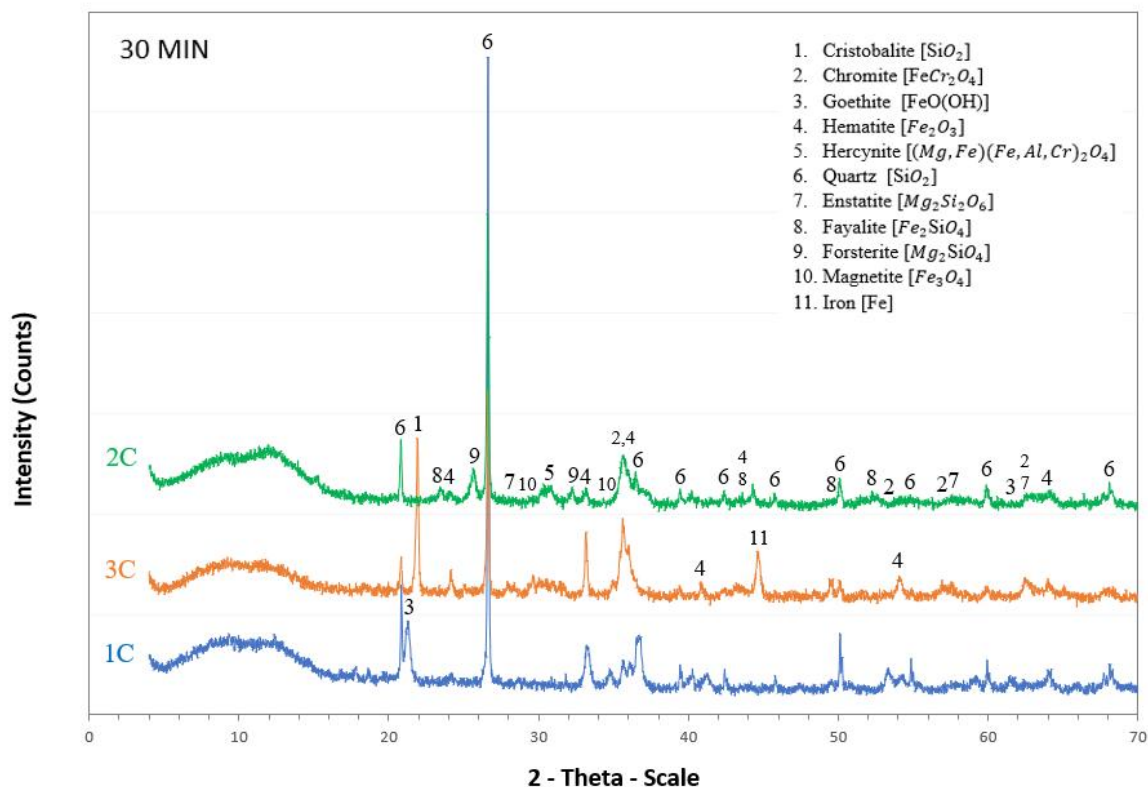
Από το σχήμα 23 συμπεραίνεται, ότι και για τις συνθέσεις C και για τις συνθέσεις B στις παραπάνω συνθήκες ( 90 min / 1200 °C) η περιεκτικότητα του Si είναι μεγαλύτερη για ποσότητα αναγωγικού μέσου 1 g.

#### 7.4 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων.

##### **Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων ανά χρόνο παραμονής.**

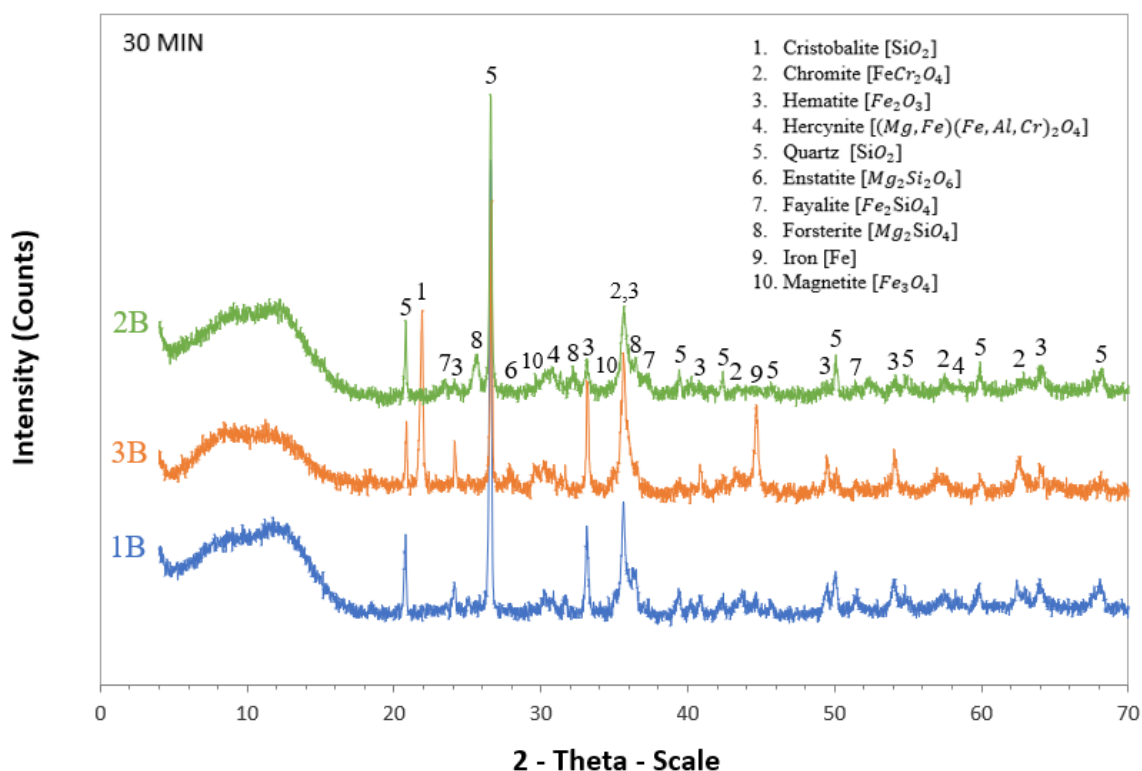
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων ανά χρόνο παραμονής 30 min, 60 min, 90 min.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για χρόνο παραμονής 30 min παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 24 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 1C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 800 °C), 3C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1000 °C) και 2C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1200 °C). Ενώ, στο σχήμα 25 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 1B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 800 °C), 3B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1000 °C) και 2B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1200 °C).



Σχήμα 24: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 1C (800 °C), 3C (1000 °C), 2C (1200 °C) για χρόνο παραμονής 30 min.

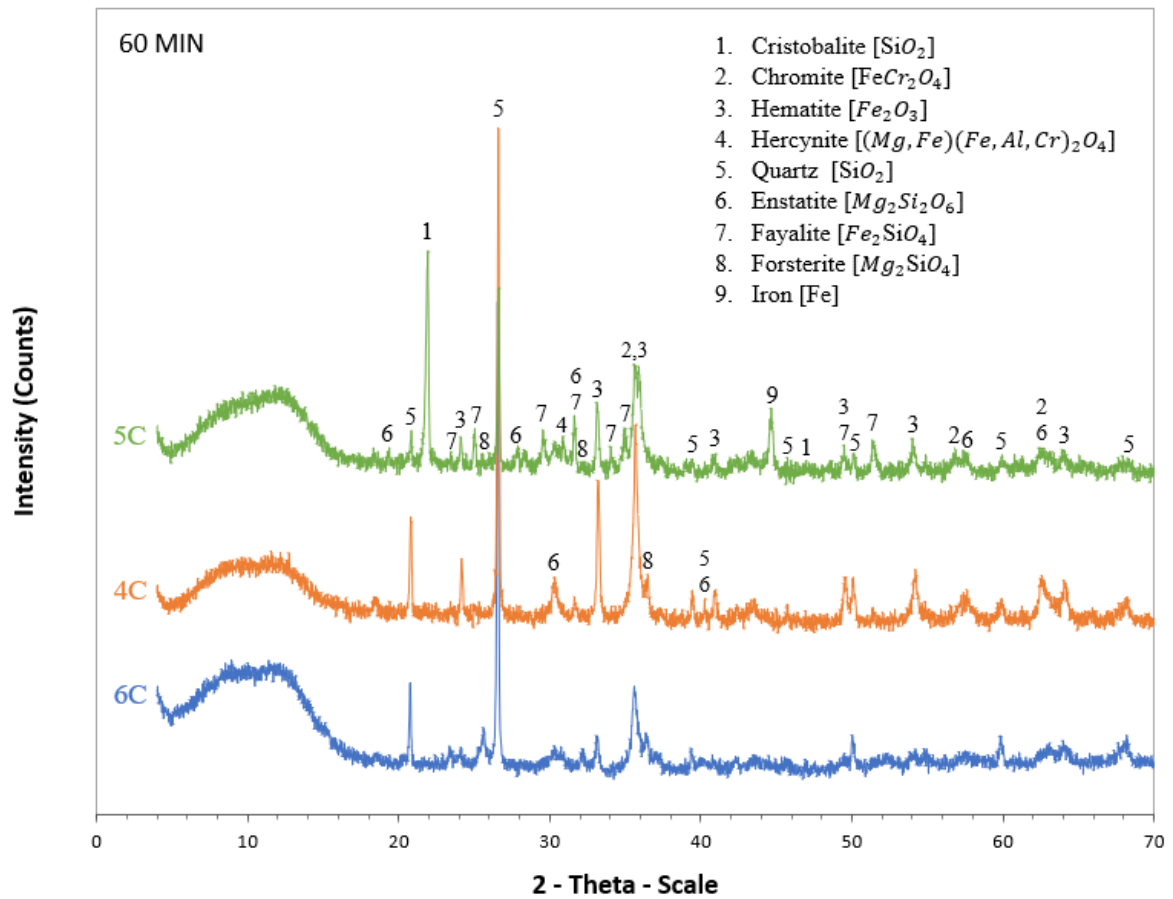
Όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ] και ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, εμφανίζονται ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ], ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ], ο φορστερίτης [ $Mg_2SiO_4$ ], ο γκαιτίτης [ $FeO(OH)$ ], ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ], ο σίδηρος [Fe] και ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 30 min, παρατηρείται ότι στο δείγμα 1C (θερμοκρασία φρύξης 800 °C) υπάρχει γκαιτίτης ο οποίος εξαφανίζεται στους 1000 °C (δείγμα 3C) και μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή και αιματίτη. Αιματίτης υπάρχει και στα τρία δείγματα, αλλά μεγαλύτερη ποσότητα παρατηρείται στο δείγμα 3C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C). Επίσης, ο χαλαζίας υπάρχει και στα τρία δείγματα, αλλά περισσότερο έχει το δείγμα 1C (θερμοκρασία φρύξης 800 °C). Ακόμα, οι μεγαλύτερες ποσότητες χρωμίτη και σιδήρου παρατηρούνται στο δείγμα 3C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C).



Σχήμα 25: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 1B (800 °C), 3B (1000 °C), 2B (1200 °C) για χρόνο παραμονής 30 min.

Όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ] και ο σπινέλιος [ $(\text{Mg,Fe})(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_4$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, εμφανίζονται ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ], ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο σίδηρος [Fe] και ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 30 min, παρατηρείται ότι χαλαζία έχει περισσότερο το δείγμα 1B (θερμοκρασία φρύξης 800 °C), ενώ η ποσότητα του αιματίτη είναι ίδια στα δείγματα 1B (θερμοκρασία φρύξης 800 °C) και 3B (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C) και λιγότερη στο δείγμα 2B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C). Ακόμα, μαγνητίτης παρατηρείται στο δείγμα 3B (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C). Επίσης, η μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου παρατηρείται στο δείγμα 3B (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C).

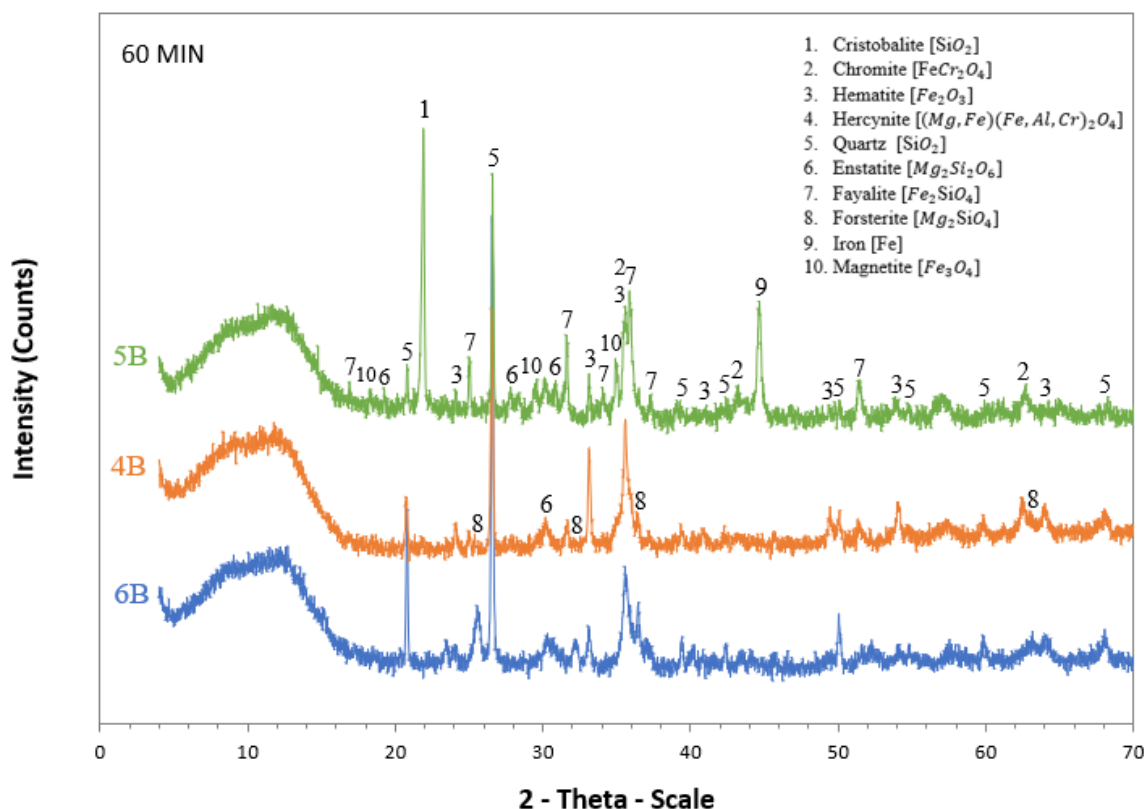
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για χρόνο παραμονής 60 min παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 26 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 6C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 800 °C), 4C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1000 °C) και 5C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1200 °C). Ενώ, στο σχήμα 27 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 6B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 800 °C), 4B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1000 °C) και 5B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1200 °C).



Σχήμα 26: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 6C (800 °C), 4C (1000 °C), 5C (1200 °C) για χρόνο παραμονής 60 min.

Όπως προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση οι κύριες φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, εμφανίζονται ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο φορστερίτης [ $Mg_2SiO_4$ ], ο σίδηρος [Fe] και ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 60 min, παρατηρείται ότι χαλαζία έχει περισσότερο το δείγμα 6C (θερμοκρασία φρύξης 800 °C), ενώ χρωμίτη έχει περισσότερο το δείγμα 4C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C). Επίσης, αιματίτης υπάρχει και στα τρία δείγματα, αλλά περισσότερο έχει το δείγμα 4C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C). Ακόμα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα φαυαλίτη παρατηρείται. Οι ποσότητες του φαυαλίτη και του σιδήρου είναι μεγαλύτερες στο δείγμα 5C (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C).

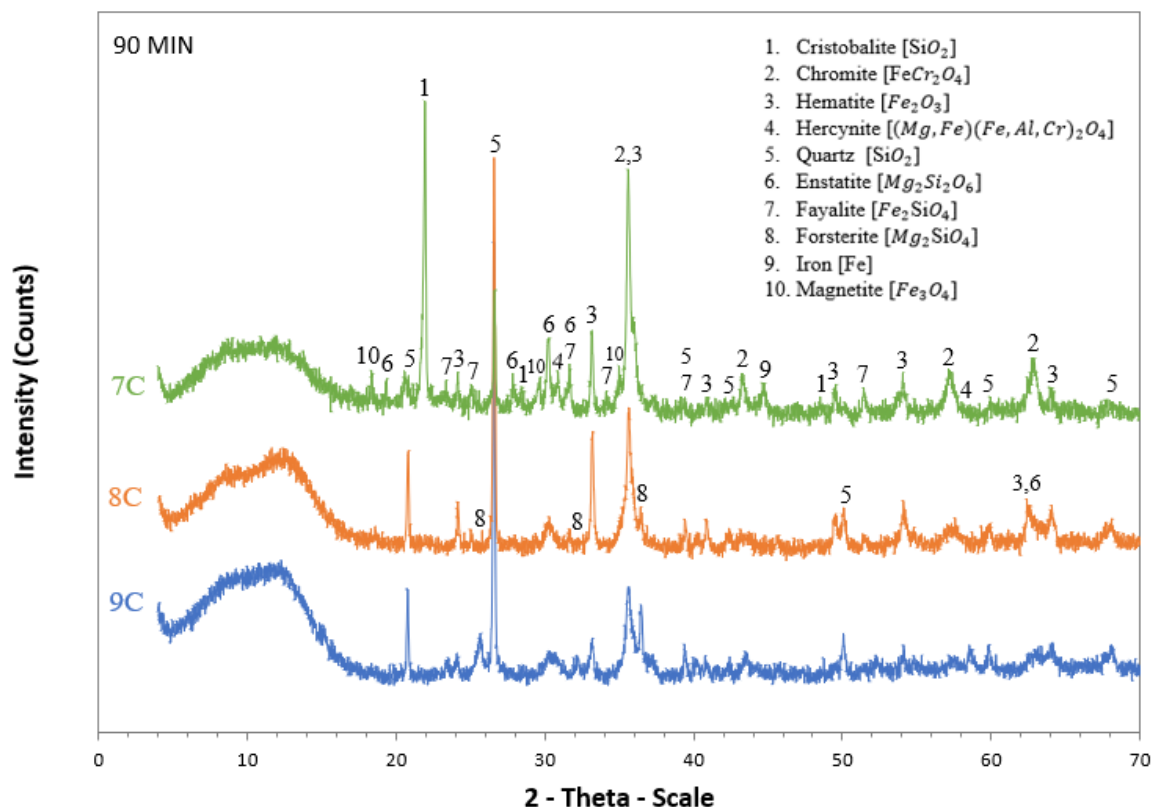




Σχήμα 27: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 6B (800 °C), 4B (1000 °C), 5B (1200 °C) για χρόνο παραμονής 60 min.

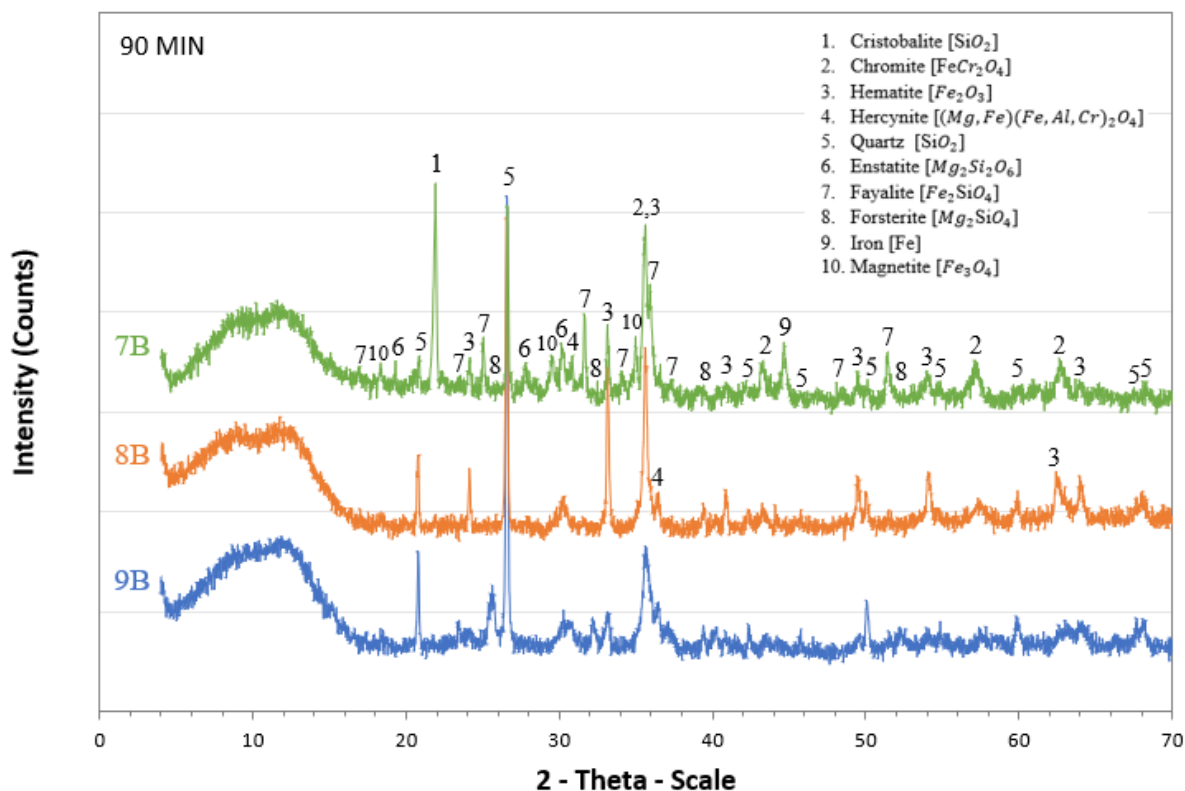
Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ]. Οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο φορστερίτης [ $Mg_2SiO_4$ ], ο σίδηρος [Fe], ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ] και ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 60 min, παρατηρείται ότι στο δείγμα 4B (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C) είναι μεγαλύτερη η ποσότητα του χρωμίτη, ενώ ο χαλαζίας είναι περισσότερος στο δείγμα 6B (θερμοκρασία φρύξης 800 °C). Επίσης, περισσότερο φαυαλίτης και μαγνητίτης υπάρχει στο δείγμα 5B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C). Επίσης, μόνο στο δείγμα 5B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C) παρατηρείται ποσότητα σιδήρου.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για χρόνο παραμονής 90 min παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 28 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 9C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 800 °C), 8C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1000 °C) και 7C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 1200 °C). Ενώ, στο σχήμα 29 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 9B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 800 °C), 8B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1000 °C) και 7B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 1200 °C).



Σχήμα 28: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 9C (800 °C), 8C (1000 °C), 7C (1200 °C) για χρόνο παραμονής 90 min.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο φορστερίτης [ $Mg_2SiO_4$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ] και ο σπινέλιος [ $(Mg,Fe)(Fe,Al,Cr)_2O_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 90 min, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίτη και χριστοβαλίτη παρατηρείται. Οι ποσότητες τους είναι μέγιστες στο δείγμα 7C (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C). Επίσης, χαλαζία περισσότερο έχει το δείγμα 9C (θερμοκρασία φρύξης 800 °C), ενώ αιματίτη έχει περισσότερο το δείγμα 8C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C). Ακόμα, μεγαλύτερη ποσότητα μαγνητίτη παρατηρείται στο δείγμα 8C (θερμοκρασία φρύξης 1000 °C), ενώ ποσότητα σιδήρου παρατηρείται μόνο στο δείγμα 7C (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C).



Σχήμα 29: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 9B (800 °C), 8B (1000 °C), 7B (1200 °C) για χρόνο παραμονής 90 min.

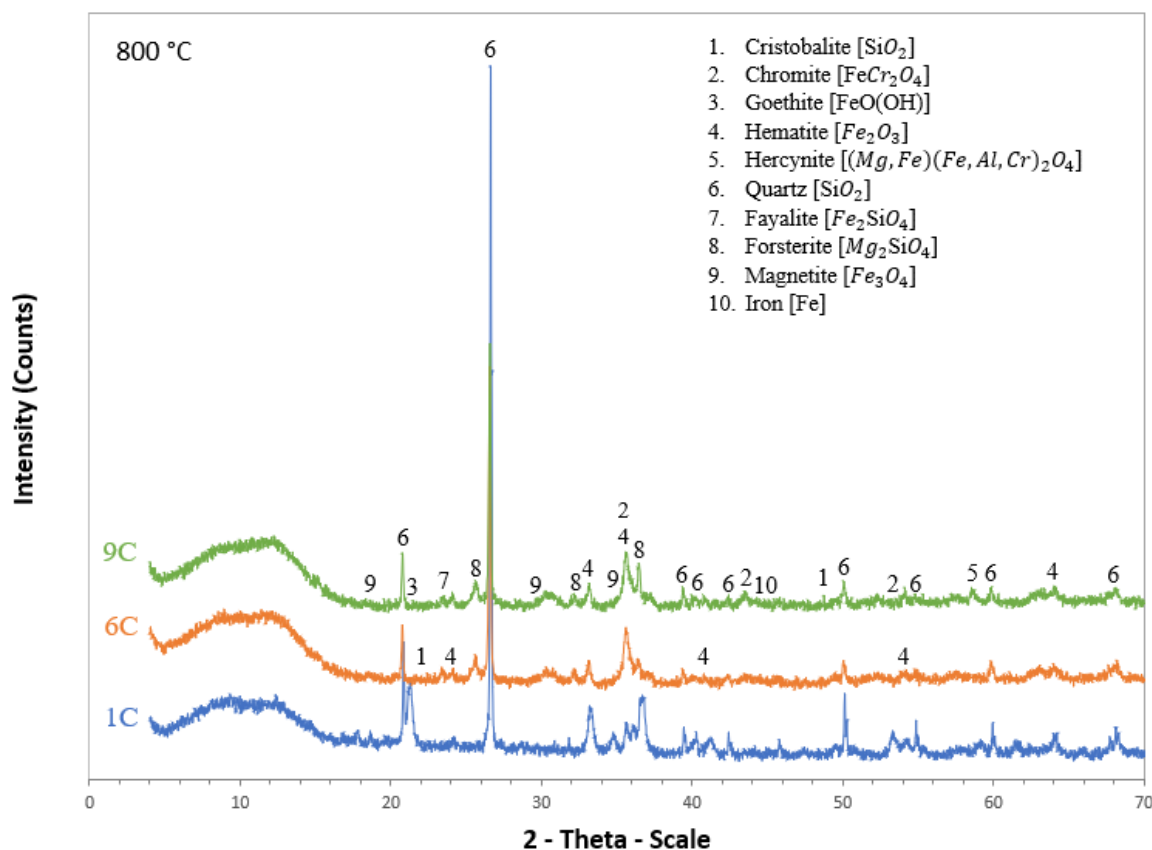
Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] και ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για χρόνο παραμονής 90 min, γίνεται αντιληπτό ότι χαλαζία έχει περισσότερο το δείγμα 9B (θερμοκρασία φρύξης 800 °C), ενώ αιματίτη το δείγμα 8B (θερμοκρασία 1000 °C). Επιπροσθέτως, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία φρύξης, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίτη και χριστοβαλίτη παρατηρείται. Οι ποσότητες τους είναι μέγιστες στο δείγμα 7B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C). Επίσης, μεγαλύτερη ποσότητα μαγνητίτη παρατηρείται στο δείγμα 7B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C), ενώ ποσότητα σιδήρου παρατηρείται μόνο στο δείγμα 7B (θερμοκρασία φρύξης 1200 °C).

#### Αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων ανά θερμοκρασία φρύξης.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων ανά θερμοκρασία φρύξης στους 800 °C, 1000 °C και 1200 °C.

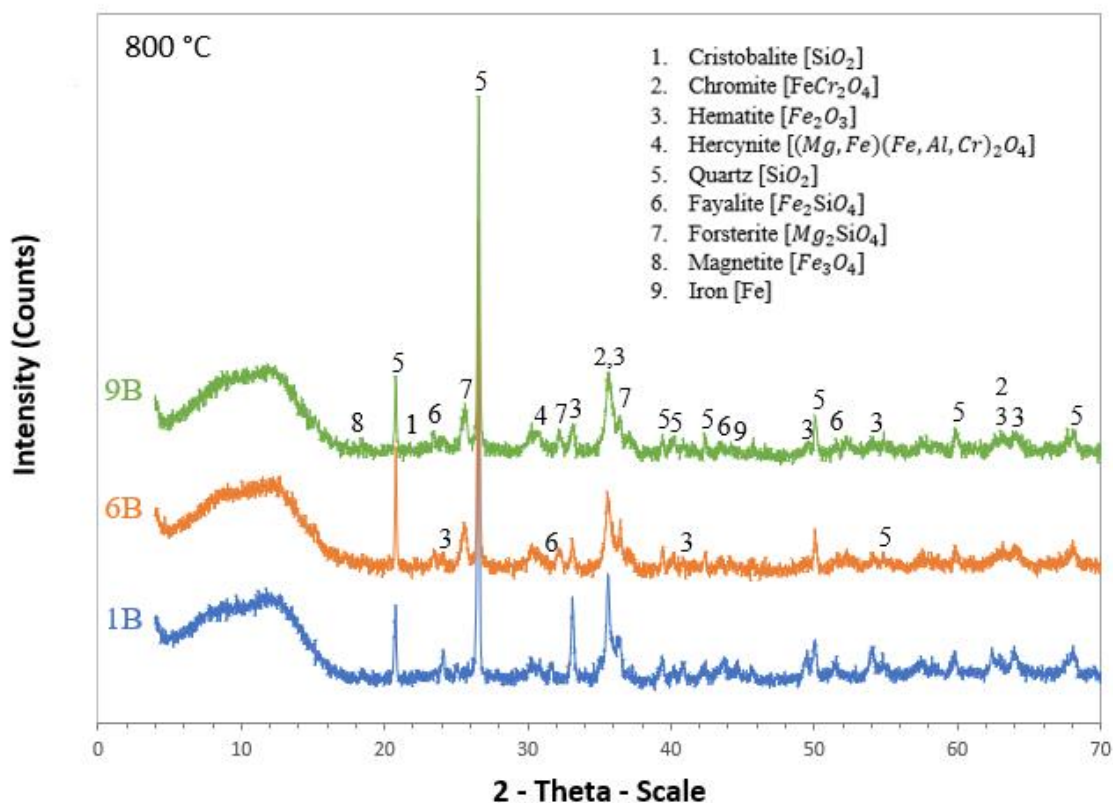
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 800 °C παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 30 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 1C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 30 min),

6C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 60 min) και 9C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 90 min). Ενώ, στο σχήμα 31 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 1B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 30 min), 6B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 60 min) και 9B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 90 min).



Σχήμα 30: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 1C (30 min), 6C (60 min), 9C (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

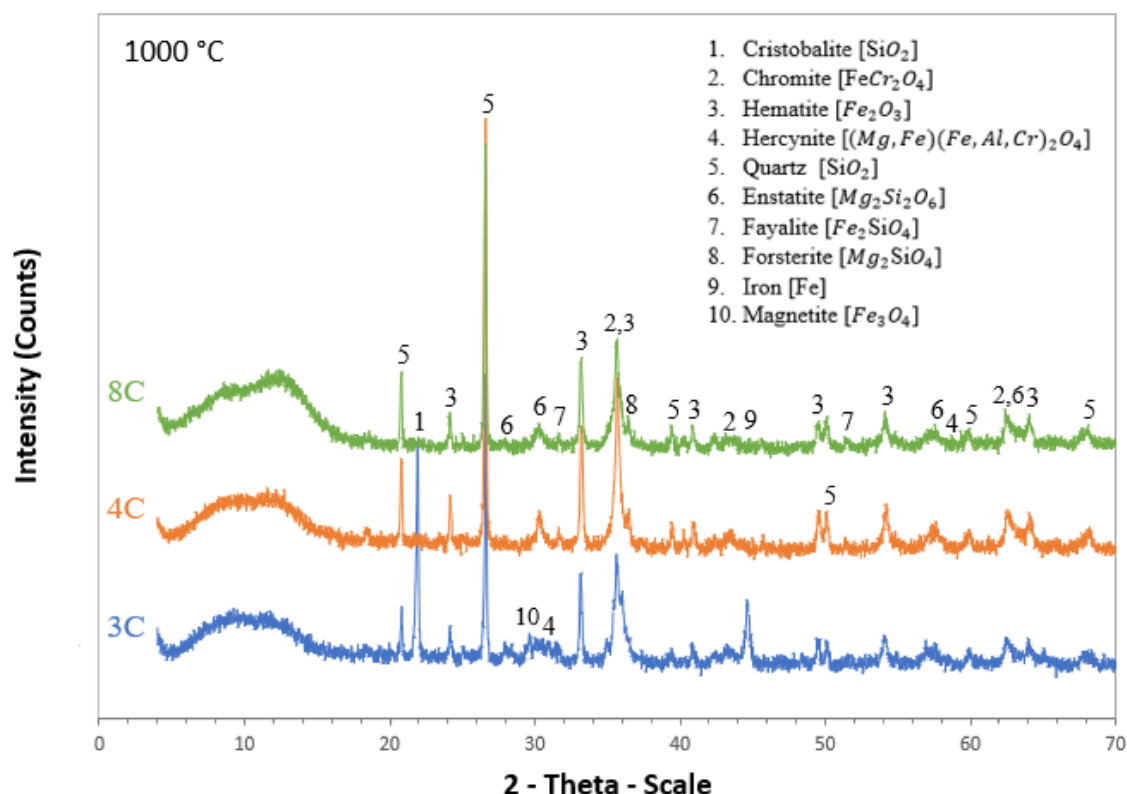
Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο γκαιτίτης [ $FeO(OH)$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ] και ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο φορστερίτης [ $Mg_2SiO_4$ ], ο σίδηρος [ $Fe$ ], ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ], ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ] και ο φαϋαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ]. Αναλυτικότερα, για θερμοκρασία φρύξης 800 °C, παρατηρείται ότι στο δείγμα 1C (χρόνος παραμονής 30 min) υπάρχει γκαιτίτης ο οποίος εξαφανίζεται στο δείγμα 6C (χρόνος παραμονής 60 min) και μετατρέπεται σε αιματίτη. Περισσότερος χαλαζίας και χρωμίτης παρατηρείται στο δείγμα 6C (χρόνος παραμονής 60 min). Επίσης, πολύ μικρή ποσότητα μαγνητίτη εμφανίζεται μόνο στο δείγμα 9C (χρόνος παραμονής 90 min) καθώς και ελάχιστη ποσότητα σιδήρου που δεν παρατηρείται διαφοροποίηση, εμφανίζεται μόνο στο δείγμα 6C (χρόνος παραμονής 60 min).



Σχήμα 31: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 1B (30 min), 6B (60 min), 9B (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 800 °C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] και ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ]. Πιο αναλυτικά, για θερμοκρασία φρύξης 800 °C, παρατηρείται ότι χαλαζία, αιματίτη έχει περισσότερο το δείγμα 1B (χρόνος παραμονής 30 min), ενώ χρωμίτη έχει το δείγμα 9B (χρόνος παραμονής 90 min). Επίσης, η μεγαλύτερη ποσότητα φαυαλίτη παρατηρείται στο δείγμα 1B (χρόνος παραμονής 30 min) και μαγνητίτη στο δείγμα 6B (χρόνος παραμονής 60 min). Ακόμα, πολύ μικρή ποσότητα σιδήρου παρατηρείται μόνο στο δείγμα 1B (χρόνος παραμονής 30 min).

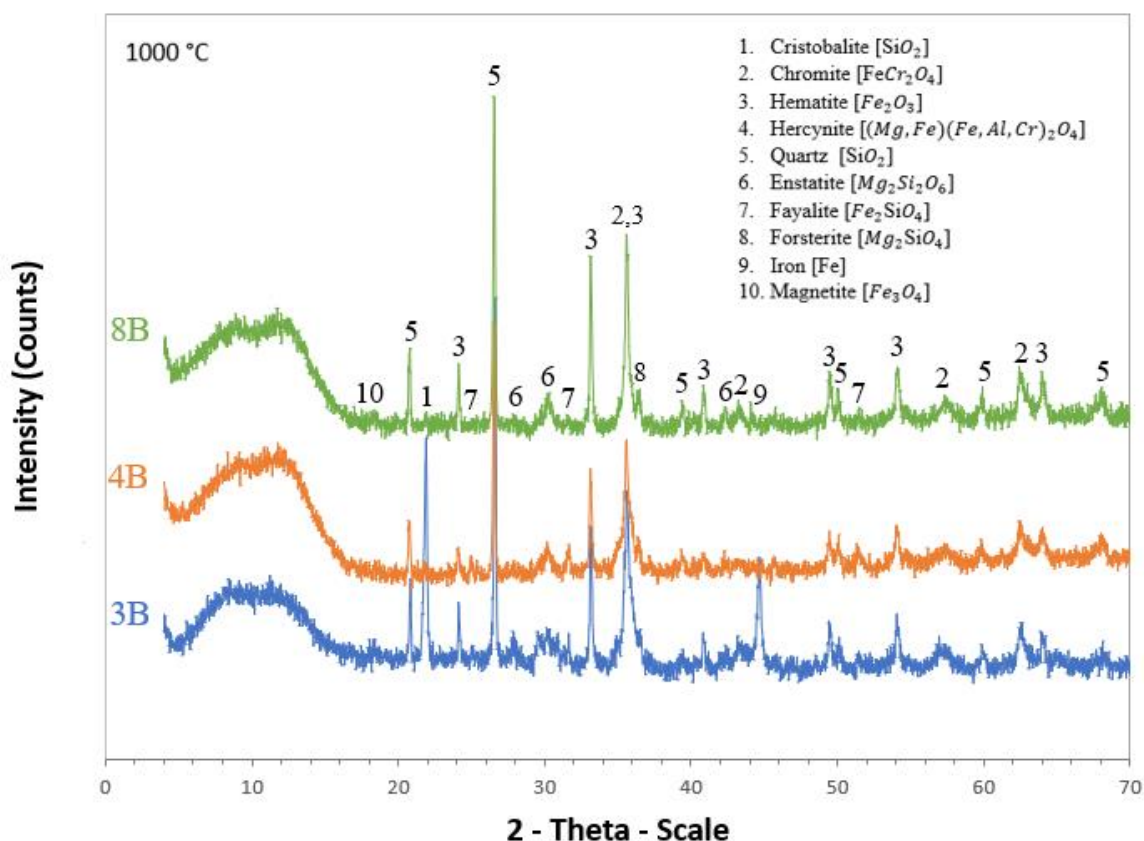
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 32 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 3C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 30 min), 4C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 60 min) και 8C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 90 min). Ενώ, στο σχήμα 33 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 3B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 30 min), 4B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 60 min) και 8B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 90 min).



Σχήμα 32: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 3C (30 min), 4C (60 min), 8C (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες εμφανίζονται στο παραπάνω σχήμα είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ] και ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ]. Αναλυτικότερα, για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C, γίνεται αντιληπτό ότι περισσότερο χαλαζία, αιματίτη έχει το δείγμα 4C (χρόνος παραμονής 60 min), ενώ μαγνητίτη έχει το δείγμα 3C (χρόνος παραμονής 30 min). Ακόμα, η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίτη παρατηρείται στο δείγμα 4C (χρόνος παραμονής 60 min). Επίσης, ποσότητα σιδήρου παρατηρείται μόνο στο δείγμα 3C (χρόνος παραμονής 30 min).



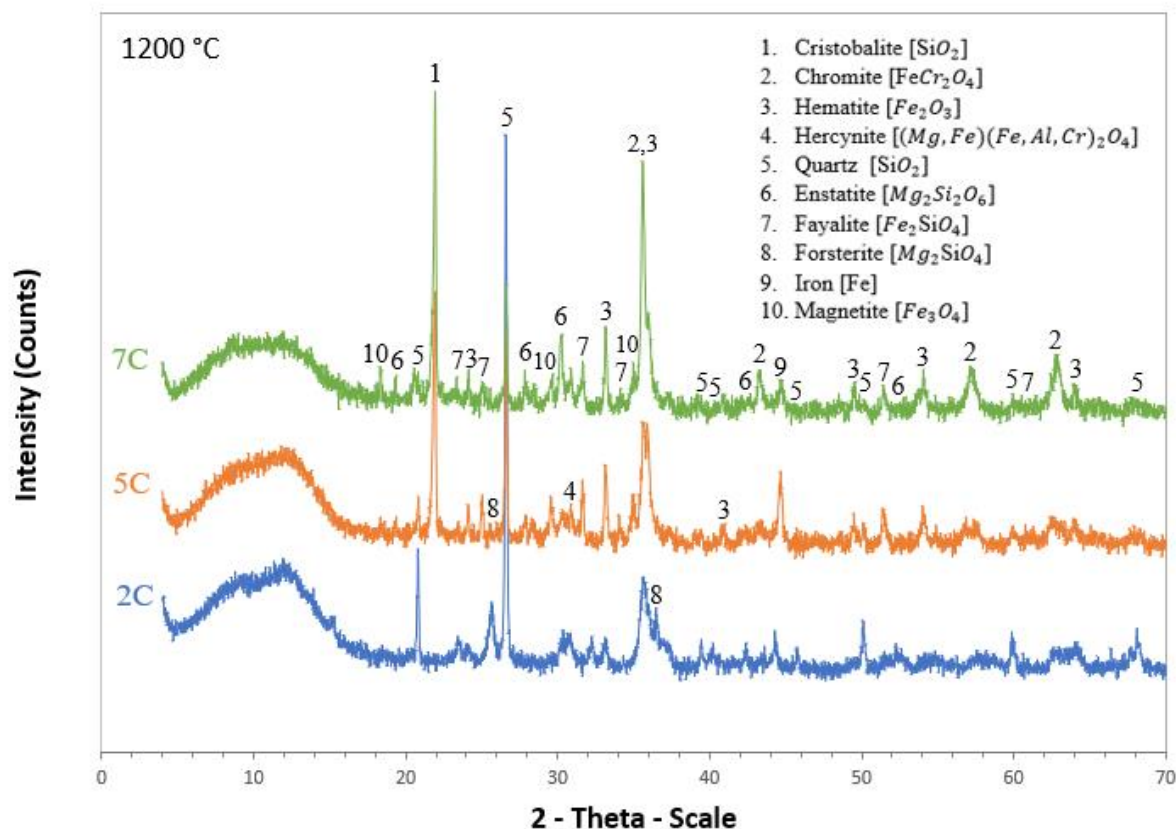


Σχήμα 33: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 3B (30 min), 4B (60 min), 8B (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C.

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες εμφανίζονται στο παραπάνω σχήμα 35 είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ], ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ] και ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ] εμφανίζονται σε μικρότερες ποσότητες. Πιο αναλυτικά, για θερμοκρασία φρύξης 1000 °C, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων, τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίτη και αιματίτη παρατηρείται. Οι ποσότητες τους είναι μέγιστες στο δείγμα 8B (χρόνος παραμονής 90 min). Επίσης, περισσότερο χαλαζία έχει το δείγμα 8B (χρόνος παραμονής 90 min), ενώ ποσότητα μαγνητίτη έχει μόνο το δείγμα 3B (χρόνος παραμονής 30 min). Ακόμα, ποσότητα σιδήρου παρατηρείται μόνο στο δείγμα 3B (χρόνος παραμονής 30 min).

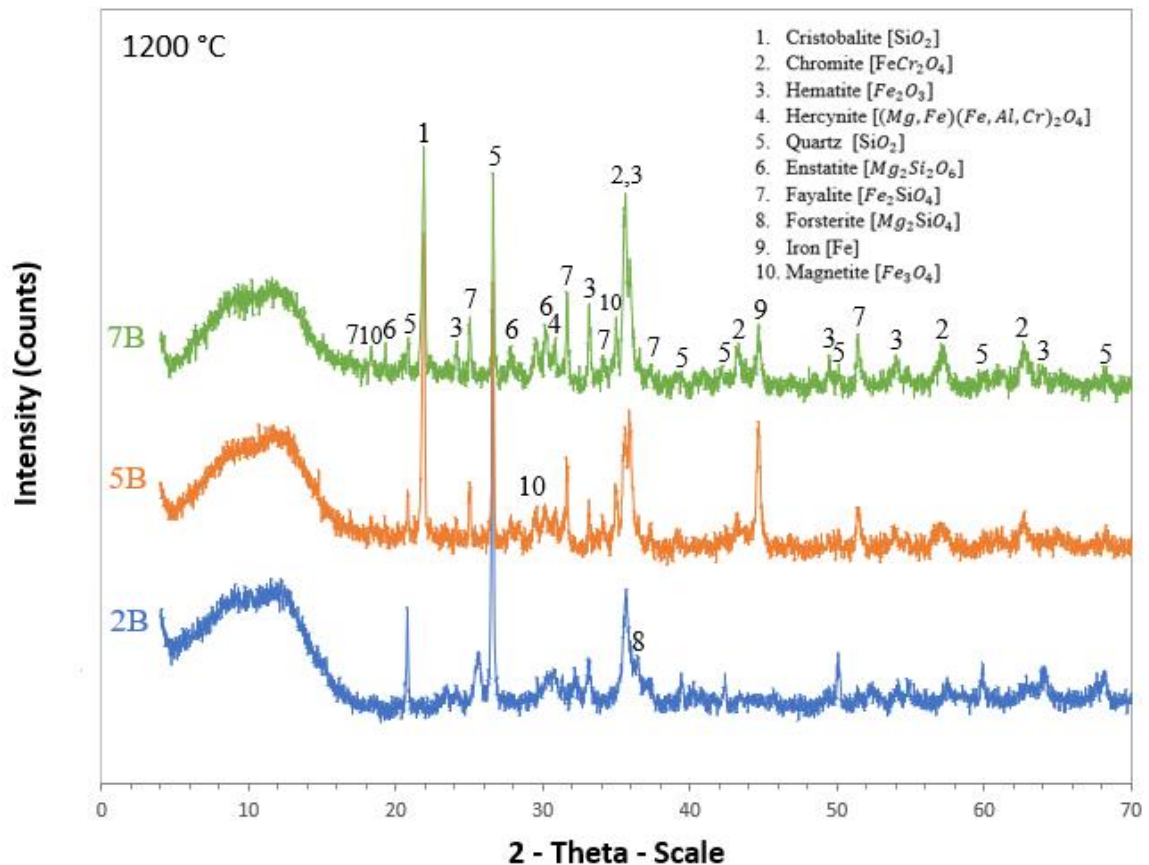
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 34 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 2C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 30 min), 5C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 60 min) και 7C (10 g στερεά, 3 g άνθρακα, 90 min). Ενώ, στο σχήμα 35 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 2B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 30 min), 5B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 60 min) και 7B (10 g στερεά, 3 g βιοεξανθράκωμα, 90 min).





Σχήμα 34: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 2C (30 min), 5C (60 min), 7C (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], και ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ]. Αναλυτικότερα, για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C, παρατηρείται ότι περισσότερο χρωμίτη έχει το δείγμα 7C (χρόνος παραμονής 90 min), ενώ αιματίτη έχει το δείγμα 5C (χρόνος παραμονής 60 min). Επίσης, μεγαλύτερη ποσότητα χαλαζία έχει το δείγμα 2C (χρόνος παραμονής 30 min) όπου η ποσότητα του μειώνεται συνεχώς καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής. Ακόμα, ποσότητα μαγνητίτη παρατηρείται στο δείγμα 7C (χρόνος παραμονής 90 min), ενώ η μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου παρατηρείται στο δείγμα 5C (χρόνος παραμονής 60 min).



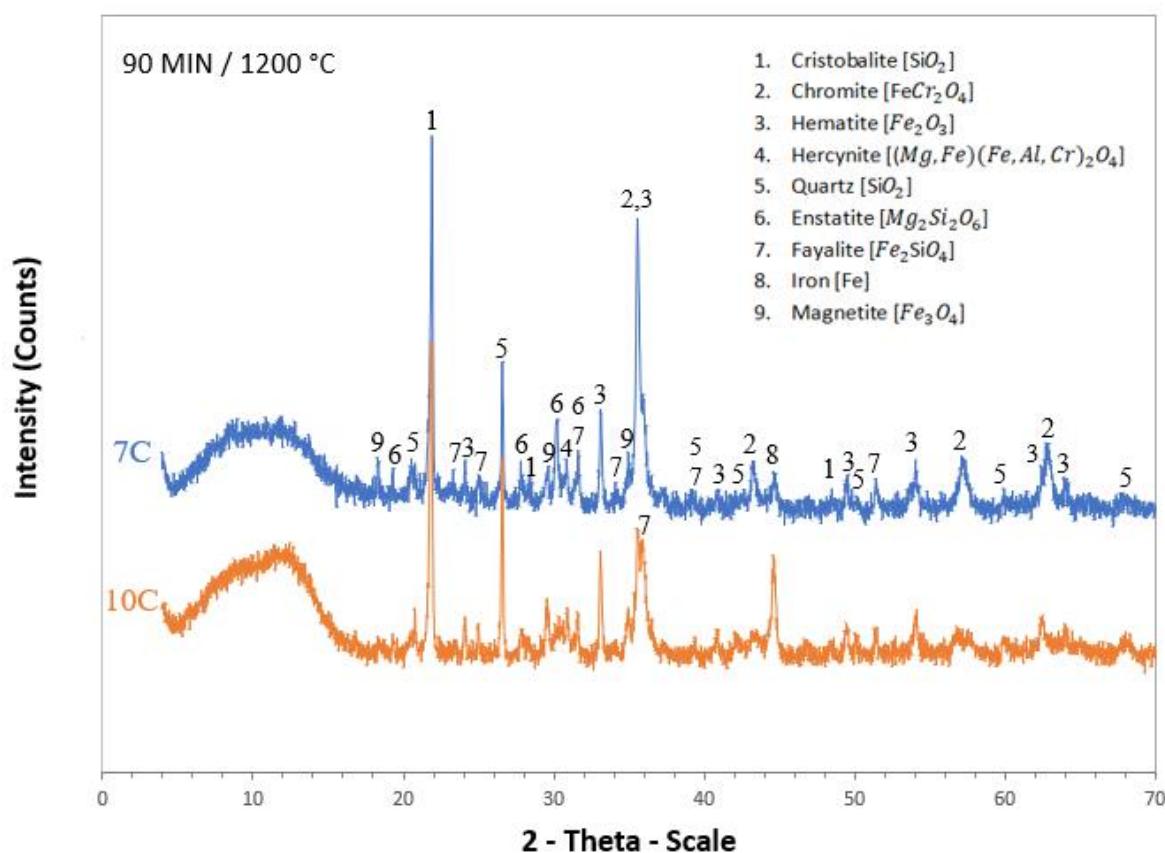
Σχήμα 35: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 2B (30 min), 5B (60 min), 7B (90 min) για θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ] ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο φορστερίτης [ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ], ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ] και ο σίδηρος [Fe] είναι σε μικρότερες ποσότητες. Πιο αναλυτικά, μεγαλύτερη ποσότητα χαλαζία έχει το δείγμα 2B (χρόνος παραμονής 30 min) όπου η ποσότητα του μειώνεται συνεχώς καθώς αυξάνεται ο χρόνος παραμονής. Επίσης, περισσότερο χρωμίτη έχει το δείγμα 7B (χρόνος παραμονής 90 min), ενώ αιματίτη το δείγμα 2B (χρόνος παραμονής 30 min). Ακόμα, μέγιστες ποσότητες μαγνητίτη και σιδήρου παρατηρούνται στο δείγμα 5B (χρόνος παραμονής 60 min).

Στη συνέχεια, μετά τις παραπάνω δοκιμές όπου η ποσότητα του αναγωγικού μέσου (άνθρακας ή βιοεξανθράκωμα) ήταν 3 g, πραγματοποιήθηκαν νέες δοκιμές με μικρότερη ποσότητα αναγωγικού μέσου (άνθρακας ή βιοεξανθράκωμα) ποσότητας 1.5 g, συγκεκριμένου χρόνου παραμονής (90 min) και συγκεκριμένης θερμοκρασίας φρύξης (1200 °C) ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας. Επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες συνθήκες (90 min / 1200 °C), διότι οι ποσότητες σιδήρου, αιματίτη και μαγνητίτη είναι μεγάλες (σιδηρούχα), ενώ του χαλαζία είναι μικρές (μη σιδηρούχα).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων 7C, 10C, 7B και 10B για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής (90 min / 1200 °C) αλλά με διαφορετική ποσότητα αναγωγικού μέσου.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για χρόνο παραμονής 90 min, θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και διαφορετική ποσότητα αναγωγικού μέσου (άνθρακα) παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 36 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 7C (10 g στερεά, 3g άνθρακα) και 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα).

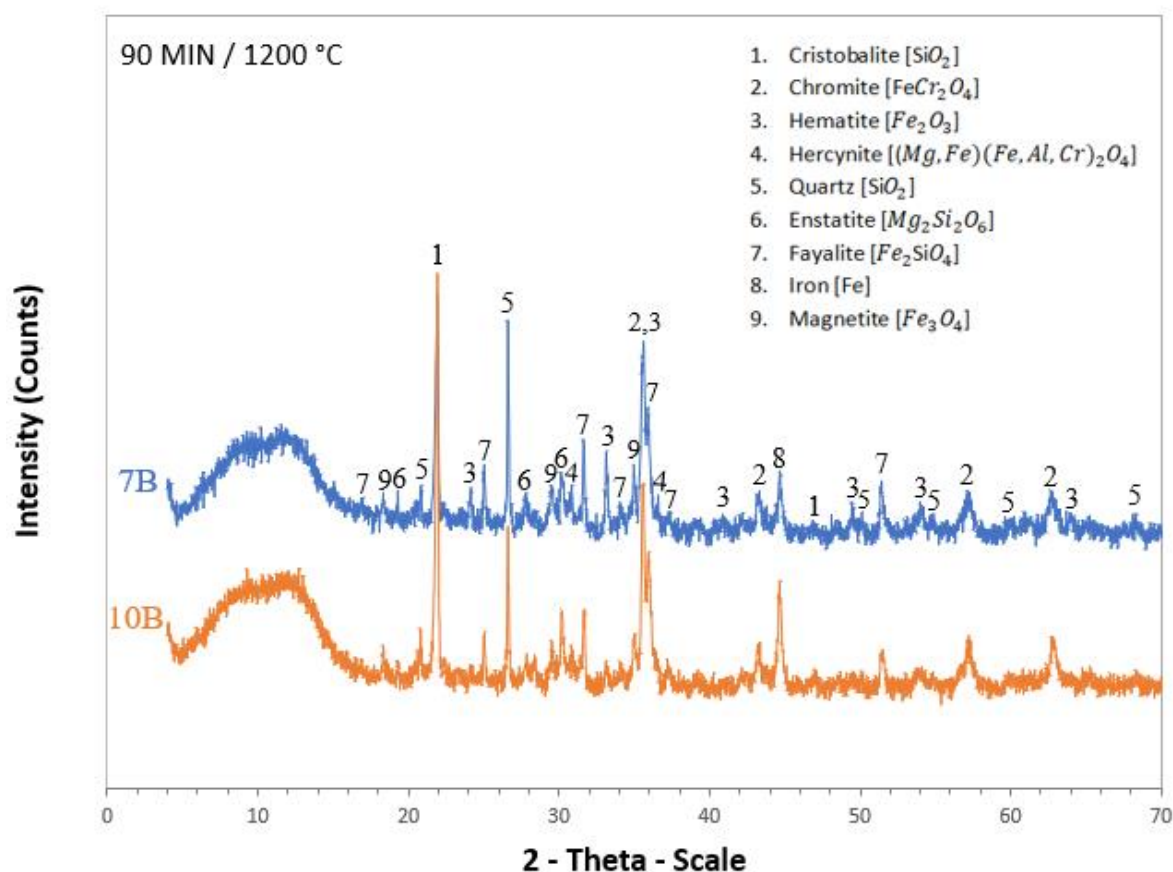


Σχήμα 36: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 7C (3 g άνθρακα) και 10C (1.5 g άνθρακα) για χρόνο παραμονής 90 min και θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο φαϋαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο σίδηρος [Fe] και ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του αναγωγικού μέσου (άνθρακα), τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χριστοβαλίτη, αιματίτη και μαγνητίτη υπάρχει στο δείγμα. Επομένως στο δείγμα 10C (1.5 g άνθρακα) οι ποσότητες τους είναι οι μεγαλύτερες. Αντιθέτως, οι ποσότητες χρωμίτη και

φαϋαλίτη είναι μεγαλύτερες στο δείγμα 7C (3 g άνθρακα). Ακόμα, οι ποσότητες του σιδήρου και του χαλαζία είναι μέγιστες στο δείγμα 10C (1.5 άνθρακα).

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των φρυγμένων δειγμάτων για χρόνο παραμονής 90 min, θερμοκρασία φρύξης 1200 °C και διαφορετική ποσότητα αναγωγικού μέσου (βιοεξανθράκωμα) παρουσιάζονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 37 παρουσιάζονται τα εξής δείγματα: 7B (10 g στερεά, 3g βιοεξανθράκωμα) και 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα).



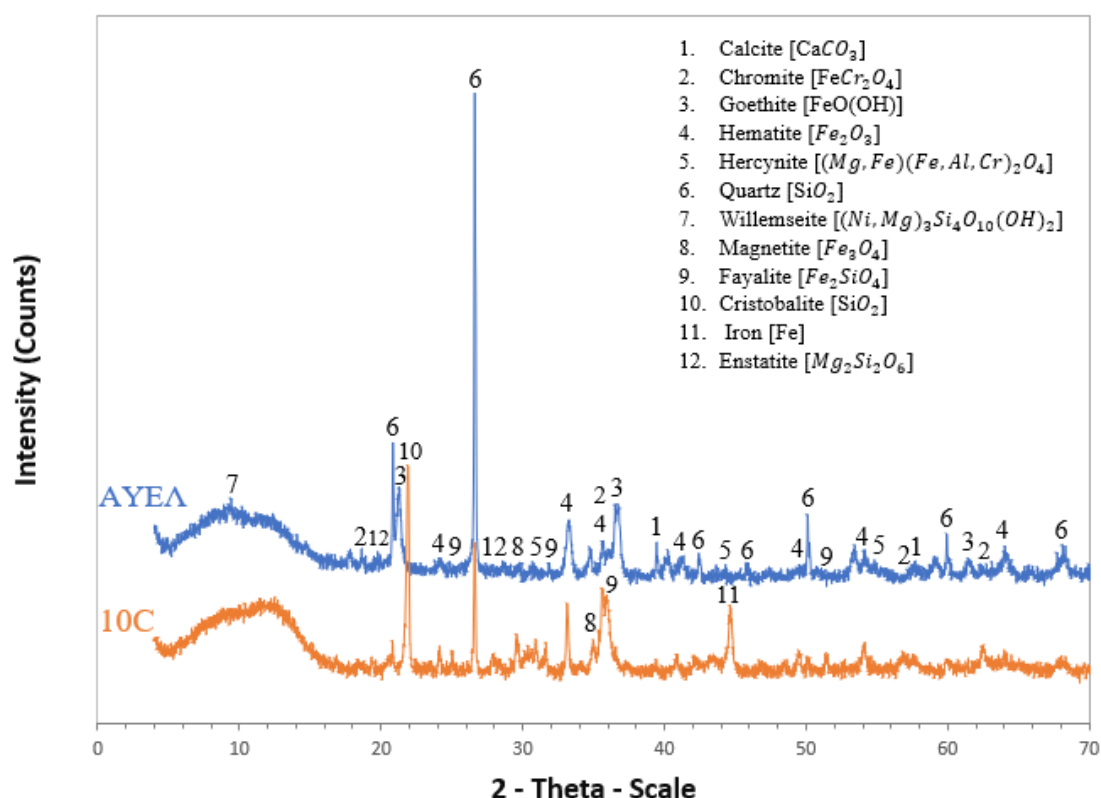
Σχήμα 37: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων των δειγμάτων 7B (3 g βιοεξανθράκωμα) και 10B (1.5 g βιοεξανθράκωμα) για χρόνο παραμονής 90 min και θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο φαϋαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ], ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ] και ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ]. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του αναγωγικού μέσου (βιοεξανθράκωμα), τόσο μεγαλύτερη ποσότητα χαλαζία, χρωμίτη και αιματίτη έχει το δείγμα. Επομένως, στο δείγμα 7B (3 g βιοεξανθράκωμα) οι ποσότητες τους είναι οι μεγαλύτερες. Αντιθέτως, στο δείγμα 10B (1.5 g βιοεξανθράκωμα) μεγαλύτερες είναι οι ποσότητες του σιδήρου και του

χριστοβαλίτη. Ακόμα, η ποσότητα του μαγνητίτη είναι ίδια και στα δύο δείγματα 7B και 10B.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη (AYEL), καθώς και των φρυγμένων δειγμάτων 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα) και 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα). Οι συνθήκες αναγωγικής φρύξης των δειγμάτων 10C και 10B ήταν: χρόνος παραμονής 90 min και θερμοκρασία φρύξης 1200 °C.

Πιο συγκεκριμένα, στο παρακάτω σχήμα 38 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του AYEL και του δείγματος 10C.



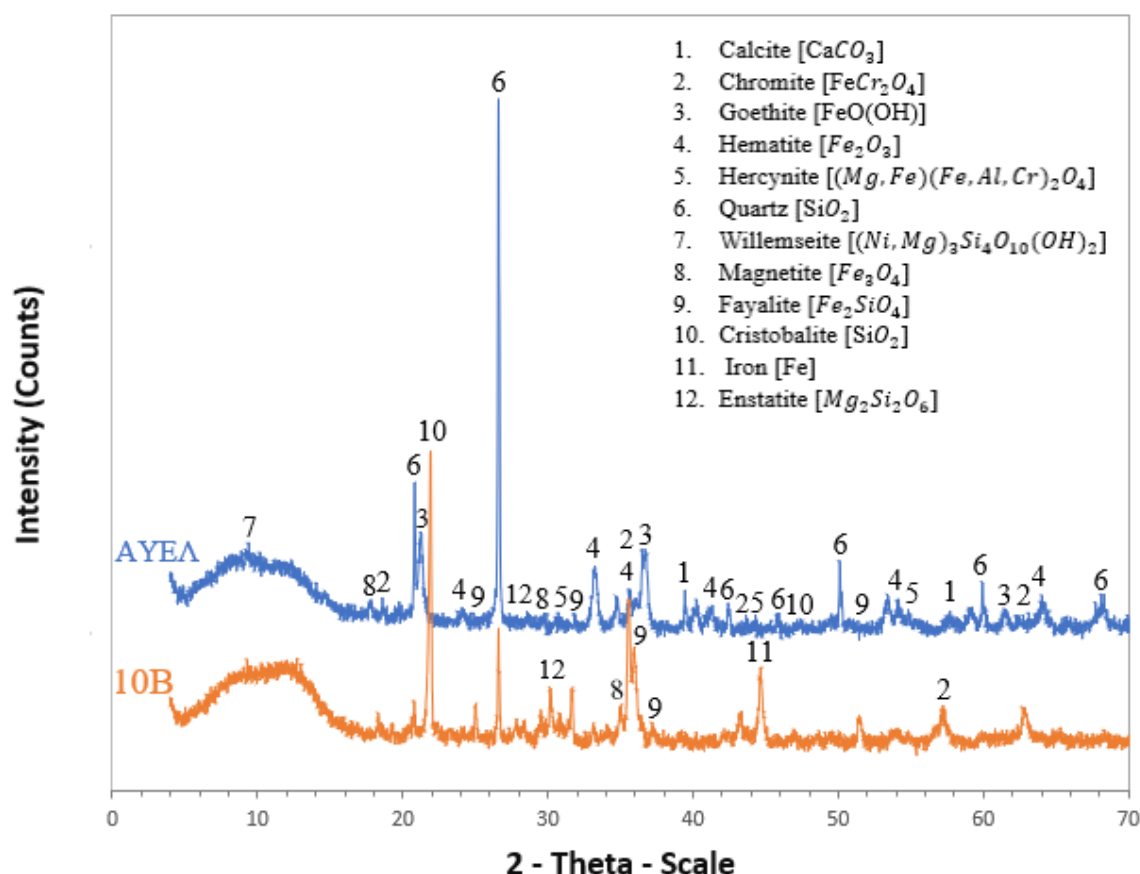
Σχήμα 38: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη (AYEL) και του δείγματος 10C (90 min / 1200 °C).

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ], ο γκαιτίτης [ $FeO(OH)$ ] και ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο ασβεστίτης [ $CaCO_3$ ], ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ], ο σίδηρος [ $Fe$ ], ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ], ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ] και ο βιλλεμζεϊτης [ $(Ni, Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ]. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι στο AYEL υπάρχει γκαιτίτης ο οποίος εξαφανίζεται στους 1200 °C (δείγμα 10C) και μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή και αιματίτη. Αιματίτης, χρωμίτης, σπινέλιος και χαλαζίας υπάρχει και στο AYEL και στο δείγμα 10C (90 min / 1200 °C). Μεγαλύτερη ποσότητα χαλαζία υπάρχει στο αρχικό υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη (AYEL), ενώ τα υπόλοιπα τρία



έχουν μεγαλύτερη ποσότητα στο δείγμα 10C (90 min / 1200 °C). Ποσότητες σιδήρου και μαγνητίτη παρατηρούνται μόνο στο δείγμα 10C (90 min / 1200 °C).

Στο παρακάτω σχήμα 39 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του ΑΥΕΛ και του δείγματος 10B.



Σχήμα 39: Ακτινοδιάγραμμα ορυκτολογικών φάσεων του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη (ΑΥΕΛ) και του δείγματος 10B (90 min / 1200 °C).

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], ο γκαιτίτης [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ]. Σε μικρότερες ποσότητες, είναι ο ασβεστίτης [ $\text{CaCO}_3$ ], ο σίδηρος [ $\text{Fe}$ ], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ], ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ] και ο βίλλεμζεϊτης [ $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ]. Πιο αναλυτικά, παρατηρείται ότι στο ΑΥΕΛ υπάρχει γκαιτίτης ο οποίος εξαφανίζεται στους 1200 °C (δείγμα 10B) και μετατρέπεται σε μαγνητίτη ή και αιματίτη. Επίσης, και στο αρχικό υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη (ΑΥΕΛ) και στο δείγμα 10B (90 min / 1200 °C) υπάρχει αιματίτης, χρωμίτης, σπινέλιος και χαλαζίας. Οι ποσότητες του χρωμίτη και του σπινέλιου είναι μεγαλύτερες στο δείγμα 10B (90 min / 1200 °C), ενώ οι ποσότητες του χαλαζία και του αιματίτη είναι

μεγαλύτερες στο αρχικό υπόλειμμα εκχύλισης λατερίτη (ΑΥΕΛ). Ακόμα, ποσότητες σιδήρου και μαγνητίτη παρατηρούνται μόνο στο δείγμα 10B (90 min / 1200 °C).

## 7.5 Αποτελέσματα υγρού μαγνητικού διαχωρισμού

### 7.5.1 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού.

Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 6.2.4, για την πραγματοποίηση του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού παράχθηκε πολφός αναλογίας 30 g υλικού 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα, 90 min / 1200 °C) με 170 g νερού και 30 g υλικού 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα, 90 min / 1200 °C) με 170 g νερού, επίσης. Έγιναν δύο σειρές δοκιμών με τον διαχωριστή. Στην πρώτη σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκαν μονά περάσματα, με ένταση ρεύματος 0.2 A και στη δεύτερη σειρά πραγματοποιήθηκαν διαδοχικά περάσματα για το καθένα με εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, ξεκινώντας από το 1 A και καταλήγοντας στα 2 A (Σχήματα 2, 3). Στον παρακάτω πίνακα 31 παρουσιάζονται τα παραγόμενα προϊόντα του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού.

Πίνακας 31: Παραγόμενα προϊόντα από τον υγρό μαγνητικό διαχωρισμό.

ΜΟΝΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
10C	M1C0.2A	MM1C0.2A
10B	M1B0.2A	MM1B0.2A
ΔΙΑΔΟΧΙΚΑ ΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ
10C	M1C1A	-
	M2C2A	MM2C2A
10B	M1B1A	-
	M2B2A	MM2B2A

Τα δείγματα 10C, 10B και τα παραγόμενα προϊόντα τους προέκυψαν ως εξής:

- Ο κωδικός δείγματος 10C προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g άνθρακα και 2.4 ml νερού.
- Ο κωδικός δείγματος 10B προήλθε από ανάμειξη 10 g υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη με 1.5 g βιοεξανθράκωμα και 2 ml νερού.
- Οι κωδικοί δειγμάτων M1C1A, M2C2A και MM2C2A προήλθαν από ανάμειξη 30 g του 10C και 170 g νερού.
- Οι κωδικοί δειγμάτων M1C0.2A και MM1C0.2A προήλθαν από ανάμειξη 30 g του 10C και 170 g νερού.



- Οι κωδικοί δειγμάτων M1B1A, M2B2A και MM2B2A προήλθαν από ανάμειξη 30 g του 10B και 170 g νερού.
- Οι κωδικοί δειγμάτων M1B0.2A και MM1B0.2A προήλθαν από ανάμειξη 30 g του 10B και 170 g νερού.
- ✓ Τα προϊόντα M1C0.2A, MM1C0.2A, M1B0.2A και MM1B0.2A προήλθαν από ένταση ρεύματος μαγνητικού διαχωριστή 0.2 A.
- ✓ Τα προϊόντα M1C1A και M1B1A προήλθαν από ένταση ρεύματος μαγνητικού διαχωριστή 1 A.
- ✓ Τα προϊόντα M2C2A, MM2C2A, M2B2A και MM2B2A προήλθαν από ένταση ρεύματος μαγνητικού διαχωριστή 2 A.

Στον πίνακα 32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος 10C, σε ένταση ρεύματος 0.2 A, μονού περάσματος.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του δείγματος 10C.

			Χημική ανάλυση (%)							
ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
M1C0.2A	20.6	68.4	0.32	86	31.70	18.82	0.66	2.72	0.26	2.74
MM1C0.2A	9.5	31.6	0.15	122	20.81	25.77	0.80	2.15	0.24	3.17
ΣΥΝ. 10C	30.1	100.0	0.27	97	28.26	21.01	0.70	2.54	0.25	2.88
			Κατανομή (%)							
			82.2	60.5	76.8	61.3	64.1	73.3	70.1	65.2
			17.8	39.5	23.2	38.7	35.9	26.7	29.9	34.8
			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τον πίνακα 32 παρατηρείται, ότι οι περιεκτικότητες % του Ni και του Fe αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν (M1C0.2A). Το Ni αυξήθηκε από 0.27 % σε 0.32 % με ανάκτηση 82.2 % και το Fe αυξήθηκε από 28.26 % σε 31.70 % με ανάκτηση 76.8 %. Αντίθετα, οι περιεκτικότητες % του Co και του Si αυξήθηκαν στο μη μαγνητικό προϊόν (MM1C0.2A). Το Co αυξήθηκε από 0.0097 % (ή 97 ppm) σε 0.0122 % (ή 122 ppm) με ανάκτηση 39.5 % και το Si αυξήθηκε από 21.01 % σε 25.77 % με ανάκτηση 38.7 %. Οι περιεκτικότητες % των Ca, Cr, Ti και Al δεν είχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Στον πίνακα 33 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος 10C, σε εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, διαδοχικών περασμάτων.

Πίνακας 33: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του δείγματος 10C.

			Χημική ανάλυση (%)							
ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
M1C1A	44.0	91.67	0.27	109	29.65	20.29	0.58	2.63	0.27	2.81
M2C2A	1.8	3.75	0.13	105	21.29	25.43	0.92	2.06	0.24	3.23
MM2C2A	2.2	4.58	0.13	128	15.27	27.86	1.60	1.73	0.20	2.89
ΣΥΝ. 10C	48.0	100.0	0.26	110	28.68	20.83	0.64	2.57	0.27	2.83
			Κατανομή (%)							
			95.8	91.1	94.8	89.3	83.1	93.9	93.2	91.0
			1.9	3.6	2.8	4.6	5.4	3.0	3.4	4.3
			2.3	5.3	2.4	6.1	11.5	3.1	3.4	4.7
			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τον πίνακα 33 συμπεραίνεται, ότι οι περιεκτικότητες % του Ni και του Fe αυξήθηκαν ελαφρώς στο μαγνητικό προϊόν (M1C1A). Το Ni αυξήθηκε από 0.26 % σε 0.27 % με ανάκτηση 95.8 % και το Fe αυξήθηκε από 28.68 % σε 29.65 % με ανάκτηση 94.8 %. Επίσης, οι περιεκτικότητες % του Si και του Ca αυξήθηκαν από 20.83 % σε 25.43 % και από 0.64 % σε 0.92 % με ανακτήσεις 4.6 % και 5.4 % στο μαγνητικό προϊόν (M2C2A), αντίστοιχα. Ακόμα, οι περιεκτικότητες % των Si, Ca αυξήθηκαν και στο μη μαγνητικό προϊόν (MM2C2A). Το Si αυξήθηκε από 20.83 % σε 27.86 % με ανάκτηση 6.1 % και το Ca αυξήθηκε από 0.64 % σε 1.60 % με ανάκτηση 11.5 %. Επίσης, το Co αυξήθηκε από 0.0110 % (ή 110 ppm) σε 0.0128 % (ή 128 ppm) με ανάκτηση 5.3 % στο μη μαγνητικό προϊόν (MM2C2A). Οι περιεκτικότητες % των Cr, Ti και Al δεν είχαν τόσο σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Στον πίνακα 34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος 10B, σε ένταση ρεύματος 0.2 A, μονού περάσματος.

Πίνακας 34: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του δείγματος 10B.

			Χημική ανάλυση (%)							
ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
M1B0.2A	18.8	65.28	0.34	110	31.68	18.52	1.10	2.68	0.24	2.56
MM1B0.2A	10	34.72	0.13	108	19.95	26.15	1.18	1.96	0.20	3.16
ΣΥΝ. 10B	28.8	100.0	0.27	109	27.61	21.17	1.13	2.43	0.23	2.77
			Κατανομή (%)							
			83.1	65.7	74.9	57.1	63.7	72.0	69.3	60.4
			16.9	34.3	25.1	42.9	36.3	28.0	30.7	39.6
			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τον πίνακα 34 παρατηρείται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni, Fe, Cr αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν (M1B0.2A). Το Ni αυξήθηκε από 0.27 % σε 0.34 % με ανάκτηση 83.1 %, το Fe αυξήθηκε από 27.61% σε 31.68 % με ανάκτηση 74.9 % και το Cr από 2.43 % σε 2.68 % με ανάκτηση 72.0 %. Επίσης, ελαφρώς αύξηση υπήρξε και στο Co από 0.0109 % (ή 109 ppm) σε 0.0110 % (ή 110 ppm) με ανάκτηση 65.7 %. Αντιθέτως, οι περιεκτικότητες % των Si και Al αυξήθηκαν στο μη μαγνητικό προϊόν (MM1B0.2A). Το Si αυξήθηκε από 21.17 % σε 26.15 % με ανάκτηση 42.9 % και το Al αυξήθηκε από 2.77 % σε 3.16 % με ανάκτηση 39.6 %. Οι περιεκτικότητες % των Ti, Ca δεν είχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Στον πίνακα 35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος 10B, σε εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, διαδοχικών περασμάτων.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης των προϊόντων του δείγματος 10B.

			Χημική ανάλυση (%)							
ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
M1B1A	49.9	83.17	0.27	100	29.73	19.81	1.08	2.59	0.23	2.77
M2B2A	4.2	7.0	0.14	107	21.64	24.72	1.46	1.98	0.21	3.11
MM2B2A	5.9	9.83	0.12	117	13.35	28.26	2.05	1.42	0.17	2.82
ΣΥΝ. 10B	60	100.0	0.25	102	27.55	20.98	1.20	2.43	0.22	2.80
			Κατανομή (%)							

	91.2	81.4	89.7	78.5	74.7	88.6	85.9	82.3
	4.0	7.3	5.5	8.3	8.5	5.7	6.6	7.8
	4.8	11.3	4.8	13.2	16.8	5.7	7.5	9.9
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τον πίνακα 35 παρατηρείται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni, Fe αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν (M1B1A). Το Ni αυξήθηκε από 0.25 % σε 0.27 % με ανάκτηση 91.2 % και το Fe αυξήθηκε από 27.55 % σε 29.73 % με ανάκτηση 89.7 %. Επίσης, οι περιεκτικότητες % των Co, Si, Ca και Al αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν (M2B2A). Το Co αυξήθηκε από 0.0102 % (ή 102 ppm) σε 0.0107 (ή 107 ppm) με ανάκτηση 7.3 %, το Si αυξήθηκε από 20.98 % σε 24.72 % με ανάκτηση 8.3 %, το Ca αυξήθηκε από 1.20 % σε 1.46 % με ανάκτηση 8.5 % και το Al αυξήθηκε από 2.80 % σε 3.11 % με ανάκτηση 7.8 %. Ακόμα, οι περιεκτικότητες % των Co, Si και Ca αυξήθηκαν και στο μη μαγνητικό προϊόν (MM2B2A). Το Co αυξήθηκε από 0.0102 % (ή 102 ppm) σε 0.0117 % (ή 117 ppm) με ανάκτηση 11.3 %, το Si αυξήθηκε από 20.98 % σε 28.26 % με ανάκτηση 13.2 % και το Ca αυξήθηκε από 1.20 % σε 2.05 % με ανάκτηση 16.8 %. Οι περιεκτικότητες % των Ti, Cr δεν είχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε και επιπλέον δοκιμή με μαγνήτη χειρός στο προϊόν M1B1A. Στον παρακάτω πίνακα 36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των προϊόντων M1BM.X.M (μαγνήτης χειρός, μαγνητικό) και M1BM.X.MM (μαγνήτης χειρός, μη μαγνητικό). Τα προϊόντα αυτά προήλθαν από το προϊόν M1B1A (ανάμειξη 30 g του 10B και 170 g νερού / έντασης 1 A).

Πίνακας 36: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης τω προϊόντων M1BM.X.M και M1BM.X.MM

			Χημική ανάλυση (%)							
ΠΡΟΪΟΝΤΑ	ΒΑΡΟΣ (g)	ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
M1BM.X.M	5.2	62.65	0.29	111	30.63	19.19	1.06	2.56	0.24	2.73
M1BM.X.MM	3.1	37.35	0.18	102	26.09	22.03	1.13	2.47	0.25	3.09
ΣΥΝ. M1B	8.3	100.0	0.25	108	28.93	20.25	1.09	2.53	0.24	2.86
			Κατανομή (%)							
			73.0	64.6	66.3	59.4	61.1	63.5	61.7	59.7
			27.0	35.4	33.7	40.6	38.9	36.5	38.3	40.3
			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Από τον πίνακα 36 συμπεραίνεται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni, Fe, Co αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν (M1BM.X.M). Το Ni αυξήθηκε από 0.25 % σε 0.29 % με ανάκτηση 73.0 %, το Fe αυξήθηκε από 28.93 % σε 30.63 % με ανάκτηση 66.3 % και το Co αυξήθηκε από 0.0108 % (ή 108 ppm) σε 0.0111 % (ή 111 ppm) με ανάκτηση 64.6 %. Αντιθέτως, οι περιεκτικότητες % του Si και του Al αυξήθηκαν στο μη μαγνητικό προϊόν (MM1BM.X.M). Το Si αυξήθηκε από 20.25 % σε 22.03 % με ανάκτηση 40.6 % και το Al αυξήθηκε από 2.86 % σε 3.09 % με ανάκτηση 40.3 %, αντίστοιχα. Οι περιεκτικότητες % των Ti, Cr και Ca δεν είχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Στους παρακάτω πίνακες 37 και 38 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των αθροιστικών μαγνητικών προϊόντων, των δειγμάτων 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα) και 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα) αντίστοιχα, διαδοχικών περασμάτων. Τα προϊόντα του δείγματος 10C είναι τα M1C1A, M2C2A και MM2C2A. Ενώ τα προϊόντα του δείγματος 10B είναι τα M1B1A, M2B2A και MM2B2A.

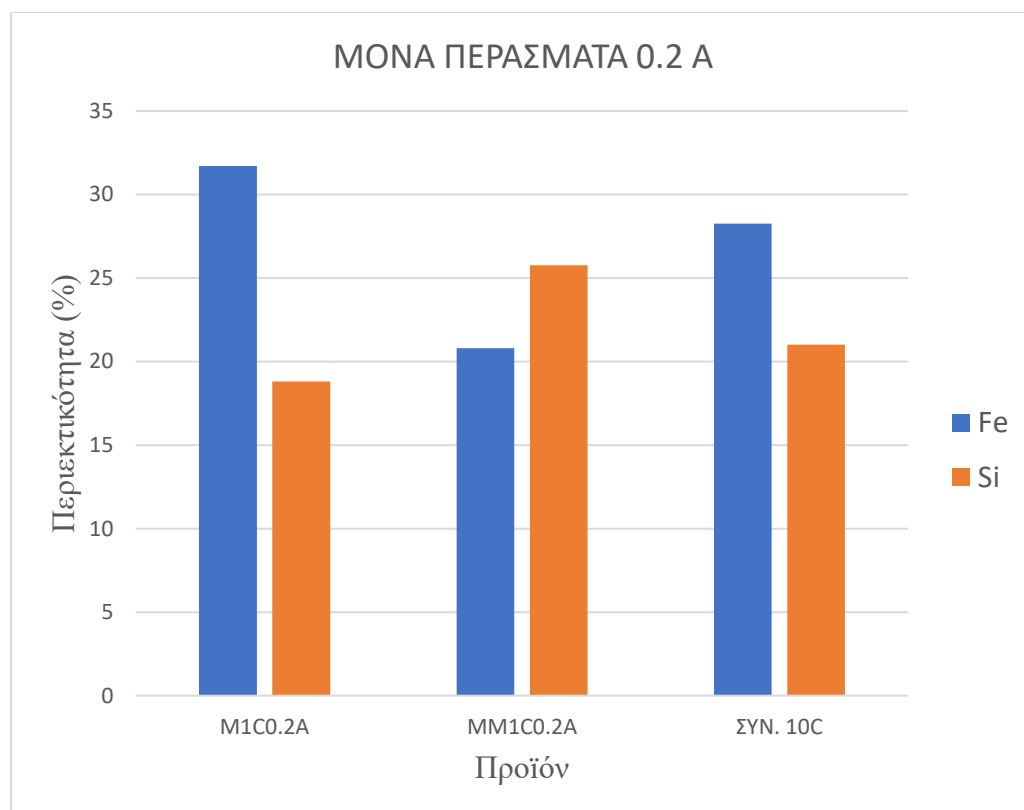
Πίνακας 37: Χημική ανάλυση αθροιστικών μαγνητικών προϊόντων του δείγματος 10C, από διαδοχικά περάσματα.

	Χημικές αναλύσεις (%)							
ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
91.67	0.27	109	29.65	20.29	0.58	2.63	0.27	2.81
95.42	0.26	109	29.32	20.49	0.59	2.61	0.27	2.83
	Κατανομή (%)							
	95.8	91.1	94.8	89.3	83.1	93.9	93.2	91.0
	97.7	94.6	97.6	93.9	88.5	96.9	96.5	95.3

Πίνακας 38: Χημική ανάλυση αθροιστικών μαγνητικών προϊόντων του δείγματος 10B, από διαδοχικά περάσματα.

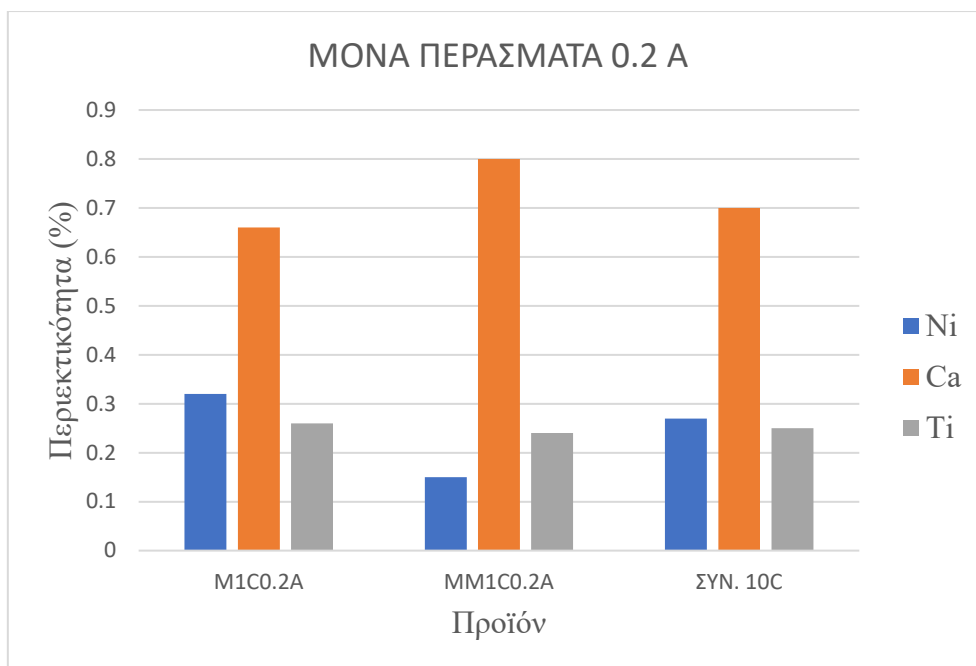
	Χημικές αναλύσεις (%)							
ΒΑΡΟΣ (%)	Ni	Co (ppm)	Fe	Si	Ca	Cr	Ti	Al
83.17	0.27	100	29.73	19.81	1.08	2.59	0.23	2.77
90.17	0.26	101	29.10	20.19	1.11	2.54	0.23	2.80
	Κατανομή (%)							
	91.2	81.4	89.7	78.5	74.7	88.6	85.9	82.3
	95.2	88.7	95.2	86.8	83.2	94.3	92.5	90.1

Από τον πίνακα 32 προέκυψαν τα παρακάτω σχήματα 40, 41, 42 και 43.



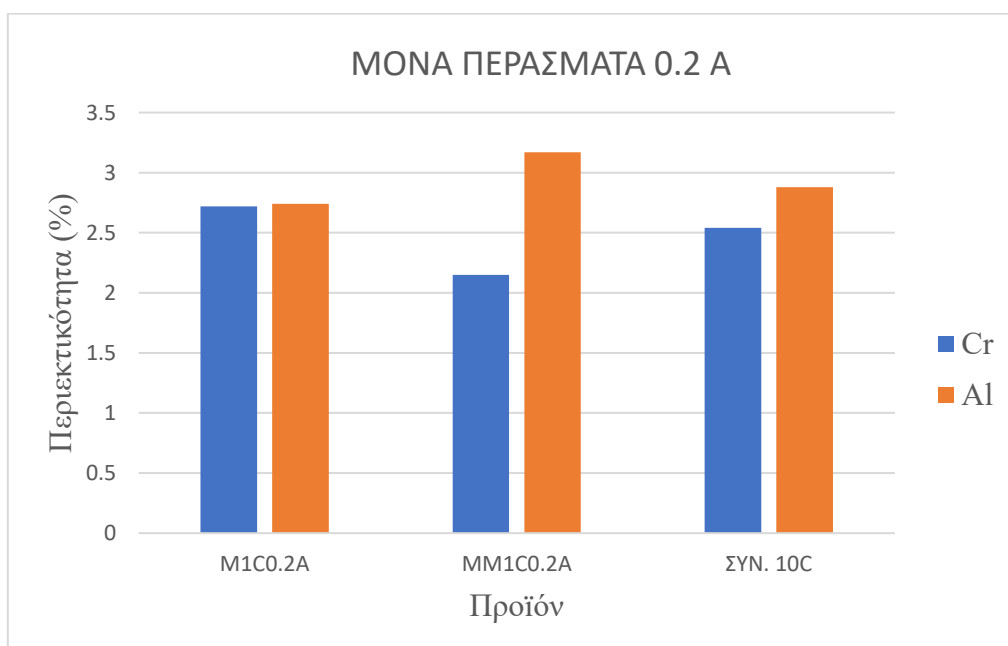
Σχήμα 40: Περιεκτικότητα Fe, Si των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 40 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Fe, Si των προϊόντων M1C0.2A και MM1C0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Από τον πίνακα 32 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1C0.2A με τιμή 31.70 % και με κατανομή 76.8 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Si είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A με τιμή 25.77 % και με κατανομή 38.7 %.



Σχήμα 41: Περιεκτικότητα Ni, Ca και Ti των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 Α.

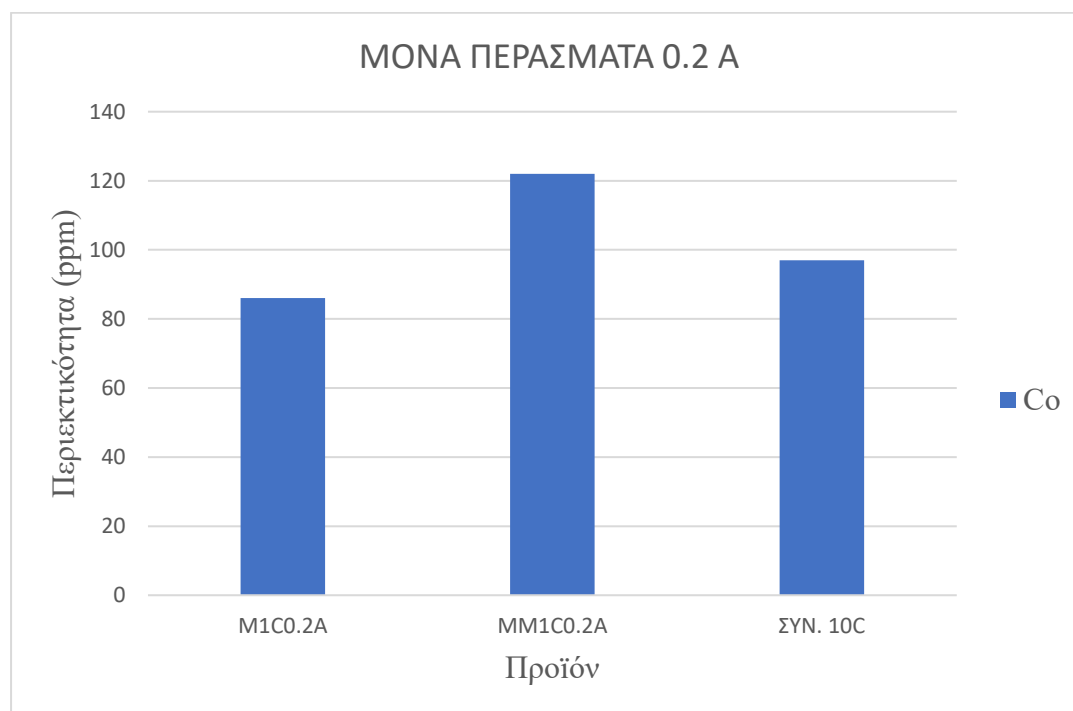
Στο παραπάνω σχήμα 41 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ca και Si των προϊόντων M1C0.2A και MM1C0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 Α. Από τον πίνακα 32 παρατηρείται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1C0.2A με τιμές 0.32 % και 0.26%, αντίστοιχα και με κατανομές 82.2 % και 70.1 %, αντίστοιχα. Αντιθέτως, η περιεκτικότητα % του Ca είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A με τιμή 0.80 % και με κατανομή 35.9 %.



Σχήμα 42: Περιεκτικότητα Cr, Al των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 Α.



Στο σχήμα 42 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Cr, Al των προϊόντων M1C0.2A και MM1C0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Από τον πίνακα 32, φαίνεται ότι η περιεκτικότητα % του Cr είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1C0.2A με τιμή 2.72 % και με κατανομή 73.3 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Al είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A με τιμή 3.17 % και με κατανομή 34.8 %.

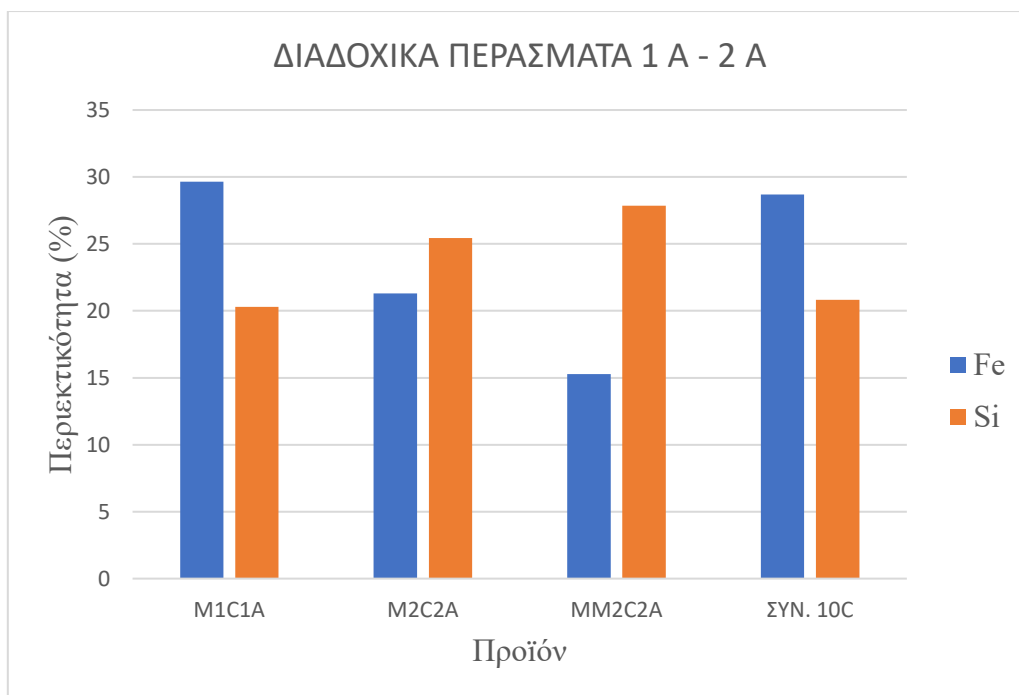


Σχήμα 43: Περιεκτικότητα Co των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Στο σχήμα 43 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα % του Co των προϊόντων M1C0.2A και MM1C0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Από τον πίνακα 32 συμπεραίνεται ότι στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A η περιεκτικότητα % του Co είναι μεγαλύτερη με τιμή 0.0122 % (ή 122 ppm) και με κατανομή 39.5 %.

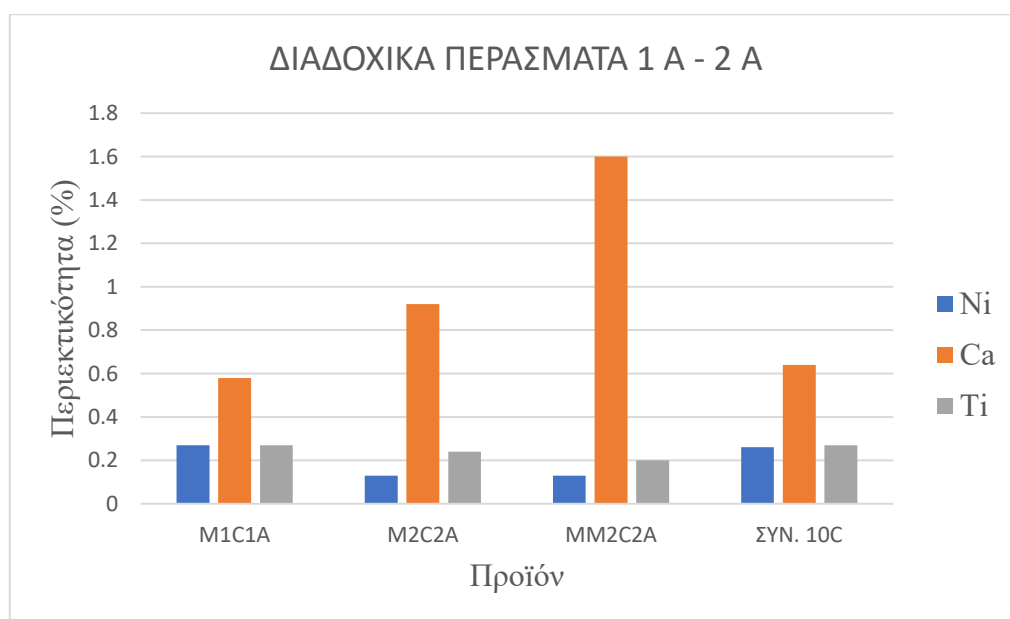
Από τον πίνακα 33 προέκυψαν τα παρακάτω σχήματα 44, 45, 46 και 47.

Κατά την δοκιμή των διαδοχικών περασμάτων το δείγμα 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα, 90 min / 1200 °C) οδηγήθηκε σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Ο πολφός της τροφοδοσίας του διαχωριστή είχε αναλογία μαζών στερεών / νερό = 30 / 170. Σύμφωνα με την διαδικασία ο πολφός αρχικά περνάει σε χαμηλή ένταση (1 A) οπότε λαμβάνονται ένα μαγνητικό (πολύ μαγνητικό) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Έπειτα, το μη μαγνητικό προϊόν περνάει σε μεγαλύτερη ένταση (2 A) και χωρίζεται σε ένα νέο μαγνητικό (ενδιάμεσο) και ένα μη μαγνητικό προϊόν.



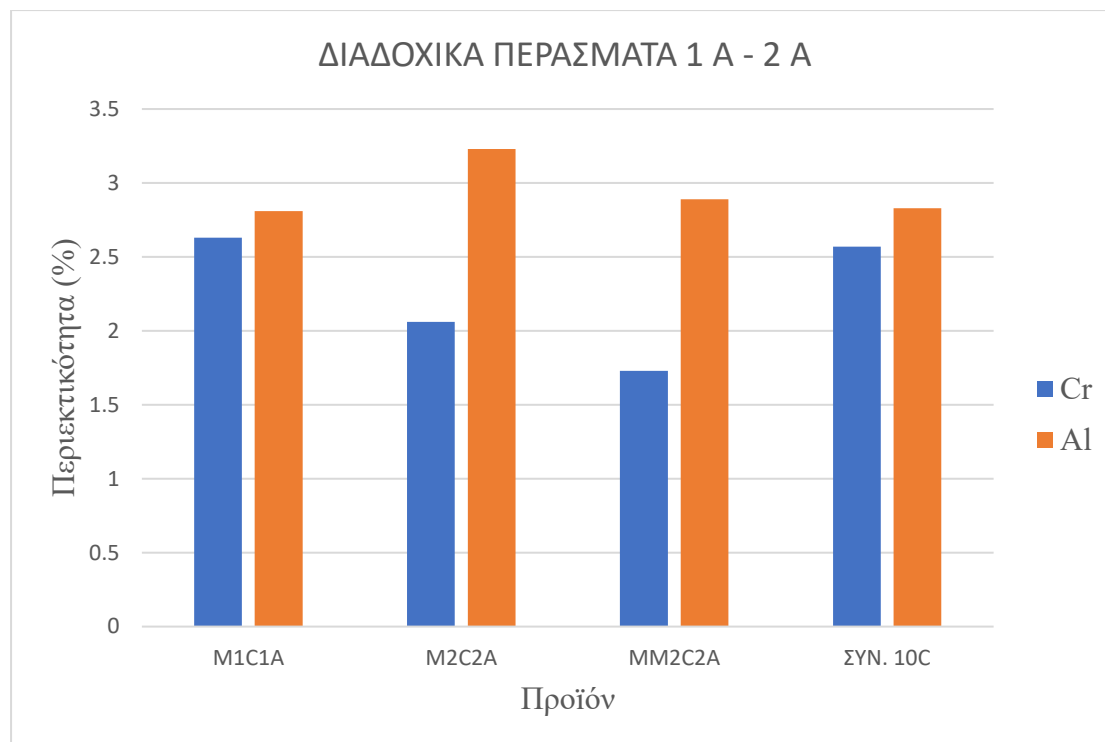
Σχήμα 44: Περιεκτικότητα Fe, Si των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 44 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Fe, Si των προϊόντων M1C1A, M2C2A και MM2C2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Από τον πίνακα 33, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Fe είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1C1A (πολύ μαγνητικό) με τιμή 29.65 % και με κατανομή 94.8 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Si είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM2C2A με τιμή 27.86 % και με κατανομή 6.1 %.



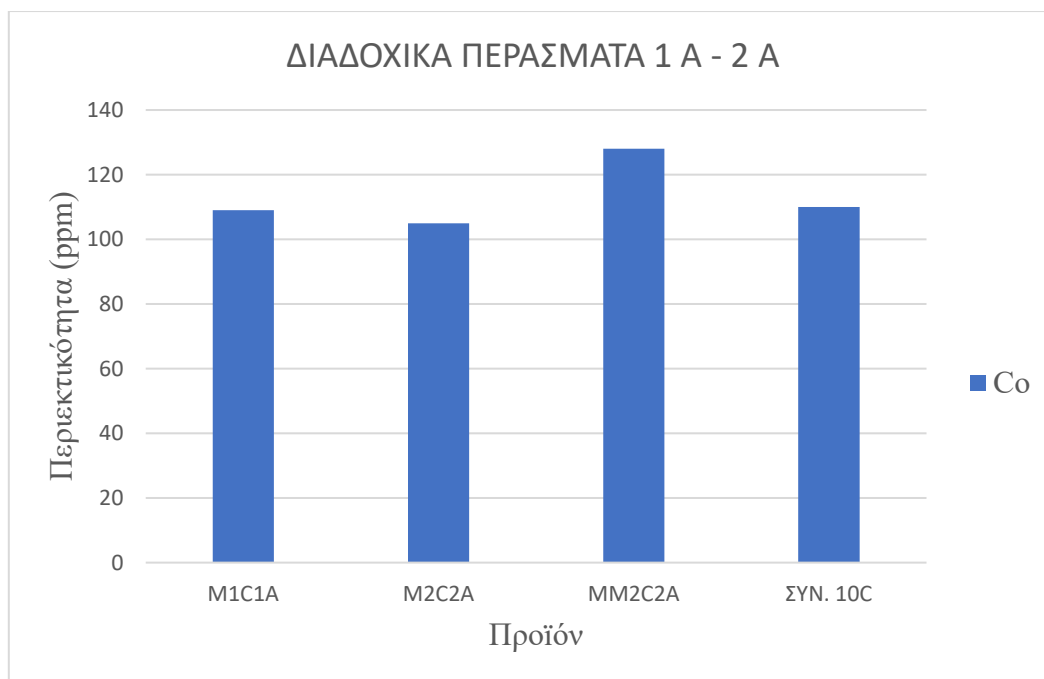
Σχήμα 45: Περιεκτικότητα Ni, Ca και Ti των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 45 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ca και Ti των προϊόντων M1C1A, M2C2A και MM2C2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Από τον πίνακα 33, παρατηρείται ότι οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1C1A (πολύ μαγνητικό) με τιμές 0.27 % και 0.27 %, αντίστοιχα. Οι κατανομές % τους είναι 95.8 % και 93.2 %, αντίστοιχα. Επίσης, η περιεκτικότητα % του Ca είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM2C2A με τιμή 1.60 % και με κατανομή 11.5 %.



Σχήμα 46: Περιεκτικότητα Cr, Al των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

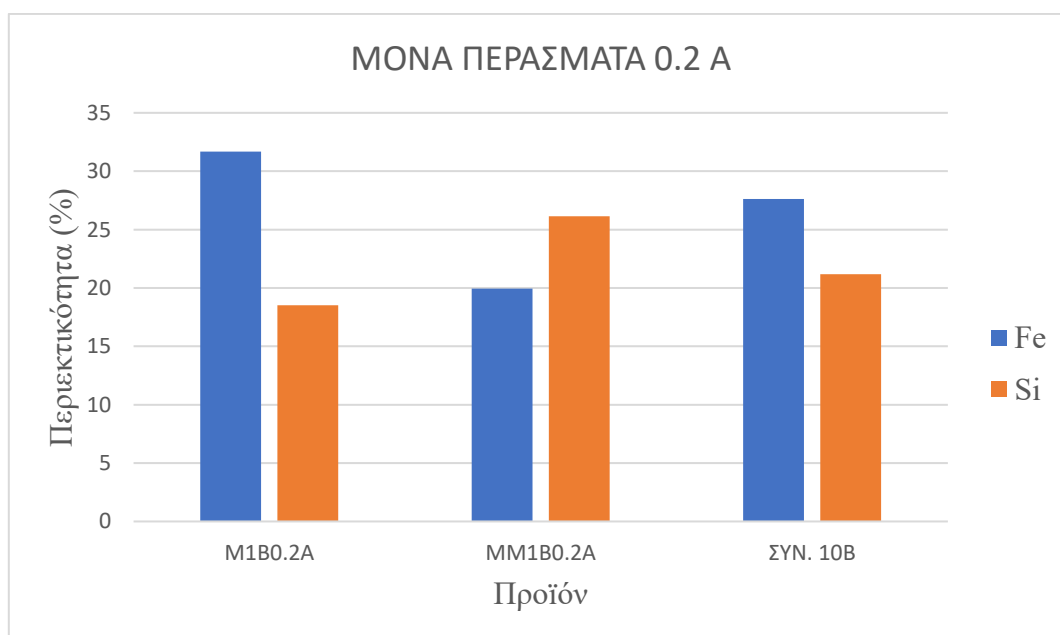
Οι περιεκτικότητες % των Cr, Al των προϊόντων M1C1A, M2C2A και MM2C2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή, παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 46. Από τον πίνακα 33, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Cr είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1C1A (πολύ μαγνητικό) με τιμή 2.63 % και με κατανομή 93.9 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Al είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M2C2A (ενδιάμεσο) με τιμή 3.23 % και με κατανομή 4.3 %.



Σχήμα 47: Περιεκτικότητα Co των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

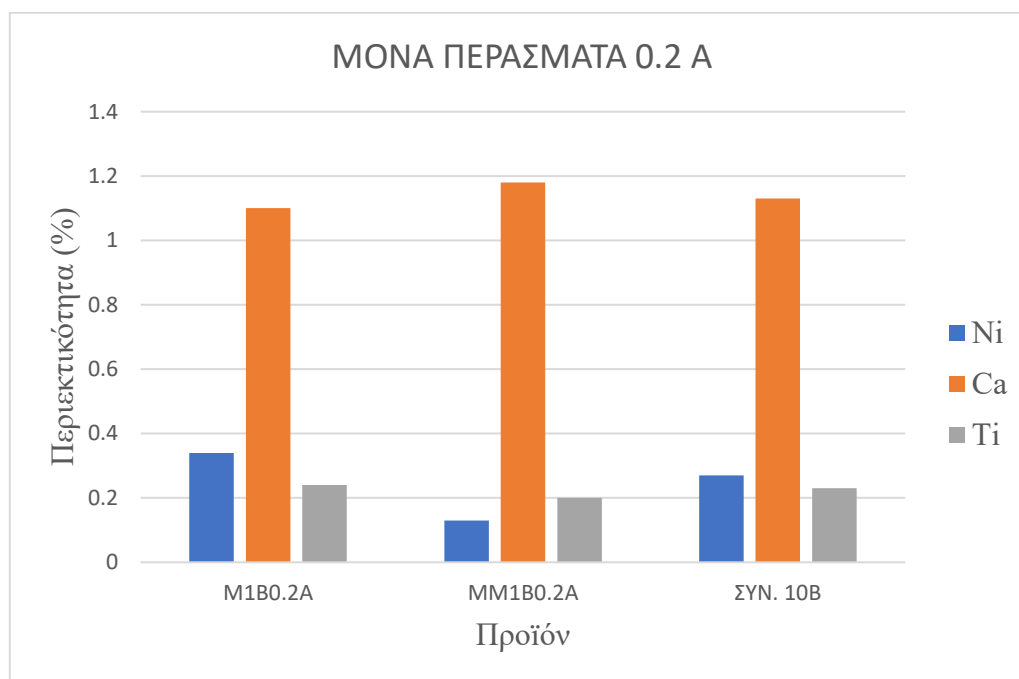
Η περιεκτικότητα % του Co των προϊόντων M1C1A, M2C2A και MM2C2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή, παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 47. Από τον πίνακα 33, παρατηρείται, ότι στο μη μαγνητικό προϊόν MM2C2A παρατηρείται η μέγιστη περιεκτικότητα % του Co με τιμή 0.0128 % (ή 128 ppm) και με κατανομή 5.3 %.

Από τον πίνακα 34 προέκυψαν τα παρακάτω σχήματα 48, 49, 50 και 51.



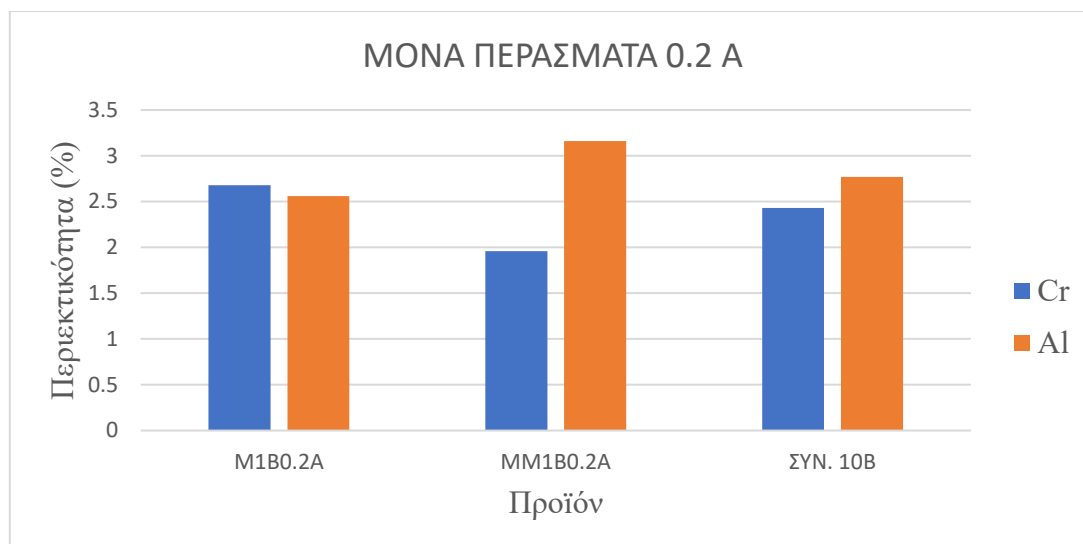
Σχήμα 48: Περιεκτικότητα Fe, Si των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Οι περιεκτικότητες % των Fe, Si των προϊόντων M1B0.2A και MM1B0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή, παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 48. Από τον πίνακα 34, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Fe είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A με τιμή 31.68 % και με κατανομή 74.9 % ενώ η περιεκτικότητα % του Si είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A με τιμή 26.15 % και με κατανομή 42.9 %.



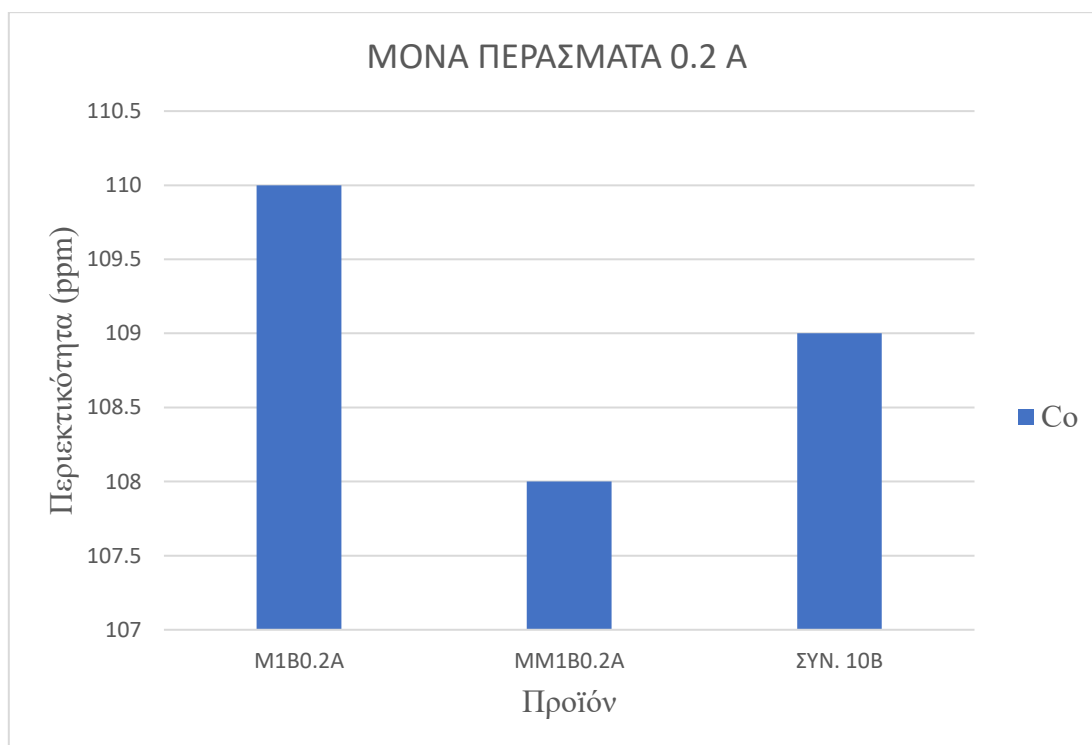
Σχήμα 49: Περιεκτικότητα Ni, Ca και Ti των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 49 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ca και Ti των προϊόντων M1B0.2A και MM1B0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Από τον πίνακα 34 συμπεραίνεται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni και Ti είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A με τιμές 0.34 % και 0.24 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Ca είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A με τιμή 1.18 %. Οι κατανομές % των Ni, Ti και Ca είναι 83.1 %, 69.3 % και 36.3 %, αντίστοιχα.



Σχήμα 50: Περιεκτικότητα Cr, Al των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 50 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Cr, Al των προϊόντων M1B0.2A και MM1B0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Σύμφωνα με τον πίνακα 34, η περιεκτικότητα % του Cr είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A με τιμή 2.68 % και με κατανομή 72.0 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Al είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A με τιμή 3.16 % και με κατανομή 39.6 %.

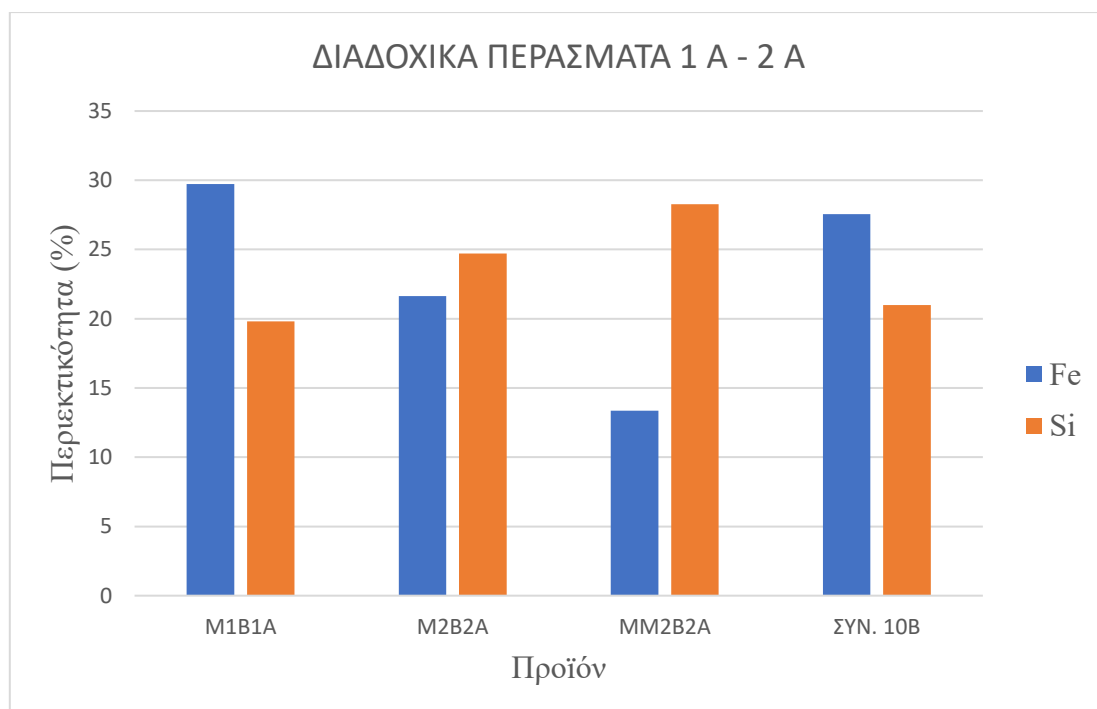


Σχήμα 51: Περιεκτικότητα Co των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (μονά περάσματα) για ένταση ρεύματος 0.2 A.

Στο σχήμα 51 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα % του Co των προϊόντων M1B0.2A και MM1B0.2A μετά από μονά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή έντασης 0.2 A. Σύμφωνα με τον πίνακα 34, στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A η περιεκτικότητα % του Co είναι μεγαλύτερη με τιμή 0.0110 % (ή 110 ppm) και με κατανομή 65.7 %.

Από τον πίνακα 35 προέκυψαν τα παρακάτω σχήματα 52, 53, 54 και 55.

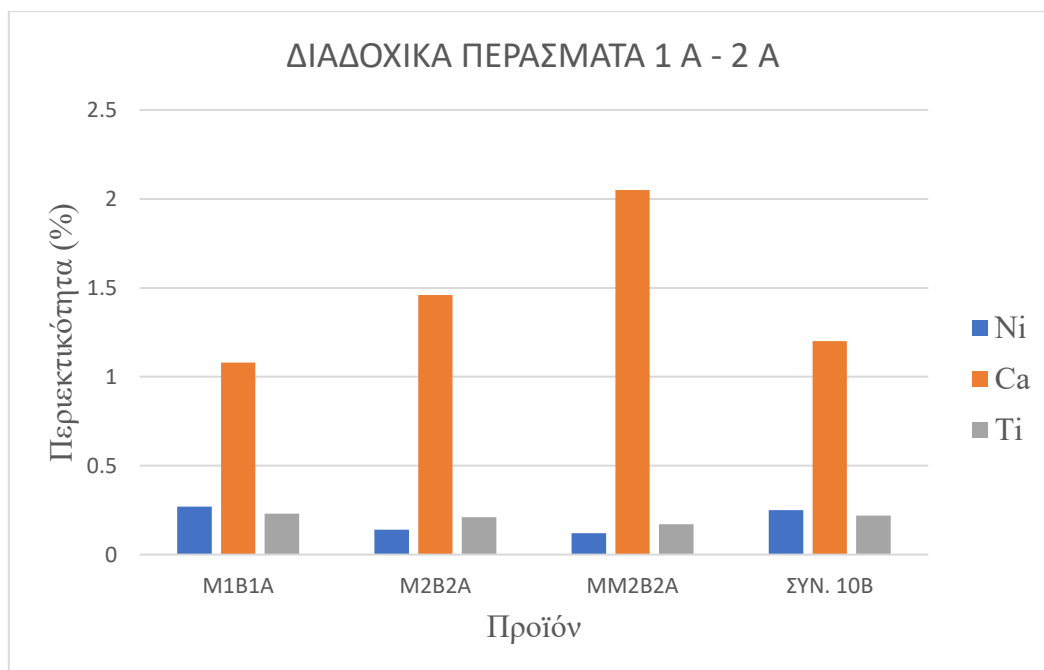
Κατά την δοκιμή των διαδοχικών περασμάτων το δείγμα 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα, 90 min / 1200 °C) οδηγήθηκε σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Ο πολφός της τροφοδοσίας του διαχωριστή είχε αναλογία μαζών στερεών / νερό = 30 / 170. Σύμφωνα με την διαδικασία ο πολφός αρχικά περνάει σε χαμηλή ένταση (1 A) οπότε λαμβάνονται ένα μαγνητικό (πολύ μαγνητικό) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Έπειτα, το μη μαγνητικό προϊόν περνάει σε μεγαλύτερη ένταση (2 A) και χωρίζεται σε ένα νέο μαγνητικό (ενδιάμεσο) και ένα μη μαγνητικό προϊόν.



Σχήμα 52: Περιεκτικότητα Fe, Si των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

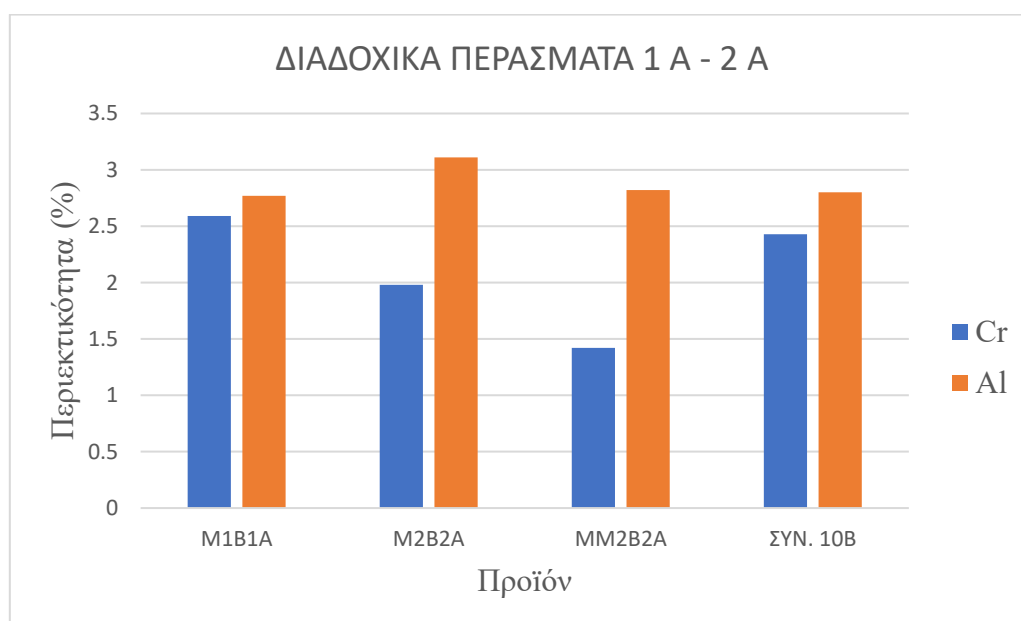
Στο παραπάνω σχήμα 52 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Fe, Si των προϊόντων M1B1A, M2B2A και MM2B2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Σύμφωνα με τον πίνακα 35, η περιεκτικότητα % του Fe είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1B1A (πολύ μαγνητικό) με τιμή 29.73 % και με κατανομή 89.7 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Si είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM2B2A με τιμή 28.26 % και με κατανομή 13.2 %.





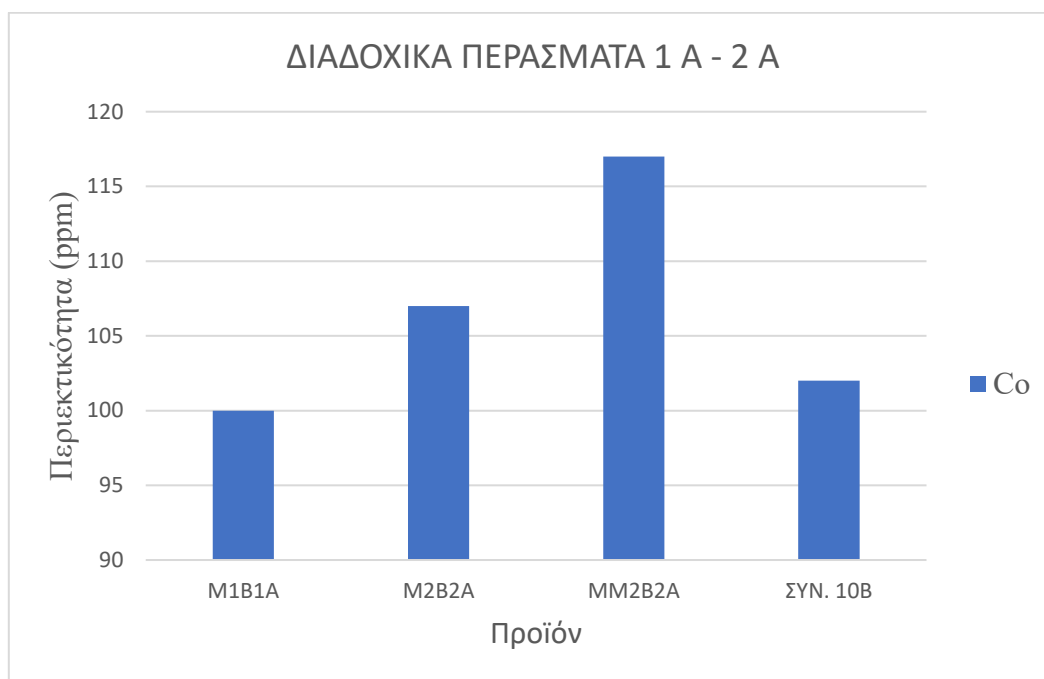
Σχήμα 53: Περιεκτικότητα Ni, Ca και Ti των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

Στο παραπάνω σχήμα 53 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ca και Ti των προϊόντων M1B1A, M2B2A και MM2B2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Από τον πίνακα 35 παρατηρείται, ότι οι περιεκτικότητες % των Ni και Ti είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1B1A (πολύ μαγνητικό) με τιμές 0.27 % και 0.23 %, αντίστοιχα. Επίσης, οι κατανομές % τους είναι 91.2 % και 85.9 %, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα % του Ca είναι μεγαλύτερη στο μη μαγνητικό προϊόν MM2B2A με τιμή 2.05 % και με κατανομή 16.8 %.



Σχήμα 54: Περιεκτικότητα Cr, Al των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

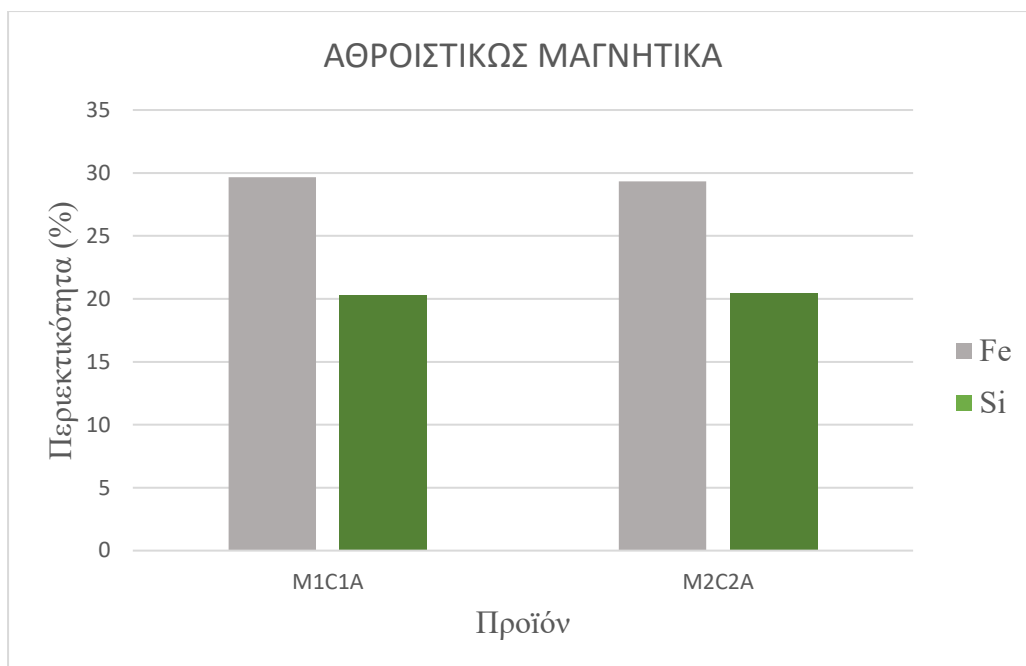
Οι περιεκτικότητες % των Cr, Al των προϊόντων M1B1A, M2B2A και MM2B2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή, παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 54. Από τον πίνακα 35, παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα % του Cr είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M1B1A (πολύ μαγνητικό) με τιμή 2.59 % και κατανομή 88.6 %, ενώ η περιεκτικότητα % του Al είναι μέγιστη στο μαγνητικό προϊόν M2B2A (ενδιάμεσο) με τιμή 3.11 % και με κατανομή 7.8 %.



Σχήμα 55: Περιεκτικότητα Co των προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού (διαδοχικά περάσματα) για εντάσεις ρεύματος 1 A - 2 A.

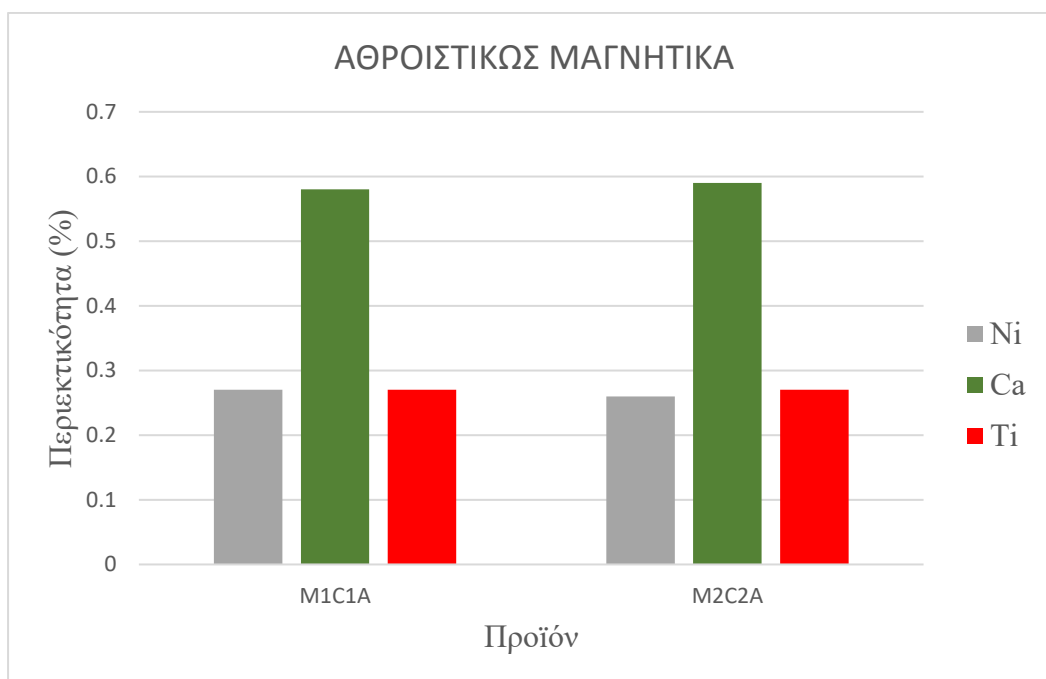
Η περιεκτικότητα % του Co των προϊόντων M1B1A, M2B2A και MM2B2A μετά από διαδοχικά περάσματα στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή, παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 55. Από τον πίνακα 35, παρατηρείται ότι στο μη μαγνητικό προϊόν MM2B2A είναι μέγιστη η περιεκτικότητα % του Co με τιμή 0.0117 % (ή 117 ppm) και με κατανομή 11.3 %.

Όσον αφορά τα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C, από τον πίνακα 37 προέκυψαν τα σχήματα 56, 57, 58 και 59.



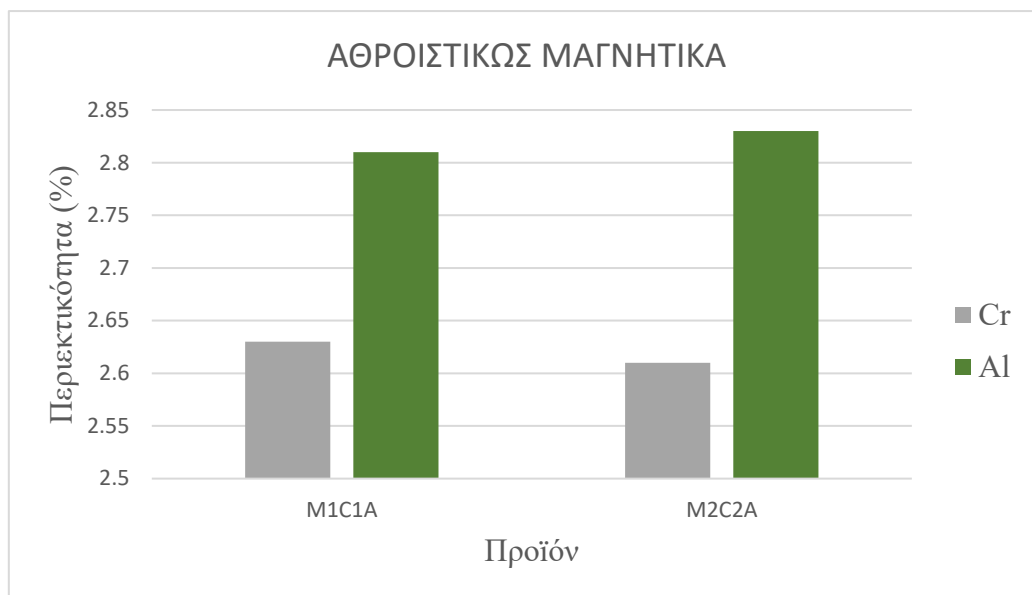
Σχήμα 56: Περιεκτικότητα των Fe, Si στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C.

Στο παραπάνω σχήμα 56 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Fe και Si στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C. Από τον πίνακα 37 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe μειώνεται ελάχιστα από 29.65 % σε 29.32 % από το αθροιστικώς μαγνητικό M1C1A στο M2C2A, ενώ αντίθετα, η περιεκτικότητα του Si παραμένει σχεδόν ίδια.



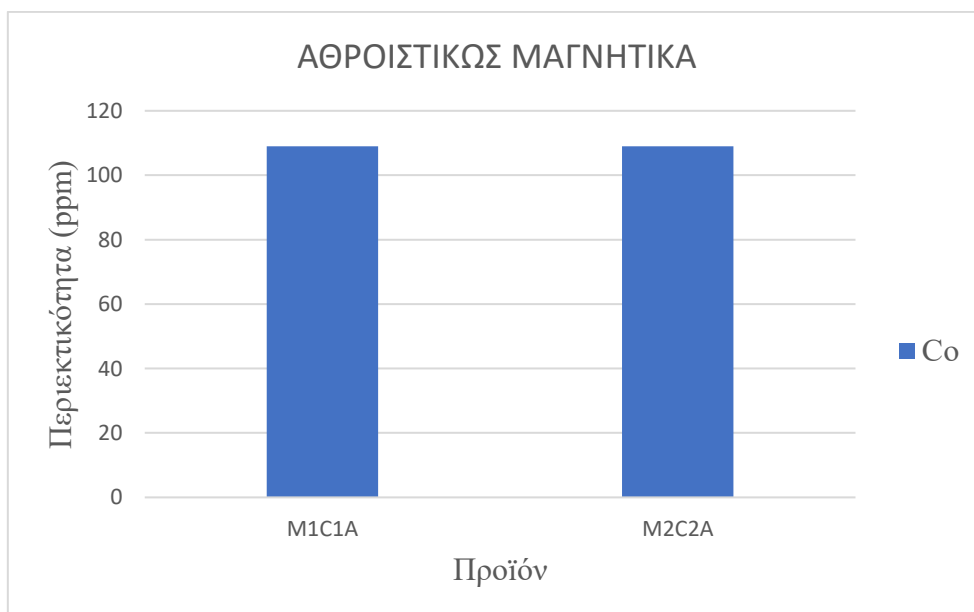
Σχήμα 57: Περιεκτικότητα των Ni, Ca, Ti στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C.

Στο παραπάνω σχήμα 57 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti και Ca στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C. Από τον πίνακα 37 συμπεραίνεται, ότι οι περιεκτικότητες % τους παραμένουν σχεδόν ίδιες από το αθροιστικώς μαγνητικό M1C1A στο M2C2A.



Σχήμα 58: Περιεκτικότητα των Cr, Al στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C.

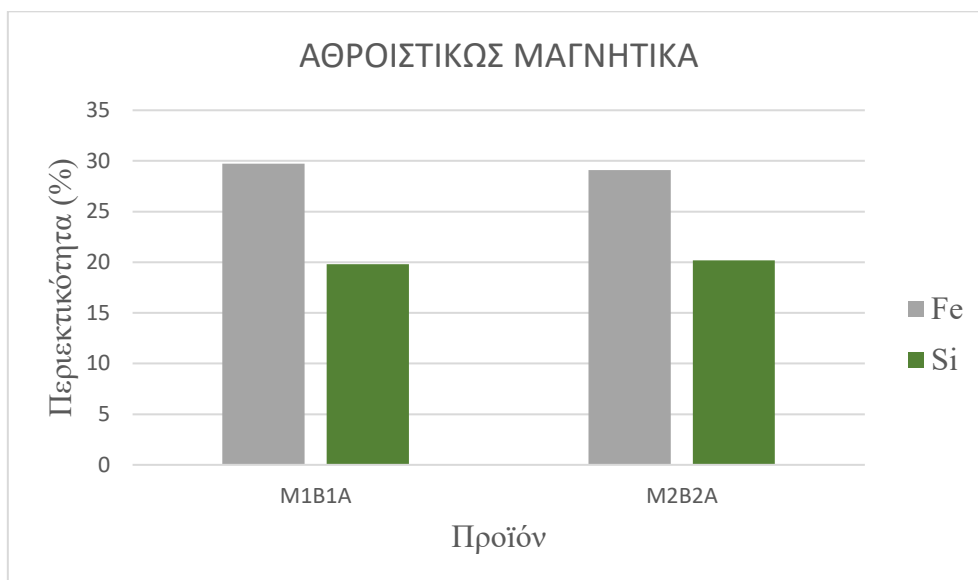
Οι περιεκτικότητες % των Cr, Al στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 58. Σύμφωνα με τον πίνακα 37, η περιεκτικότητα % του Cr μειώνεται ελαφρώς από 2.63 % σε 2.61 % από το αθροιστικώς μαγνητικό M1C1A στο M2C2A, ενώ αντιθέτως, η περιεκτικότητα % του Al αυξάνεται ελάχιστα από 2.81 % σε 2.83 %.



Σχήμα 59: Περιεκτικότητα του Co στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C.

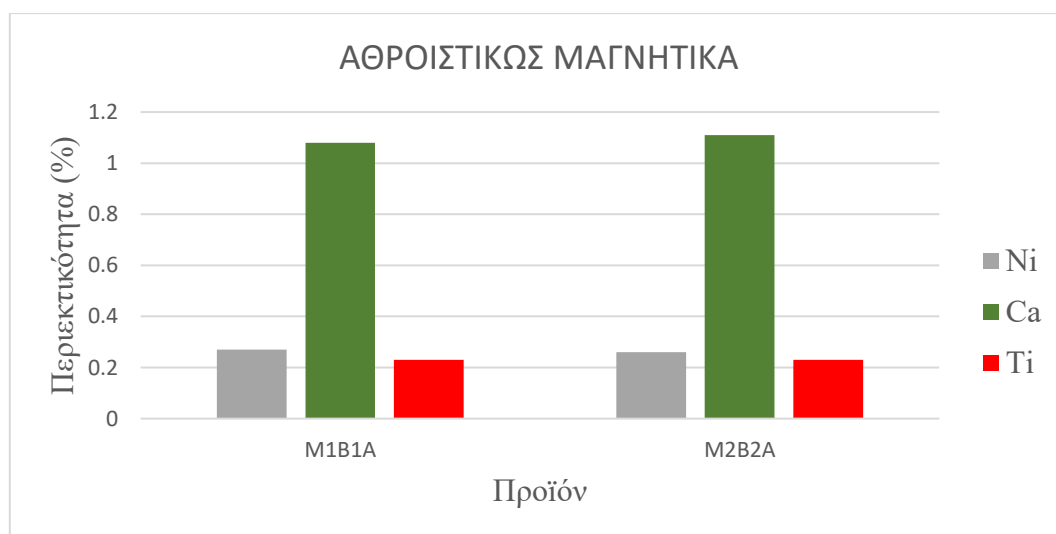
Στο παραπάνω σχήμα 59 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα % του Co στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10C. Από τον πίνακα 37 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Co είναι ίδια 0.0109 % (ή 109 ppm) και στο αθροιστικώς μαγνητικό M1C1A και στο M2C2A.

Όσον αφορά τα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B, από τον πίνακα 38 προέκυψαν τα σχήματα 60, 61, 62 και 63.



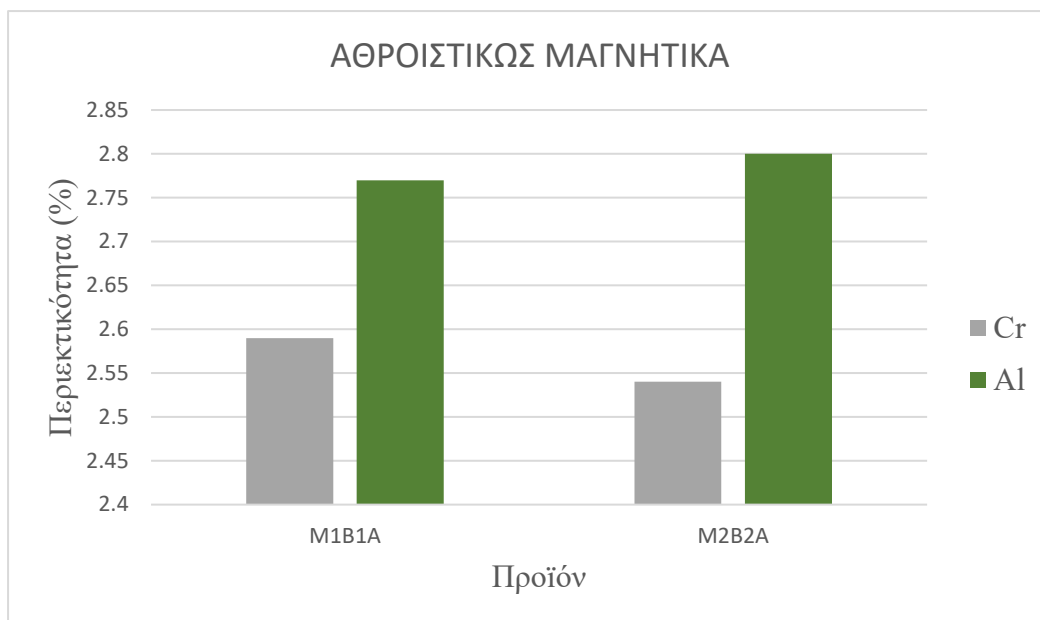
Σχήμα 60: Περιεκτικότητα των Fe, Si στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B.

Οι περιεκτικότητες % των Fe, Si στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 60. Από τον πίνακα 38 παρατηρείται, ότι η περιεκτικότητα % του Fe μειώνεται ελάχιστα από 29.73 % σε 29.10 % από το αθροιστικώς μαγνητικό M1B1A στο M2B2A, ενώ αντίθετα, η περιεκτικότητα του Si παραμένει σχεδόν ίδια.



Σχήμα 61: Περιεκτικότητα των Ni, Ca, Ti στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B.

Στο παραπάνω σχήμα 61 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti και Ca στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B. Από τον πίνακα 38 συμπεραίνεται, ότι οι περιεκτικότητες % τους παραμένουν σχεδόν ίδιες από το αθροιστικώς μαγνητικό M1B1A στο M2B2A.



Σχήμα 62: Περιεκτικότητα των Cr, Al στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B.

Οι περιεκτικότητες % των Cr, Al στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα 62. Σύμφωνα με τον πίνακα 38 φαίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Cr μειώνεται ελαφρώς από 2.59 % σε 2.54 % από το αθροιστικώς μαγνητικό M1B1A στο M2B2A, ενώ αντιθέτως, η περιεκτικότητα % του Al αυξάνεται ελάχιστα από 2.77 % σε 2.80 %.



Σχήμα 63: Περιεκτικότητα του Co στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B.

Στο παραπάνω σχήμα 63 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα % του Co στα αθροιστικώς μαγνητικά προϊόντα του δείγματος 10B. Από τον πίνακα 38 συμπεραίνεται, ότι η περιεκτικότητα % του Co είναι σχεδόν ίδια από το αθροιστικώς μαγνητικό M1B1A στο M2B2A.

Συμπερασματικά από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρείται ότι:

➤ **10C**

- Μονά περάσματα: Για ένταση ρεύματος 0.2 A, οι περιεκτικότητες % των Fe, Ni, Ti και Cr είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1C0.2A συγκριτικά με το μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A. Οι περιεκτικότητες % τους στο μαγνητικό προϊόν M1C0.2A, που είναι και οι μέγιστες, έχουν τιμές 31.70 %, 0.32 %, 0.26 % και 2.72 % αντίστοιχα. Επίσης, οι κατανομές % τους είναι 76.8 %, 82.2 %, 70.1 % και 73.3 %, αντίστοιχα. Αντιθέτως, οι περιεκτικότητες % των Si, Ca, Al και Co είναι μεγαλύτερες στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A σε σχέση με το μαγνητικό προϊόν M1C0.2A. Οι περιεκτικότητες % τους στο μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A, που είναι και οι μεγαλύτερες, έχουν τιμές 25.77 %, 0.80 %, 3.17 % και 0.0122 % (ή 122 ppm), αντίστοιχα. Ακόμα, οι κατανομές % τους είναι 38.7 %, 35.9 %, 34.8 % και 39.5 %, αντίστοιχα.
- Διαδοχικά περάσματα: Κατά την δοκιμή των διαδοχικών περασμάτων το δείγμα 10C (10 g στερεά, 1.5 g άνθρακα, 90 min / 1200 °C) οδηγήθηκε σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Ο πολφός της τροφοδοσίας του διαχωριστή είχε αναλογία μαζών στερεών / νερό = 30 / 170. Σύμφωνα με τη διαδικασία ο πολφός αρχικά περνάει σε χαμηλή ένταση (1 A) οπότε λαμβάνονται ένα μαγνητικό (πολύ μαγνητικό) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Έπειτα, το μη μαγνητικό προϊόν περνάει σε μεγαλύτερη ένταση (2 A) και χωρίζεται σε ένα νέο μαγνητικό (ενδιάμεσο) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Οι περιεκτικότητες % των Fe, Ni, Ti και Cr είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1C1A (πολύ μαγνητικό) με τιμές 29.65 %, 0.27 %, 0.27 % και 2.63 %, αντίστοιχα. Ακόμα, οι κατανομές % τους είναι 94.8 %, 95.8 %, 93.2 % και 93.9 %, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα % του Al είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M2C2A (ενδιάμεσο) με τιμή 3.23 % και κατανομή 4.3 %, ενώ οι περιεκτικότητες % των Si, Ca, Co είναι μεγαλύτερες στο μη μαγνητικό προϊόν MM2C2A με τιμές 27.86 %, 1.60 % και 0.0128 % (ή 128 ppm), αντίστοιχα. Οι κατανομές % τους είναι 6.1 %, 11.5 % και 5.3 %, αντίστοιχα.
- Αθροιστικώς μαγνητικά: Οι περιεκτικότητες % των Fe, Cr μειώνονται ελαφρώς από το αθροιστικώς μαγνητικό προϊόν M1C1A στο M2C2A με ελάχιστες τιμές 29.32 % και 2.61 % αντίστοιχα, ενώ η περιεκτικότητα % του Al αυξάνεται ελάχιστα με μέγιστη τιμή 2.83 %. Οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti, Si και Ca παραμένουν σχεδόν ίδιες από το αθροιστικώς μαγνητικό



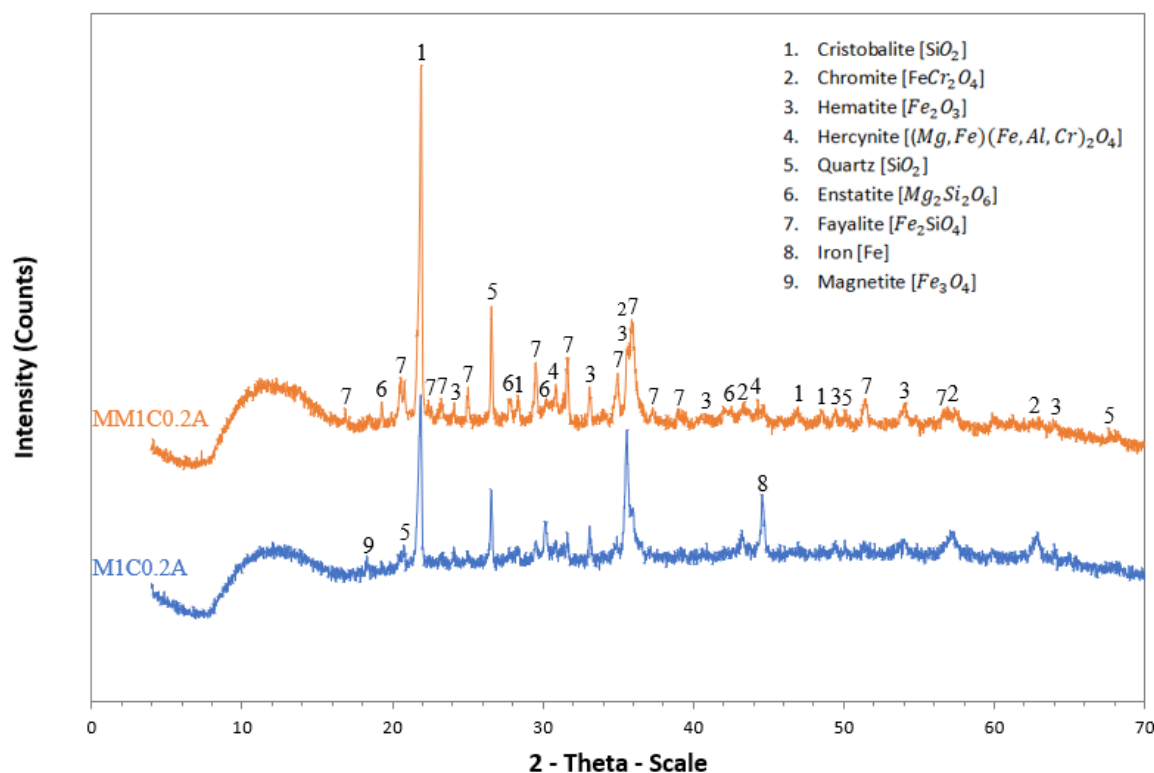
προϊόν M1C1A στο M2C2A, ενώ η περιεκτικότητα % του Co είναι ίδια με τιμή 0.0109 % (ή 109ppm).

➤ **10B**

- Μονά περάσματα: Για ένταση ρεύματος 0.2 A, οι περιεκτικότητες % των Fe, Ni, Ti, Cr και Co είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A συγκριτικά με το μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A. Οι περιεκτικότητες % τους στο μαγνητικό προϊόν M1B0.2A, που είναι και οι μεγαλύτερες, έχουν τιμές 31.68 %, 0.34 %, 0.24 %, 2.68 % και 0.0110 % (ή 110 ppm) αντίστοιχα. Ακόμα, οι κατανομές % τους είναι 74.9 %, 83.1 %, 69.3 %, 72.0 % και 65.7 % αντίστοιχα. Αντιθέτως, οι περιεκτικότητες % των Si, Ca και Al είναι μεγαλύτερες στο μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A σε σχέση με το μαγνητικό προϊόν M1B0.2A. Οι περιεκτικότητες % τους στο μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A, που είναι και οι μεγαλύτερες, έχουν τιμές 26.15 %, 1.18 % και 3.16 %, αντίστοιχα. Ακόμα, οι κατανομές % τους είναι 42.9 %, 36.3 % και 39.6 %, αντίστοιχα.
- Διαδοχικά περάσματα: Κατά την δοκιμή των διαδοχικών περασμάτων το δείγμα 10B (10 g στερεά, 1.5 g βιοεξανθράκωμα, 90 min / 1200 °C) οδηγήθηκε σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή. Ο πολφός της τροφοδοσίας του διαχωριστή είχε αναλογία μαζών στερεών / νερό = 30 / 170. Σύμφωνα με τη διαδικασία ο πολφός αρχικά περνάει σε χαμηλή ένταση (1 A) οπότε λαμβάνονται ένα μαγνητικό (πολύ μαγνητικό) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Έπειτα, το μη μαγνητικό προϊόν περνάει σε μεγαλύτερη ένταση (2 A) και χωρίζεται σε ένα νέο μαγνητικό (ενδιάμεσο) και ένα μη μαγνητικό προϊόν. Οι περιεκτικότητες % των Fe, Ni, Ti και Cr είναι μεγαλύτερες στο μαγνητικό προϊόν M1B1A (πολύ μαγνητικό) με τιμές 29.73 %, 0.27 %, 0.23 % και 2.59 %, αντίστοιχα. Επίσης, οι κατανομές % τους είναι 89.7 %, 91.2 %, 85.9 % και 88.6 %, αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα % του Al είναι μεγαλύτερη στο μαγνητικό προϊόν M2B2A (ενδιάμεσο) με τιμή 3.11 % και κατανομή 7.8 %, ενώ οι περιεκτικότητες % των Si, Ca, Co είναι μεγαλύτερες στο μη μαγνητικό προϊόν MM2B2A με τιμές 28.26 %, 2.05 % και 0.0117 % (ή 117 ppm), αντίστοιχα. Οι κατανομές % τους είναι 13.2 %, 16.8 % και 11.3 %, αντίστοιχα.
- Αθροιστικώς μαγνητικά: Οι περιεκτικότητες % των Fe, Cr μειώνονται ελάχιστα από το αθροιστικώς μαγνητικό προϊόν M1B1A στο M2B2A με ελάχιστες τιμές 29.10 % και 2.54 %, αντίστοιχα, ενώ η περιεκτικότητα % του Al αυξάνεται ελαφρώς από 2.77 % σε 2.80 %. Επίσης, οι περιεκτικότητες % των Ni, Ti, Si, Ca και Co παραμένουν σχεδόν ίδιες από το αθροιστικώς μαγνητικό προϊόν M1B1A στο M2B2A.

### 7.5.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης των προϊόντων.

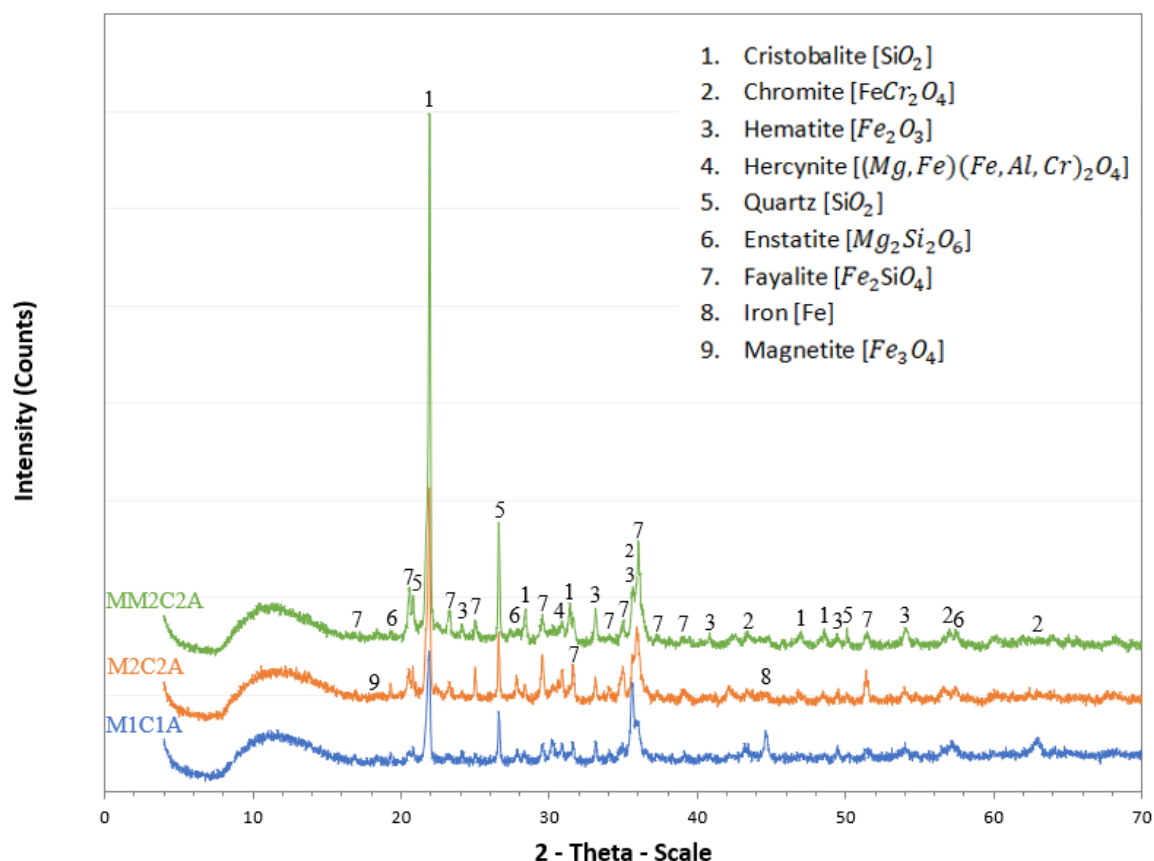
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του μαγνητικού προϊόντος M1C0.2A και μη μαγνητικού MM1C0.2A για την ανάμειξη 30 g του 10C – 170 g νερού με ένταση ρεύματος 0.2 A, παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (σχήμα 64).



Σχήμα 64: Ακτινοδιάγραμμα των ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων M1C0.2A και MM1C0.2A του δείγματος 10C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ]. Οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο ενστατίτης [ $Mg_2Si_2O_6$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $Fe_3O_4$ ] και ο σπινέλιος [ $(Mg, Fe)(Fe, Al, Cr)_2O_4$ ]. Πιο αναλυτικά, το μαγνητικό προϊόν M1C0.2A έχει περισσότερο χρωμίτη και αιματίτη, ενώ το μη μαγνητικό προϊόν MM1C0.2A έχει περισσότερο χριστοβαλίτη, ενστατίτη, φαυαλίτη και σπινέλιο. Επίσης, και τα δύο προϊόντα έχουν ίδια ποσότητα χαλαζία.

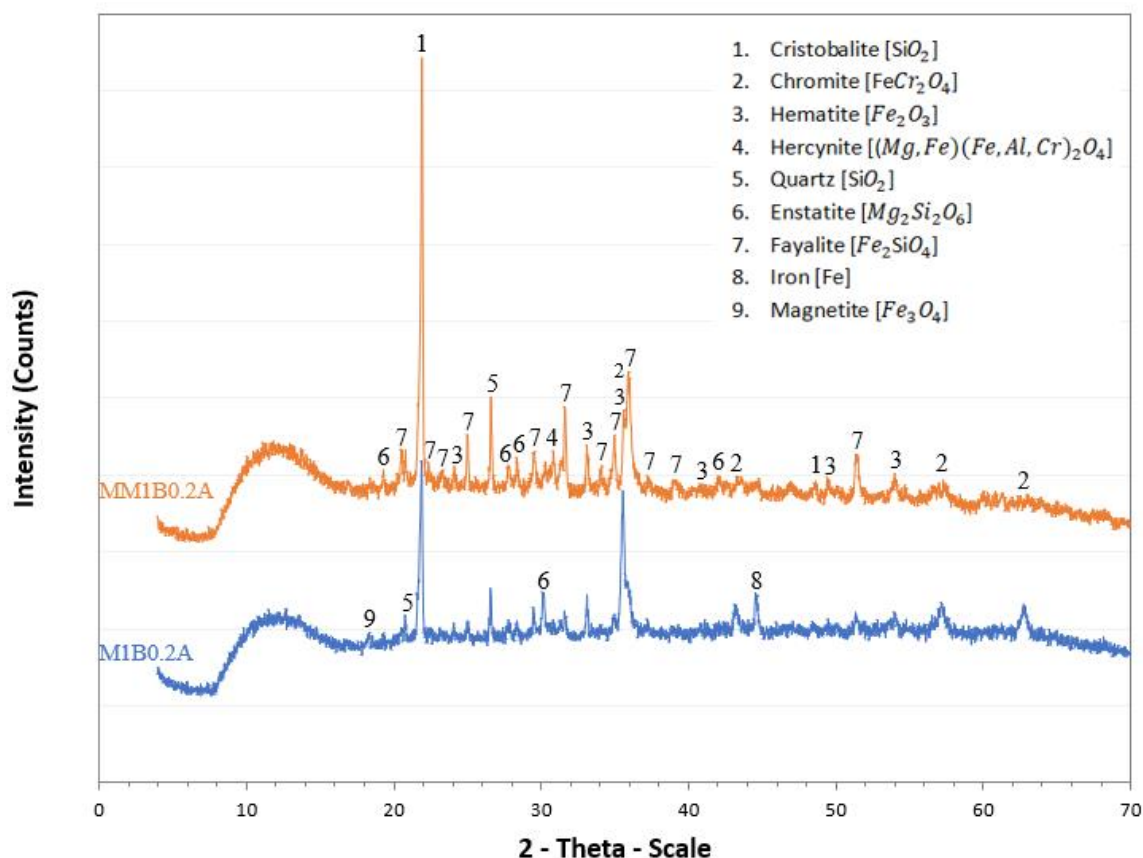
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των μαγνητικών προϊόντων M1C1A, M2C2A και μη μαγνητικού MM2C2A για την ανάμειξη 30 g του 10C – 170 g νερού με εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 65).



Σχήμα 65: Ακτινοδιάγραμμα των ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων M1C1A, M2C2A και MM2C2A του δείγματος 10C.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ], ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ] και ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ]. Οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο σίδηρος [ $\text{Fe}$ ], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] και ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ]. Αναλυτικότερα, το μαγνητικό προϊόν M1C1A έχει περισσότερο χρωμίτη, αιματίτη, σίδηρο και μαγνητίτη ενώ το μαγνητικό προϊόν M2C2A έχει περισσότερο ενστατίτη, φαυαλίτη και σπινέλιο. Επίσης, οι μεγαλύτερες ποσότητες χαλαζία και χριστοβαλίτη παρατηρούνται στο μη μαγνητικό προϊόν MM2C2A.

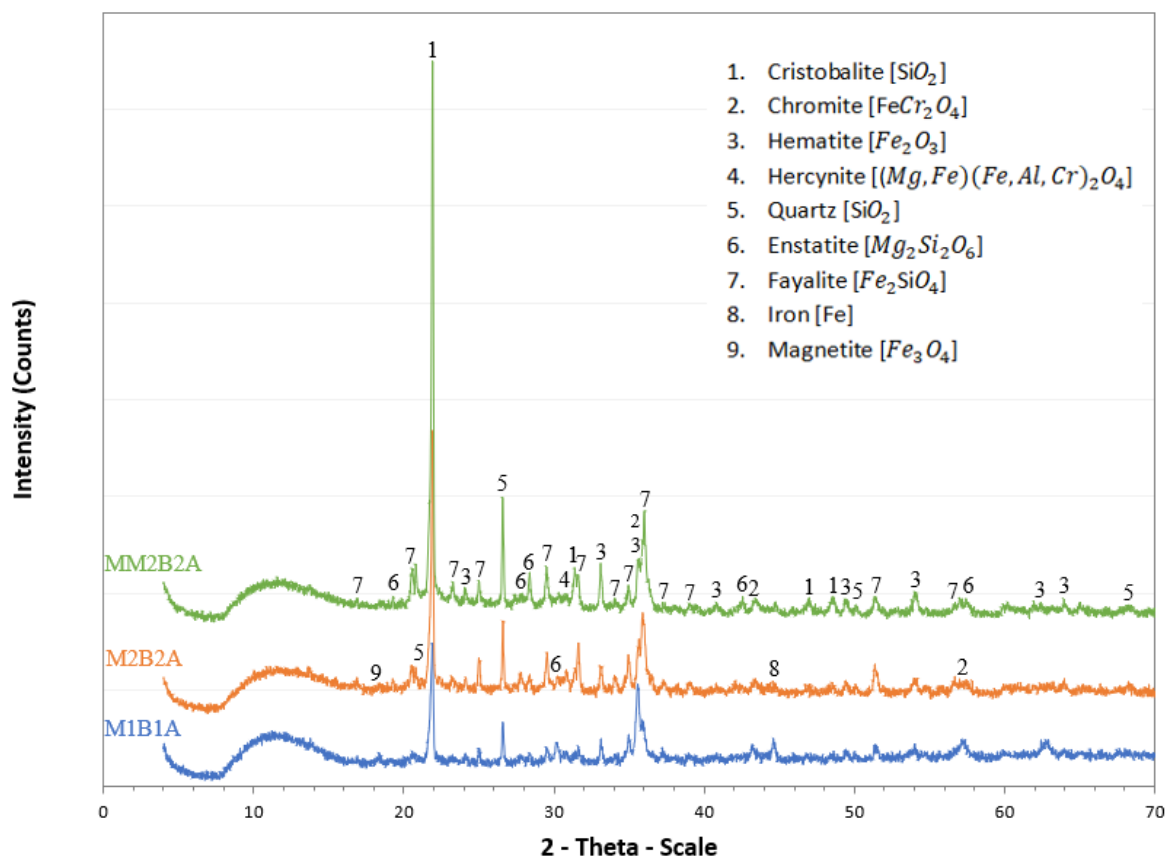
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD του μαγνητικού προϊόντος M1B0.2A και μη μαγνητικού MM1B0.2A για την ανάμειξη 30 g του 10B – 170 g νερού με ένταση ρεύματος 0.2 A, παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (σχήμα 66).



Σχήμα 66: Ακτινοδιάγραμμα των ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων M1B0.2A και MM1B0.2A του δείγματος 10B.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χρωμίτης  $[\text{FeCr}_2\text{O}_4]$ , ο χριστοβαλίτης  $[\text{SiO}_2]$  και ο φαυαλίτης  $[\text{Fe}_2\text{SiO}_4]$ . Οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο ενστατίτης  $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ , ο σίδηρος  $[\text{Fe}]$ , ο μαγνητίτης  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ , ο σπινέλιος  $[(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4]$ , ο αιματίτης  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$  και ο χαλαζίας  $[\text{SiO}_2]$ . Πιο αναλυτικά, το μη μαγνητικό προϊόν MM1B0.2A έχει περισσότερο χρωμίτη, χριστοβαλίτη, ενστατίτη, φαυαλίτη και σπινέλιο, ενώ το μαγνητικό προϊόν M1B0.2A έχει περισσότερο αιματίτη. Επίσης, και τα δύο προϊόντα έχουν ίδια ποσότητα χαλαζία.

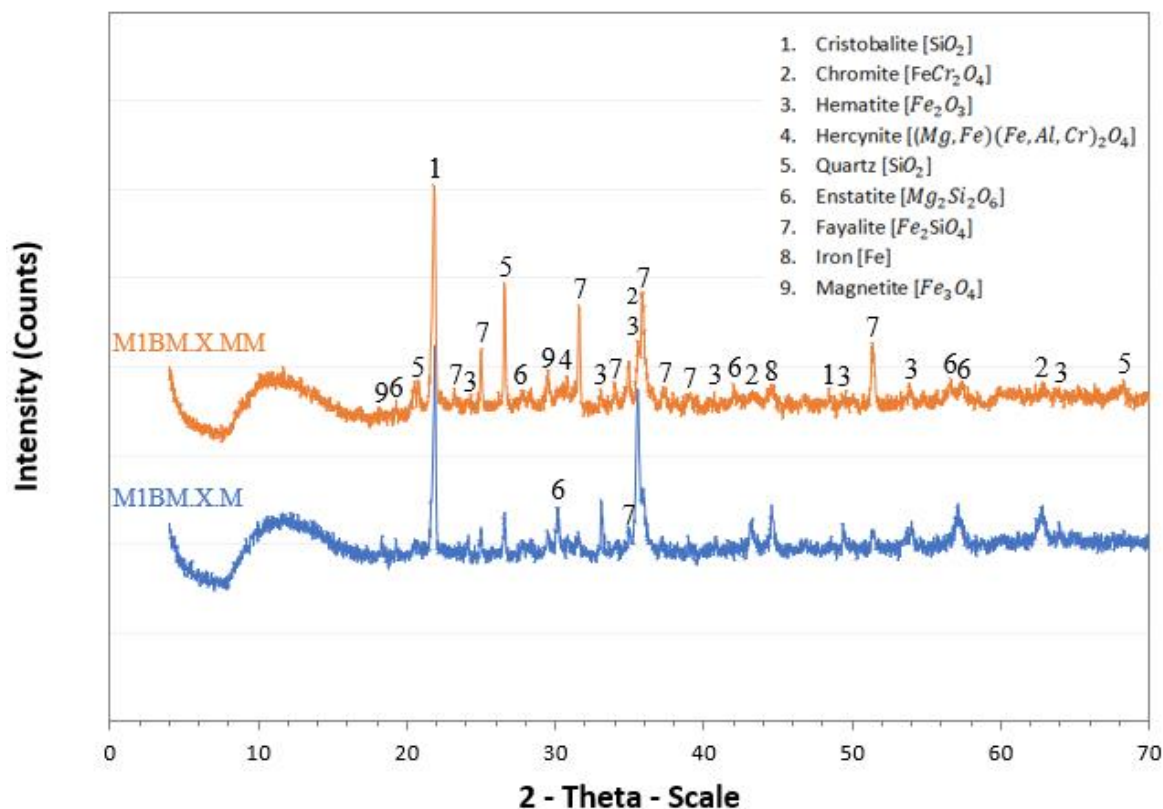
Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των μαγνητικών προϊόντων M1B1A, M2B2A και μη μαγνητικού MM2B2A για την ανάμειξη 30 g 10B – 170 g νερού με εντάσεις ρεύματος 1 A και 2 A, παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 67).



Σχήμα 67: Ακτινοδιάγραμμα των ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων M1B1A, M2B2A και MM2B2A του δείγματος 10B.

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες εμφανίζονται στο παραπάνω σχήμα 67 είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ]. Οι δευτερεύουσες ορυκτολογικές φάσεις είναι ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο σίδηρος [Fe], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] και ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ]. Αναλυτικότερα, το μαγνητικό προϊόν M1B1A έχει περισσότερο χρωμίτη, αιματίτη, σίδηρο και μαγνητίτη, ενώ το μαγνητικό προϊόν M2B2A έχει περισσότερο ενστατίτη, φαυαλίτη και σπινέλιο. Επίσης, το μη μαγνητικό προϊόν MM2B2A έχει περισσότερο χριστοβαλίτη και χαλαζία.

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD των προϊόντων M1BM.X.M (μαγνητικό προϊόν που προήλθε από το προϊόν M1B1A) και M1B.M.X.MM (μη μαγνητικό προϊόν που προήλθε από το προϊόν M1B1A) παρουσιάζονται στο παρακάτω ακτινοδιάγραμμα (Σχήμα 68).



Σχήμα 68: Ακτινοδιάγραμμα των ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων M1BM.X.M και M1BM.X.MM του δείγματος 10B.

Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις οι οποίες εμφανίζονται στο παραπάνω σχήμα είναι ο χαλαζίας [ $\text{SiO}_2$ ], ο χρωμίτης [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $\text{SiO}_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ]. Ο ενστατίτης [ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ], ο σίδηρος [ $\text{Fe}$ ], ο μαγνητίτης [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ], ο αιματίτης [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] και ο σπινέλιος [ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ ] είναι σε μικρότερες ποσότητες. Πιο αναλυτικά, το M1BM.X.M έχει περισσότερο χρωμίτη, ενστατίτη, αιματίτη, σίδηρο και μαγνητίτη, ενώ το M1B.M.X.MM έχει μεγαλύτερες ποσότητες χριστοβαλίτη, φαυαλίτη, σπινέλιου και χαλαζία.

## Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η δυνατότητα εμπλουτισμού υπολειμμάτων εκχύλισης λατερίτη μέσω αναγωγικής φρύξης, ακολουθούμενη από υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Κατά τη διαδικασία της αναγωγικής φρύξης, ως αναγωγικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν ο άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα. Ο στόχος της εργασίας ήταν η αναγωγή των χρήσιμων μετάλλων (Fe, Co, Ni), τα οποία βρίσκονται σε μορφή οξειδίων, σε μέταλλα και στη συνέχεια να πραγματοποιηθεί η ανάκτηση τους και ο διαχωρισμός τους από τα στείρα (π.χ. πυριτικά ορυκτά) μέσω του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού. Πιο αναλυτικά, μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας φρύξης, χρόνου παραμονής και ποσότητας αναγωγικού μέσου (άνθρακα ή βιοεξανθράκωμα) με στόχο να βρεθεί η πιο αποτελεσματική αναλογία για την ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων.

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται παρακάτω.

- Η χημική ανάλυση (XRF) του αρχικού υπολείμματος εκχύλισης λατερίτη έδειξε ότι η περιεκτικότητα του σε σίδηρο είναι 23.14 %, ενώ η περιεκτικότητα του σε πυρίτιο είναι 16.02 %. Ακόμα, οι περιεκτικότητες του νικελίου και του κοβαλτίου είναι 0.26 % και 0.0108 (ή 108 ppm), αντίστοιχα. Η ορυκτολογική του ανάλυση (XRD) έδειξε ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο αιματίτης [ $Fe_2O_3$ ] και ο γκαιτίτης [ $FeO(OH)$ ], με βασικό φορέα του νικελίου, το βιλλεμζεϊτη [ $(Ni, Mg)_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ].
- Οι βέλτιστες συνθήκες για τη πραγματοποίηση αναγωγικής φρύξης είναι οι εξής: Θερμοκρασία φρύξης 1200 °C, χρόνος παραμονής 90 min, ποσότητα αναγωγικού μέσου (άνθρακα ή βιοεξανθράκωμα) 1.5 g.
- Οι χημικές αναλύσεις (XRF) των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού, με χρήση του άνθρακα ως αναγωγικό μέσο, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες του σιδήρου και του νικελίου αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν, ενώ οι περιεκτικότητες του κοβαλτίου και του πυριτίου αυξήθηκαν στο μη μαγνητικό προϊόν (μονά περάσματα έντασης 0.2 A και διαδοχικά περάσματα έντασης 1 A – 2 A). Για ένταση ρεύματος 0.2 A (μονά περάσματα), ο σίδηρος αυξήθηκε από 28.86 % σε 31.70 % με ανάκτηση 76.8 % και το νικέλιο αυξήθηκε από 0.27 % σε 0.32 % με ανάκτηση 82.2 %, ενώ για εντάσεις ρεύματος 1 A – 2 A (διαδοχικά περάσματα), ο σίδηρος αυξήθηκε από 28.68 % σε 29.65 % με ανάκτηση 94.8 % και το νικέλιο αυξήθηκε από 0.26 % σε 0.27 % με ανάκτηση 95.8 %.
- Οι χημικές αναλύσεις (XRF) των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού, με το βιοεξανθράκωμα ως αναγωγικό μέσο, έδειξαν ότι οι περιεκτικότητες του σιδήρου και του νικελίου αυξήθηκαν στο μαγνητικό προϊόν, ενώ η περιεκτικότητα του πυριτίου αυξήθηκε στο μη μαγνητικό προϊόν (μονά περάσματα έντασης 0.2 A και διαδοχικά περάσματα έντασης 1 A – 2 A). Για ένταση ρεύματος 0.2 A, η περιεκτικότητα του κοβαλτίου αυξήθηκε στο μαγνητικό προϊόν, ενώ για εντάσεις ρευμάτων 1 A – 2 A, η

περιεκτικότητα του αυξήθηκε στο μη μαγνητικό προϊόν. Για ένταση ρεύματος 0.2 A (μονά περάσματα), ο σίδηρος αυξήθηκε από 27.61 % σε 31,68 % με ανάκτηση 74.9 % και το νικέλιο αυξήθηκε από 0.27 % σε 0.34 % με ανάκτηση 83.1 %, ενώ για εντάσεις ρεύματος 1 A – 2 A (διαδοχικά περάσματα), ο σίδηρος αυξήθηκε από 27.55 % σε 29.73 % με ανάκτηση 89.7 % και το νικέλιο αυξήθηκε από 0.25 % σε 0.27 % με ανάκτηση 91.2 %.

- Οι ορυκτολογικές αναλύσεις (XRD) των προϊόντων του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού και με τα δύο αναγωγικά μέσα (άνθρακας, βιοεξανθράκωμα) έδειξαν ότι οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται είναι ο χαλαζίας [ $SiO_2$ ], ο χρωμίτης [ $FeCr_2O_4$ ], ο χριστοβαλίτης [ $SiO_2$ ] και ο φαυαλίτης [ $Fe_2SiO_4$ ]. Επίσης, στα μονά περάσματα έντασης 0.2 A και με τα δύο αναγωγικά μέσα, παρατηρήθηκε ότι στα μαγνητικά προϊόντα (M1C0.2A, M1B0.2A) οι ποσότητες αιματίτη και χρωμίτη ήταν μεγαλύτερες, ενώ στα μη μαγνητικά προϊόντα (MM1C0.2A, MM1B0.2A) μεγαλύτερες ήταν οι ποσότητες χριστοβαλίτη, ενστατίτη, φαυαλίτη και σπινέλιου. Επίσης, μεταλλικός σίδηρος υπήρξε μόνο στα μαγνητικά προϊόντα (M1C0.2A, M1B0.2A). Ακόμα, στα διαδοχικά περάσματα έντασης 1 A – 2 A και με τα δύο αναγωγικά μέσα, παρατηρήθηκε ότι στα πολύ μαγνητικά προϊόντα (M1C1A, M1B1A) μεγαλύτερες ήταν οι ποσότητες χρωμίτη, αιματίτη, σιδήρου και μαγνητίτη, ενώ στα ενδιάμεσα μαγνητικά (M2C2A, M2B2A) υπήρχαν μεγαλύτερες ποσότητες ενστατίτη, σπινέλιου και φαυαλίτη. Τέλος, στα μη μαγνητικά προϊόντα (MM2C2A, MM2B2A) οι ποσότητες χριστοβαλίτη και χαλαζία ήταν μέγιστες.



## Βιβλιογραφία

### Ελληνική βιβλιογραφία

- Αγατζίνη – Λεονάρδου Σ. 2017. Εισαγωγικές σημειώσεις Υδρομεταλλουργίας, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Αλεβίζος Γ. 1997. Ορυκτολογία, γεωχημεία και γένεση ιζηματογενών νικελιούχων σιδηρομεταλλευμάτων Λοκρίδας (Κεντρική Ελλάδα). Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, σελ.245.
- Αποστολίκας Α. 2009. Κοιτασματολογία Νικελίου. Εκδόσεις Εφυρά.
- Ζευγώλης Ε.Ν. 2000. Εξαγωγική Μεταλλουργία του Νικελίου. Μέρος Πρώτο. Πυρομεταλλουργικές Μέθοδοι, Σημειώσεις μαθήματος Μεταλλουργίας Σιδήρου, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Κομνίτσας Κ. 2010. Μεταλλουργικές Διεργασίες, Σημειώσεις μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Κωστάκης Γ. 1988. Φυσικές Ιδιότητες των Ορυκτών, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ.33.
- Μαλαματένια Γ. 2016. Ορυκτολογική, χημική ορυκτοχημική μελέτη των υπερβασικών πετρωμάτων της περιοχής Σκούμτσας Γρεβενών και η καταλληλότητα τους στη παραγωγή μπουφρίτη, Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, σελ.24.
- Μπόσκος Ε. 2007. Τα Fe – Ni-ούχα λατεριτικά μεταλλεύματα της Ελλάδας, Συμβολή της Ορυκτολογίας – Πετρολογίας στην αξιοποίηση τους, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Παπαϊωάννου Δ. 2015. Αναγωγική φρύξη λατεριτικών μεταλλευμάτων με στερεά καύσιμα, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, σελ.24.
- Πετράκης Ε. 2004. Σχέση ενέργειας και μεγέθους κόκκων κατά τη λειοτρίβιση ψαθυρών υλικών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ.16, 26.
- Σκαρτάδος Κ. 2000. Μελέτη της αναγωγικής φρύξης σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων και της επίδρασης της στη τήξη για τη παραγωγή σιδηρονικελίου, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, σελ.18, 21-22.
- Σταμπολιάδης Η. 2008. Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ.1-2, 83-241.
- Σταμπολιάδης Η. 2008. Μηχανική των τεμαχιδίων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, σελ. 88-98, 109-110.
- Τζουβελάκης Κ.Ε. 1981. Κατεργασία των νικελιούχων λατεριτών και η θέση του νικελίου στη παγκόσμια αγορά, Τεχνικά Χρονικά, Τεύχος Ιανουαρίου – Φεβρουαρίου, σελ.171-185.
- Τριανταφυλλίδης Σ. 2015. Κοιτασματολογία, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, Σημειώσεις μαθήματος, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ, Αθήνα.
- Φραγκίσκος Α.Ζ. 1995. Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων και βιομηχανικών ορυκτών, ΕΜΠ, Αθήνα, σελ.248-269.

- Χρηστίδης Γ. 2002. Κοιτασματολογία Ι, Γενικές αρχές – Μεταλλικά ορυκτά, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Χρηστίδης Γ. 2009. Κοιτασματολογία ΙΙ, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

#### Ξένη βιβλιογραφία

- Agatzini – Leonardou, S., Zafiratos, I.G., Spathis, D., 2004. Beneficiation of a Greek serpentinitic nickeliferous ore. Part I. Mineral processing. Hydrometallurgy 74, p.259-265.
- 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.
- Augustithis, S., Non-eutectic, graphic, micrographie and graphic-like “myrmekitie” structures and textures. Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 1962. 8(6): p.491-498.
- Borra CR, Blanpain B, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. J Sustain Metall. 2016, 2(4): p.365-386. doi:10.1007/s40831-016-0068-2.
- Brand, N., C.R.M. Butt, and E. M., Nickel laterites: classification and features. AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics, 1998. 17: p.81-88.
- Burgo, J.A., 1999. The manufacture of pig iron in the blast furnace. Making, Shap Treat Steel, 11<sup>th</sup> Ed Ironmak, p.699-739.
- J. M. A. Geldenhuis: *Miner. Eng.*, **15** (2002), 95.
- Kallithrakas-Kontos N, Bouladaki P, Foteinis S, A dataset of 112 ligands for the preconcentration of mercury, uranium, lanthanum and other pollutants and heavy metals in water, 2020, Data in brief 29, p.12.
- Komnitsas K, Petrakis E, Pantelaki O, Kritikaki A, Column Leaching of Greek Low-Grade Limonitic Laterites, Technical University of Crete, Chania, 2018, p.1-5.
- Kyoung-oh Jang, Venkata R.M. Nunna, Sarath Hapugoda, Anh V. Nguyen, Warren J. Bruckard, 2014. Chemical and mineral transformation of low grade goethite ore by dihydroxylation, reduction roasting and magnetic separation. Minerals Engineering 60, p.14-22.
- Lei M, Baozhong M, Yongqiang C, Wei L, Bao L, Dongya Lv, WenJuan Z, Chengyan W. Effective Separation and Beneficiation of Iron and Chromium from Laterite Sulfuric Acid Leach Residue, 2020.
- Luo S, Yi C, Zhou Y. Direct reduction of mixed biomass -  $Fe_2O_3$  briquettes using biomass – generated syngas. 2011, p. 3332 – 3336.
- M. A. Youssef and M. B. Morsi: *Can. Metall. Q.*, **37** (1998), 419.
- Napier – Munn T. J., Morrell S., Morrison R. D., Kojovic T. (1996). Mineral Comminution Circuits. Their Operation and Optimization, JKMR, Queensland, Australia.

- O'Connor, F., Cheung, W.H., Valix, M., 2006. Reduction roasting of limonite ores: effect of dehydroxylation. *Int. J. Miner. Process.* 80 (2-4), 88-99.
- Petrus H.T.B.M, Putera A.D.P, Sugiarto E, Perdana I, Warmada I.W, Nurjaman F, Astuti W, Mursito A.T, Kinetics on roasting reduction of limonitic laterite ore using coconut-charcoal and anthracite reductants, 2019, *Minerals Engineering* 132, p. 126-133.
- Purwanto H, Jeyadevan B, Takahashi R, Yagi J. Recovery of Magnetite from Leached Laterite-residue by Magnetic Separation, Japan, 2003, 12: p. 1919-1926.
- Senftle, F.E., Thorpe, A.N., Davis, D., Glasgow, V., Akers, D., 1994. Determination of magnetite in dense-medium coal cleaning plants by the use of a Davis tube. *Coal Prep.* 14 (3-4), 185-197.
- Swamy, Y.V., Kar, B.B., Mohanty, J.K., 2003. Physico-chemical characterization and sulphatization roasting of low-grade nickeliferous laterites. *Hydrometallurgy* 69 (1-3), 89-98.
- Utigard T, Bergman R.A, Gaseous Reduction of Laterite Ores, 1992, *Metallurgical Transactions* 23B, p. 271-275.
- Yunus N.A, Ani M.H, Salleh H.M, Abd Rashid R.Z, Akiyama T, Purwanto H. Reduction of Iron Ore/Empty Fruit Bunch Char Briquette Composite, 2013, *ISIJ International*, Volume 53, No.10, p.1749-1755.
- Zhang K, Ge Y, Guo W, Li N, Wang Z, Luo H, Hu Q, Li B, Wu W, Shang S. Phase transition and magnetic properties of low-grade limonite during reductive roasting, 2019, *Vacuum* 167, p. 163-174.
- Zhou W, Wei Y, Li B, Wang H, Ma B, Wang C. Chloridization and Reduction Roasting of High-Magnesium Low-Nickel Oxide Ore Followed by Magnetic Separation to Enrich Ferronickel Concentrate, 2015, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, Volume 47B, p. 145-153.
- Zhu, D.Q., Cui, Y., Vining, K., Hapugoda, S., Douglas, J., Pan, J., Zheng, G.L., 2012. Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation. *Int. J. Miner. Process.* 106-109, 1-7.

#### Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

- LME – London Metal Exchange  
(<https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Nickel#Price+graphs>)  
(Τελευταία προβολή 16/12/2022)
- Nabertherm  
(<https://nabertherm.com/en/products/laboratory>)  
(Τελευταία προβολή 23/02/2023)
- Nickel Institute  
(<https://nickelinstitute.org/about-nickel/history-of-nickel/>)  
(<https://nickelinstitute.org/about-nickel/#04-first-use-nickel>)  
(Τελευταία προβολή 20/12/2022)
- Orykta

<https://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/metallourgikes-diergasies/83-metallourgia-metallourgikes-diergasies>)

(Τελευταία προβολή 11/01/2023)

- Royal Society of Chemistry

<https://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>)

(Τελευταία προβολή 13/12/2022)

- Spectro Ametek

<https://www.spectro.com/products/xrf-spectrometer/xepos-xrf-spectrometer>)

(Τελευταία προβολή 14/02/2023)

- U.S Geological Survey

<https://www.usgs.gov/>)

(Τελευταία προβολή 14/12/2022)

- Ε.Α.Γ.Μ.Ε – Ελληνική Αρχή Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών

<https://www.eagme.gr/about/organismos>)

(Τελευταία προβολή 20/12/2022)

- Γ.Μ.Λ.Ε ΛΑΡΚΟ

<http://www.larco.gr/el.nickel.php>)

(Τελευταία προβολή 20/12/2022)

- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων

<https://www.sme.gr/>)

(Τελευταία προβολή 20/12/2022)