

ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΤΗΣ ΑΚΑΔΗΜΙΑΣ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 16^{ΗΣ} ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1989

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΣΟΛΩΝΟΣ ΚΥΔΩΝΙΑΤΟΥ

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΑ.— **Νέα μέθοδος έξαγωγῆς καθαροῦ νικελίου ἀπὸ πτωχούς λατερίτες, ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκᾶ Μουσούλου***.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι λατερίτες ἀποτελοῦν μιὰ ἀπὸ τὶς ἀξιολογότερες μεταλλοφορίες τοῦ Ἑλληνικοῦ χώρου. Πολυάριθμα κοιτάσματα τούτων ἀπαντοῦν ἐπὶ ἐκτεταμένης παλαιογεωγραφικῆς ἐπιφανείας τοῦ κατωτέρου κρητιδικοῦ στήν κεντρικὴ Ἑλλάδα. Τὰ ἀποθέματά των ὑπολογίζονται σὲ ἔκατοντάδες ἔκατονμύρια τόννους. Πρόκειται περὶ μεταλλευμάτων πολυπλόκου συστάσεως. Ἀποτελοῦνται βασικὰ ἀπὸ διάφορα ὅξειδια, μεταξὺ τῶν ὁποίων περιλαμβάνονται τὰ τοῦ Fe, Cr, Ni, CO. Οἱ Ἑλληνικοὶ λατερίτες περιέχουν συνήθως περὶ τὸ 30% Fe, 2% Cr, 1% Ni καὶ ἐλάχιστο CO.

’Ανάλογα μεταλλεύματα ὑπάρχουν σὲ τεράστιες ποσότητες σὲ πολλὲς τροπικὲς κυρίως χῶρες καὶ μάλιστα ὑπὸ συνθῆκες εὐκόλου ἐκμεταλλεύσεως γιατὶ βρίσκονται, κατὰ κανόνα, πλησίον τῆς ἐπιφανείας. Τὰ μεταλλεύματα αὗτὰ θεωρήθησαν πάντοτε ὅτι θὰ μποροῦσαν νὰ ἀποτελέσουν ἀξιόλογο πηγὴ νικελίου. Ἡ ἀξιοποίησή των προσέκρουσε ὅμως σὲ δυσχερὴ μεταλλουργικὰ προβλήματα ποὺ ὀφείλονται στὴ φύση τοῦ μεταλλεύματος καὶ τὴν πολύπλοκη χημικὴ σύστασή του. Καὶ παρὰ τὶς ἐπίπονες καὶ δαπανηρὲς προσπάθειες ποὺ ἀπὸ πολλὰ ἔτη καταβάλλονται διεθνῶς, δὲν μποροῦμε νὰ ποῦμε ὅτι ὑπάρχει σήμερα κατάλληλη μεταλλουργικὴ μεθοδολογία ποὺ νὰ ἐπιτρέπει ἀσφαλὴ οἰκονομικὴ ἀνάκτηση τοῦ νικελίου ἀπὸ λατερίτες μὲ περιεκτικότητα, ἡ ὁποία δὲν ὑπερβαίνει τὸ 1%.

’Εδῶ θὰ πρέπει νὰ ἀναφερθεῖ ὅτι στὴν παραπάνω προσπάθεια ἡ Ἑλλὰς ὑπῆρξε πρωτοπόρος. Περὶ τὸ τέλος τῆς 10ετίας τοῦ ’50 προτάθηκε ἡ Μέθοδος L.M. γιὰ τὴν

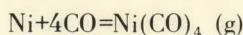
* L. MOUSSOULOS. New process of Ni extraction from poor nickeliferous laterites.

άξιοποίηση του έλληνικού λατερίτη. Κατά τις άρχες της 10ετίας του '60 άποφασίσθηκε ή βιομηχανική έφαρμογή της κατόπιν έκτεταμένων έλέγχων και δοκιμών που έγινοντο μὲ παρακολούθηση όμαδος μεταλλουργῶν του Οίκου Krupp. Αποτέλεσμα ύπηρξε ή ανέγερση του Μεταλλουργικοῦ Συγκροτήματος τῆς Λαρύμνης που ἔκτοτε λειτουργεῖ καὶ κατεργάζεται τοὺς λατερίτες τῆς περιοχῆς. Στὸ σημεῖο αὐτὸ δέξιει νὰ σημειωθεῖ ὅτι ή μέθοδος L.M. καλύφθηκε μὲ διπλώματα εὑρεσιτεχνίας σὲ ὅλες τῆς βιομηχανικὲς χῶρες. Τὸ 1967 παρουσιάσθηκε στὸ Διεθνὲς Μεταλλουργικὸ Συνέδριο του Λονδίνου: Advances in Extractive Metallurgy καὶ κίνησης τὸ διεθνὲς ἐνδιαφέρον. Στὴ συνέχεια δημοσιεύθηκε, σχολιάσθηκε καὶ χαρακτηρίσθηκε ὡς ή ὑπερέχουσα μεθοδολογία κατεργασίας λατεριτῶν σὲ εἰδικὸ βιβλίο ποὺ ἐκδόθηκε στὴν Ἰαπωνία τὸ 1975, ὅπου περιγράφονται τὰ κοιτάσματα λατεριτῶν τῶν Φιλιππινῶν, γιὰ τὰ ὅποια ἔδειχνε ἔντονο ἐνδιαφέρον ή Ἰαπωνικὴ Βιομηχανία καὶ ἔξετάζονται συγκριτικῶς ὅλες οἱ γνωστὲς τότε σχετικὲς μέθοδοι μεταλλουργικῆς κατεργασίας.

Ἡ μέθοδος L.M. εἶναι βασικὰ μιὰ ἡλεκτρομεταλλουργικὴ μέθοδος διὰ τῆς ὅποιας ἐπιτυγχάνεται ή ἀνάκτηση τοῦ εἰς τὸ λατεριτικὸ μετάλλευμα περιεχομένου Ni ὑπὸ μορφὴ ἐμπλουτισμένου σιδηρονικελίου. Τὸ προϊὸν τοῦτο, στὴ συνέχεια, καθαρίζεται καὶ ἀναβαθμίζεται δι' ἐμψυσήσεως ὄξυγόνου. Εἶναι κατ' ἔξοχὴ ἡλεκτροβόρος μέθοδος καὶ, τὴν ἐποχὴ ποὺ ἐπινοήθηκε, ἡ τιμὴ τῆς ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας ἥταν σχετικὰ πολὺ χαμηλή. "Ετοι, τὸ σκέλος ἐνέργεια δὲν ἐπηρέαζε τόσο ἔντονα τὸ παραγωγικὸ κόστος. "Εκτοτε ὅμως οἱ συνθῆκες ἀλλαζαν καὶ ἡ κατανάλωση ἡλεκτρικῆς ἐνεργείας ἀπέκτησε σήμερα ὅλως ἴδιαίτερη σημασία. Καὶ κάτω ἀπὸ κανονικὲς συνθῆκεςτιμῶν τοῦ νικελίου δὲν φαίνεται νὰ ὑπάρχει πλέον δυνατότητα ἀποδοτικῆς ἀξιοποιήσεως τῶν πτωχῶν λατεριτῶν τῆς Ἐλλάδος, τῶν ὅποιων ἡ μέση περιεκτικότητα δὲν ὑπερβαίνει τὸ 1% Ni.

Ὑπάρχει συνεπῶς ἀδήριτος ἀνάγκη ἀναζητήσεως νέας τεχνολογίας ποὺ νὰ ἐπιτρέπει, κάτω ἀπὸ τὶς νέες αὐτὲς συνθῆκες, τὴν ἀνάκτηση τοῦ νικελίου ἀπὸ τοὺς πτωχοὺς λατερίτες μὲ κόστος οὐσιαστικὰ χαμηλότερο ἐκείνου ποὺ ἐπιτυγχάνεται σήμερα μὲ τὴ μέθοδο L.M. Στὴν παροῦσα ἐργασία προτείνεται μιὰ τέτοια μέθοδος ποὺ ἔχει ἥδη ἐργαστηριακῶς ἐλεγχθεῖ μὲ δρισμένες δοκιμές. Τὰ ἀποτελέσματα φαίνονται ἔξαιρετικῶς ἐνδιαφέροντα ὥστε νὰ ἐπιβάλλεται ἡ συμπλήρωση τῶν ἐργαστηριακῶν δοκιμῶν καὶ ἡ ὀλοκλήρωση τοῦ ἐλέγχου σὲ πειραματικὴ ἐγκατάσταση pilot.

Ἡ ἐν λόγῳ μέθοδος βασίζεται στὴν πτητικότητα τοῦ καρβονυλίου τοῦ νικελίου, δηλαδὴ τῆς ἐνώσεως $Ni(CO)_4$, ἡ ὅποια σχηματίζεται, ὑπὸ ἀτμοσφαιρικὴ πίεση, στὴ θερμοκρασιακὴ περιοχὴ 40° ἔως 95° C σύμφωνα μὲ τὴν παλαιὰ ἀντίδραση τοῦ Langer:



καὶ διασπᾶται εἰς Ni καὶ CO στὴ θερμοκρασιακὴ περιοχὴ 150° ἔως 315° C. Ἐπὶ τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς ἀρχῆς βασίζεται καὶ ἡ γνωστὴ μέθοδος Mond, ποὺ βρίσκεται σὲ ἐφαρμογὴ στὸ Glydach τῆς Ἀγγλίας ἀπὸ πολλὲς 10ετίες, παράγουσα ὑψηλῆς καθαρότητος νικέλιο ἀπὸ πλούσιο λεπτομερὲς ὄλικὸ μὲ περιεκτικότητα περὶ τὸ 75% Ni. Τὸ ὄλικὸ τοῦτο προέρχεται ἀπὸ τὸν Καναδᾶ, ὃπου παρασκευάζεται ὑπὸ τῆς 'Εταιρείας International Nickel διὰ φρύξεως συμπυκνώματος θειούχου νικέλου (Ni_3S_2) διαχωριζομένου ἀπὸ ἀποσιδηρωθεῖσα matte Ni-Cu. Πρόκειται συνεπῶς περὶ δευτερογενοῦς ὄλικου ποὺ εἶναι βασικὰ διάφορο τοῦ πρωτογενοῦς πτωχοῦ λατερίτη, τοῦ ὅποίου ἡ περιεκτικότητα σὲ νικέλιο εἶναι χαμηλότερη τοῦ 1%.

Κρίσιμες διεργασίες τῆς προτεινομένης μεθόδου εἶναι ἡ ἐκλεκτικὴ ἀναγωγὴ τοῦ Ni καὶ ἡ ἐν συνεχείᾳ καρβονυλίωσίς του. Καὶ σ' αὐτὲς ἀφοροῦν οἱ μέχρι τοῦδε δοκιμές. Στὶς παραγράφους ποὺ ἀκολουθοῦν περιγράφονται οἱ ἐν λόγῳ δοκιμὲς καὶ συζητοῦνται τὰ ἀποτελέσματά των. Παρουσιάζεται καὶ σχολιάζεται τὸ πλῆρες διάγραμμα ροῆς τῆς μεθόδου. 'Τπολογίζονται τὰ ισοζύγια μάζης καὶ ἐνεργείας. Τέλος συγκρίνονται τὰ βασικὰ στοιχεῖα κόστους μὲ τὰ ἀντίστοιχα τῆς μεθόδου L.M.

ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ

Βασικὴ ἐπιδίωξη εἶναι ἡ μετατροπὴ τοῦ περιεχομένου στὸ μετάλλευμα NiO σὲ ὅσο τὸ δυνατὸ δραστικότερο μεταλλικὸ νικέλιο. Ἡ ἀναγωγὴ πρέπει, ἐπιπροσθέτως, νὰ διεξαχθεῖ ἐκλεκτικὰ γιὰ νὰ ἀποφευχθεῖ ἡ παραγωγὴ μεταλλικοῦ σιδήρου, ἡ παρουσία τοῦ ὅποίου εἶναι ἐπιβλαβής κατὰ τὴ φάση τῆς καρβονυλιώσεως. Οἱ ἀπαιτήσεις αὐτὲς ὀδηγοῦν στὴν ἐπιλογὴ ἀναγωγῆς μὲ CO στὴ θαμηλότερη δυνατὴ θερμοκρασία καὶ σὲ ἀντιδραστήρα τύπου στρεφομένης καμίνου μὲ ἐξωγενὴ θέρμανση καὶ ἀνάδευση. Διὰ τοῦ τρόπου αὐτοῦ ἐξασφαλίζεται ἀπόλυτος ἔλεγχος ὄμοιογενοῦς θερμάνσεως τοῦ μεταλλεύματος, ἀποκλειομένων τοπικῶν ὑπερθερμάνσεων.

Κατόπιν προσανατολιστικῶν τινων δοκιμῶν οἱ συνθῆκες ἀναγωγῆς καθορίσθηκαν ως ἔξῆς:

Μέγεθος θραύσεως, mm:	-6, -4
Παροχὴ CO, l/λ':	0.5
Χρόνος ἀναγωγῆς, ώρες:	4
Θερμοκρασία, °C:	500
Ταχύτητα περιστροφῆς, στ/λ:	8

'Εκτελέσθηκαν συνολικὰ 7 δοκιμὲς ἐκ τῶν ὅποίων 3 μὲ λατερίτη 'Αγίας Τριάδας (Εύβοια), 2 μὲ λατερίτη 'Αγ. Ιωάννου (ΛΑΡΚΟ No 1, Βοιωτία) καὶ 2 μὲ λατερίτη Παγόντας (ΛΑΡΚΟ No 2, Εύβοια). Μετὰ τὸ πέρας ἐκάστης δοκιμῆς τὸ

προϊόν τῆς ἀναγωγῆς ύπεβάλλετο σὲ ψύξη ἀπὸ τοὺς 500^o στοὺς 1500 μέσα σὲ ἀτμόσφαιρα ἀζώτου καὶ ἐλαμβάνετο δεῖγμα γιὰ προσδιορισμὸ τοῦ μεταλλικοῦ Ni καὶ τοῦ μεταλλικοῦ Fe.

Στὸν Πίν. 1 δίδεται ἡ χημικὴ σύσταση τῶν χρησιμοποιηθέντων μεταλλευμάτων καὶ στὸν Πίν. 2 τὰ ἀποτελέσματα τῶν δοκιμῶν ἀναγωγῆς. Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ δεικνύουν ὅτι ἐπιτεύχθηκαν οἱ σκοποὶ τῆς ἀναγωγῆς στὰ προϊόντα τῆς ὧδης ὁ μεταλλικὸς Fe περιορίζεται πέριξ τοῦ 0.40%, ἐνῷ ἐπιτυγχάνονται βαθμοὶ ἀναγωγῆς τοῦ νικελίου μεταξὺ 79 καὶ 88%.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Χημικὴ σύσταση τῶν χρησιμοποιηθέντων στὶς δοκιμὲς δειγμάτων λατερίτη

	Λατερίτης Αγίας Τριάδας	Λατερίτης Λαρύμνης-ΛΑΡΚΟ	Λατερίτης Παγόντας-ΛΑΡΚΟ
H ₂ O %	3.22	4.90	3.60
Λ.I.	—	10.60	5.00
Ni	1.10	1.18	1.16
CO	0.07	0.06	0.06
Fei	—	33.25	32.00
Fe ₂ O ₃	46.97	47.55	45.75
SiO ₂	31.84	14.25	32.50
Al ₂ O ₃	7.46	9.10	3.70
Cr ₂ O ₃	3.01	2.95	3.40
CaO	0.29	11.10	3.75
MgO	2.92	2.05	3.40
S	0.003	0.150	0.021

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

'Αποτελέσματα τῶν δοκιμῶν ἀναγωγῆς

	Τύπος Λατερίτη	ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ		ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΑΓΩΓΗΣ			Βαθμὸς ἀναγωγῆς Νi%
		Μέγεθος mm	περιεκτι- κότης Ni%	περιεκτ. μεταλλικὸ Ni%	περιεκτ. μεταλ. Fe%	ἀπώλεια βάρους %	
1	Αγίας Τριάδας	-6 mm	1.08	0.97	0.40	12	79.0
2	Αγίας Τριάδας	-6	1.08	0.99		12	80.6
3	Αγίας Τριάδας	-6	1.08	1.04	0.37	12	84.7
4	Αγ. Ιωάννου-ΛΑΡΚΟ	-6	1.15	1.09	0.44	10.5	84.8
5	Αγ. Ιωάννου-ΛΑΡΚΟ	-4	1.15	1.10		10.5	85.6
6	Παγόντας-ΛΑΡΚΟ	-6	1.18	1.12	0.39	9.1	86.2
7	Παγόντας-ΛΑΡΚΟ	-4	1.18	1.14		9.1	87.8

(1) Ἀναλύσεις ὑπὸ τοῦ Χημικοῦ Ἐργαστηρίου Τραχώνων (ΕΤΒΑ).

ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΩΣΕΩΣ

Σκοπὸς τῶν δοκιμῶν καρβονυλιώσεως εἶναι ὁ ἔλεγχος τῆς μετατροπῆς τοῦ μεταλλικοῦ Ni ποὺ βρίσκεται στὸ προϊὸν ἀναγωγῆς εἰς $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Γιὰ τὴ διεξαγωγὴ τῶν χρησιμοποιήθηκε ἡ ἴδια κάμινος τῶν δοκιμῶν ἀναγωγῆς.

"Οπως στὴν περίπτωση τῆς ἀναγωγῆς, ἔτσι καὶ ἐδῶ οἱ συνθῆκες ἐπελέγησαν κατόπιν προσανατολιστικῶν τινῶν πειραμάτων καὶ καθορίσθηκαν ὡς ἔξῆς:

Θερμοκρασία ἔξαεριώσεως, $^{\circ}\text{C}$: 70

Παροχὴ CO , l/λ : 0,5

Χρόνος ἔξαεριώσεως, ώρες: 8

Ταχύτητα πειριστροφῆς, $\text{st}\text{r}/\lambda'$: 8

'Εκτελέσθηκαν συνολικὰ 3 δοκιμὲς κατὰ τὶς ὅποιες χρησιμοποιήθηκαν τὰ προϊόντα ἀναγωγῆς τῶν λατεριτῶν 'Αγίας Τριάδας (Εύβοια), 'Αγίου Ιωάννου (ΛΑΡΚΟ Νο 1, Λάρυμνα), Παγόντας (ΛΑΡΚΟ Νο 2, Εύβοια). Τὰ ἀποτελέσματα δίδονται στὸν Πίν. 3 καὶ δείχνουν ὅτι ἡ καρβονυλίωση τοῦ μεταλλικοῦ Ni, ποὺ περιέχεται στὸ κατὰ τὰ ἀνωτέρω παραχθὲν προϊὸν ἀναγωγῆς, ἐπιτυγχάνεται εὐχερῶς καὶ μὲ νψηλοὺς βαθμοὺς ἀποδόσεως.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

'Αποτελέσματα Δοκιμῶν Καρβονυλιώσεως

ΤΥΠΟΣ ΛΑΤΕΡΙΤΗ	ΠΡΟ·Ι·ΟΝ ΑΝΑΓΩΓΗΣ	(1) Ni% πρὸ τῆς καρβονυλ.	(1) Ni% μετὰ τὴν καρβονυλ.	% Βαθμ. καρβονυ- λιώσεως, %
1 'Αγίας Τριάδας	Δοκ. 'Αναγωγῆς 3	1.04	0.03	97.1
2 'Αγ. Ιωάν.-ΛΑΡΚΟ	Δοκ. 'Αναγωγῆς 4	1.09	0.05	95.4
3 Παγόντας-ΛΑΡΚΟ	Δοκ. 'Αναγωγῆς 6	1.12	0.05	95.5

(1) 'Αναλύσεις ύπὸ τοῦ Χημ. Εργαστηρίου Τραχώνων (ΕΤΒΑ).

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

"Οπως φαίνεται ἀπὸ τὰ στοιχεῖα τοῦ πίνακα 2, ἡ ποσότητα τοῦ μεταλλικοῦ σιδήρου ποὺ παράγεται κατὰ τὴν φάση τῆς ἀναγωγῆς εἶναι ἀμελητέα. Τὸ προϊὸν τῆς ἀναγωγῆς εἶναι σχεδὸν ἀπαλλαγμένο τελείως μεταλλικοῦ σιδήρου, ἐνὸς δηλαδὴ στοιχείου, ποὺ ὅπως τὸ νικέλιο ἀντιδρᾶ μετὰ τοῦ CO σχηματίζοντας τὸ ἀντίστοιχο καρβονύλιο. Λαμβανομένου δὲ ὑπὸ ὅψη ὅτι στὴ θερμοκρασίᾳ τῆς φάσεως καρβονυλιώσεως τοῦ νικελίου ποὺ ἀκολουθεῖ τὴν ἀναγωγή, ἡ ταχύτητα τῆς καρβονυλιώσεως τοῦ σιδήρου εἶναι πολὺ μικρή, μπορεῖ νὰ λεχθεῖ μετὰ βεβαιότητος ὅτι δὲν ὑπάρχει κίνδυνος ρυπάνσεως τοῦ προερχομένου ἀπὸ τὴν φάση αὐτὴν μίγματος CO+Ni(CO)₄ ἀπὸ καρβονύλια σιδήρου. Βεβαίως κατὰ τὴν φάση τῆς ἀναγωγῆς τὰ ἀνώτερα ὀξείδια τοῦ σιδήρου μεταπίπτουν σὲ κατώτερα καὶ τοῦτο προκαλεῖ ἀπώλεια βάρους, ποὺ στὴν περίπτωση τῶν χρησιμοποιηθέντων τύπων λατερίτη κυμαίνεται, μαζὶ μὲ τὴν ἀπώλεια ύγρασίας, μεταξὺ 9 καὶ 12%.

'Απὸ τὰ στοιχεῖα τῶν πινάκων 2 καὶ 3 προκύπτει ὅτι τόσον ἡ ἀναγωγὴ ὅσον καὶ ἡ καρβονυλίωση δὲν φαίνονται νὰ ἐπηρεάζονται οὔσιαστικὰ ἀπὸ τὴν χημικὴ σύσταση τοῦ λατερίτη. Μὲ βάση τὰ στοιχεῖα αὐτὰ μποροῦμε νὰ δεχθοῦμε ὅτι κατὰ τὴν ἀναγωγὴ ἐπιτυγχάνεται εὐχερῶς ἀπόδοση 85% καὶ κατὰ τὴν καρβονυλίωση 96%. Τοῦτο σημαίνει ὅτι σ' ἔνα συνδυασμὸν τῶν φάσεων τούτων ἡ συνολικὴ ἀνάκτηση νικελίου ἀνέρχεται σὲ 81.60% τῆς διὰ τῆς τροφοδοσίας εἰσαγομένης. Εἶναι δὲ πολὺ πιθανὸ τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ νὰ βελτιωθοῦν αἰσθητῶς μὲ δοκιμές ἀριστοποιήσεως τῶν συνθηκῶν διεξαγωγῆς τῆς ἀναγωγῆς καὶ τῆς καρβονυλιώσεως.

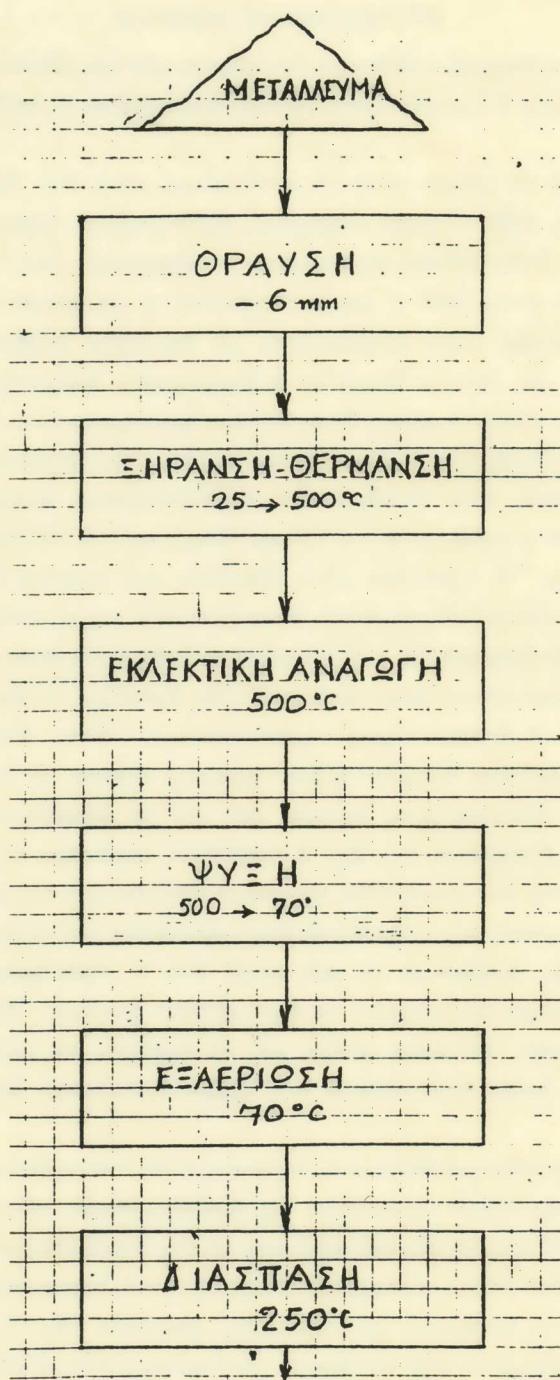
ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ

Μὲ βάση τὰ παραπάνω δεδομένα προτείνεται μία νέα μέθοδος ἀνακτήσεως τοῦ νικελίου τῶν πτωχῶν ἐλληνικῶν λατεριτῶν ποὺ διαλαμβάνει τὶς διαδοχικὲς διεργασίες τοῦ Σχ. 1.

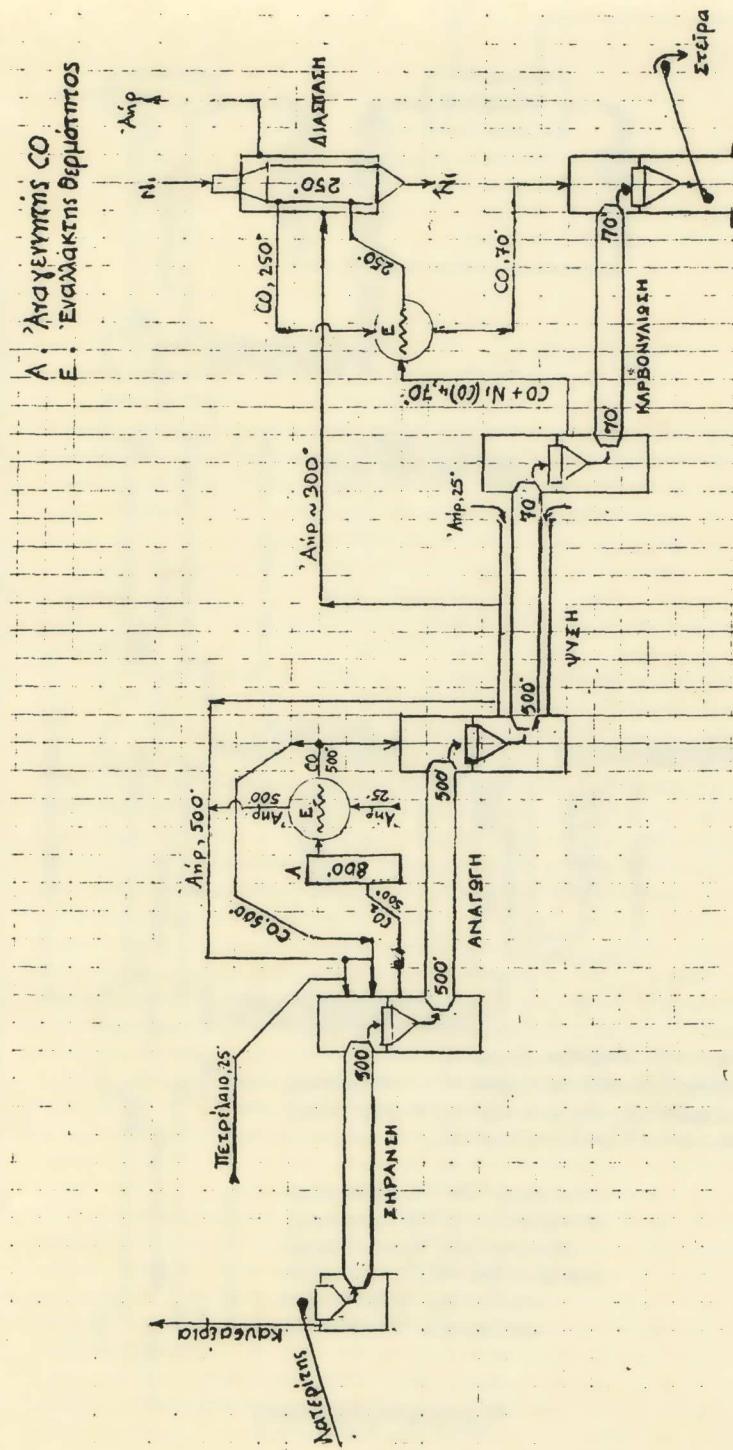
Σύμφωνα μὲ τὴ μέθοδο αὐτὴ τὸ μετάλλευμα, μετὰ ἀπὸ θραύση εἰς —6mm. ξηραίνεται στοὺς 500° C ἐντὸς κλασσικοῦ περιστροφικοῦ ξηραντηρίου. Ἐκεῖθεν παραλαμβάνεται ἐντὸς εἰδικοῦ στρεφομένου ἀντιδραστήρα, ὅπου τὸ NiO ἀνάγεται ἐκλεκτικὰ μὲ CO στοὺς 500° C καὶ μετατρέπεται σὲ μεταλλικὸ νικέλιο. Ὁ ἀντιδραστήρας ἀναγωγῆς εἶναι ἐφοδιασμένος μὲ διατάξεις βοηθητικῆς ἡλεκτρικῆς θερμάνσεως διὰ τῶν ὄποιων ἐλέγχεται ἡ θερμοκρασία ἀναγωγῆς καὶ διατηρεῖται σταθερὰ καθ' ὅλο αὐτοῦ τὸ μῆκος. Τὸ ἐκ τοῦ ἀντιδραστῆρος τούτου ἐξερχόμενο θερμὸ προϊὸν εἰσέρχεται ἐντὸς εἰδικοῦ στρεφομένου ψυγείου, ὅπου ψύχεται στοὺς 70° C καὶ ἐκεῖθεν παραδίδεται στὸν ἀντιδραστήρα καρβονυλιώσεως ἐντὸς τοῦ ὄποιού τὸ μεταλλικὸ νικέλιο ἀντιδρᾶ μετὰ τοῦ CO καὶ ἀπάγεται ὑπὸ τὴ μορφὴ τῆς πτητικῆς ἐνώσεως $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ἡ τελευταία αὐτὴ ὁδηγεῖται στὴ συσκευὴ διασπάσεως, ὅπου διαχωρίζεται σὲ CO καὶ Ni, τὸ ὄποιο ἀνακτᾶται ὑπὸ μορφὴ καθαροῦ μετάλλου.

Ἐχομε ἥδη ἀναφέρει ὅτι ὁ ἀντιδραστήρας ἐκλεκτικῆς ἀναγωγῆς ὄπως καὶ τὸ ψυγεῖο εἶναι στρεφομένου τύπου μὲ κατάλληλες διατάξεις ἀναδεύσεως. Τοῦ ἴδιου τύπου εἶναι καὶ ὁ ἀντιδραστήρας καρβονυλιώσεως. Ἔτσι, ὅλες οἱ φάσεις ποὺ συνεπάγονται διακίνηση στερεῶν ὑλικῶν μποροῦν εὔκολα νὰ διασυνδεθοῦν κατὰ τρόπο ὥστε νὰ ἐξασφαλίζεται συνεχῆς ροή καὶ νὰ ἀποφεύγονται οἱ ἀπώλειες θερμότητος. Τὸ διάγραμμα τοῦ Σχ. 2 προβάλλει σαφέστερα τὴ δυνατότητα τῆς διασυνδέσεως αὐτῆς ποὺ συνιστᾶ ἔνα σημαντικὸ πλεονέκτημα τῆς μεθόδου. Πράγματι, ἡ βασικὴ διαδικασία μέχρι τῆς παραλαβῆς τοῦ νικελίου ὑπὸ τὴ μορφὴ τῆς πτητικῆς ἐνώσεως $\text{Ni}(\text{CO})_4$, διεξάγεται σὲ μιὰ σειρὰ ἀπὸ 4 στρεφόμενες καμίνους, ποὺ λειτουργοῦν ἐν σειρᾷ καὶ μποροῦν νὰ διασυνδεθοῦν εύκόλως. Ἐκ τῆς τελευταίας ἐξέρχονται τὰ πρὸς ἀπόρριψη στεῖρα καὶ τὸ περιέχον τὸ νικέλιο ἀέριο μίγμα $\text{CO} + \text{Ni}(\text{CO})_4$, τὸ ὄποιο ἀποστέλλεται στὸ τμῆμα διασπάσεως, ὅπου ἀνακτᾶται τὸ νικέλιο.

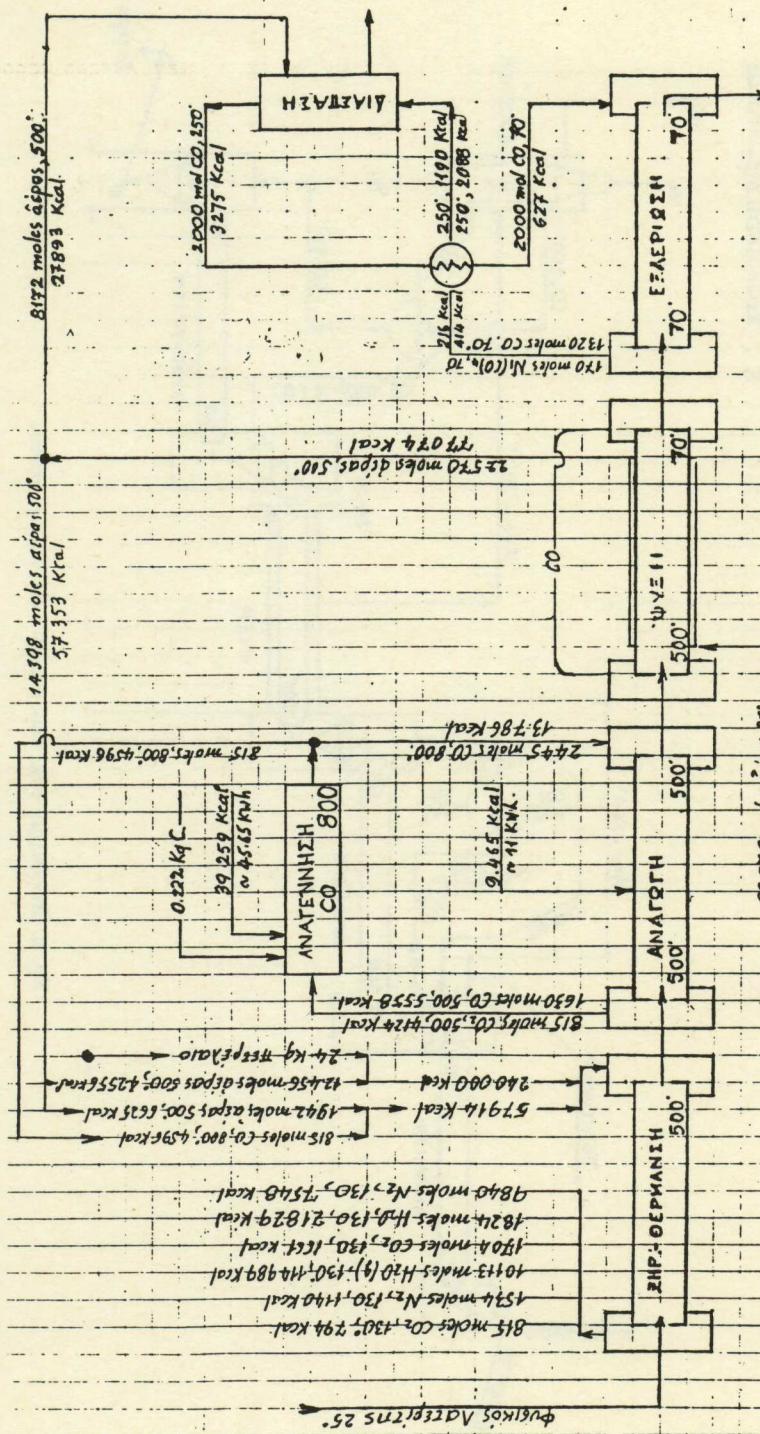
Ἡ ἐν λόγω ἀνάκτηση διεξάγεται σύμφωνα μὲ τὶς λεπτομέρειες τῆς ἀπὸ πολλῶν ἐτῶν καθιερωμένης πλέον τεχνολογίας τῆς Μεθόδου Mond, τοῦ σχετικοῦ ἀντιδραστῆρος λειτουργοῦντος σὲ κλειστὸ κύκλωμα μὲ τὸν ἀντιδραστήρα καρβονυλιώσεως (Σχ. 2). Σὲ κλειστὸ ἐπίσης κύκλωμα μὲ ἀναγεννητὴ τοῦ ἀναγωγικοῦ μέσου, δηλ. τοῦ CO, λειτουργεῖ καὶ ἡ κάμινος τῆς ἐκλεκτικῆς ἀναγωγῆς (Σχ. 2). Πρόκειται περὶ ἀναγεννητοῦ βασιζομένου στὴν ἀντίδραση τοῦ Boudouar: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, ἐκ τῆς ὄποιας προκύπτει σημαντικὴ περίσσεια CO. Ἡ περίσσεια αὐτὴ προβλέπεται νὰ χρησιμο-



Σχ. 1. Οι διαδοχικές φάσεις της μεθόδου



Σχ. 2. Διάγραμμα ροής τῶν στερεῶν και ἀερίων φάσεων.



Σχ. 3. Βιομηχανικό διάγραμμα ροής. Ισοζύγια ενεργείας και πάγις (ΔH 1000 Kcal φυσικού αετερίτη)

ποιηθεῖ γιὰ θέρμανση στὴν κάμινο ἔηράνσεως σύμφωνα μὲ τὶς λεπτομέρειες τοῦ διαγράμματος τοῦ Σχ. 2. Στὴν ίδια κάμινο διατίθεται καὶ τὸ μεγαλύτερο μέρος τῆς ἀνακτωμένης κατὰ τὴν φάση τῆς ψύξεως θερμότητος, τοῦ ὑπολοίπου χρησιμοποιουμένου γιὰ θέρμανση στὸ τμῆμα διασπάσεως.

"Ολες οἱ παραπάνω λεπτομέρειες παρουσιάζονται στὸ βιομηχανικὸ διάγραμμα ροῆς τοῦ Σχ. 2. Στὸ διάγραμμα τοῦ Σχ. 3 καταχωροῦνται τὰ ἀποτελέσματα τῶν ὑπολογισμῶν τῶν θερμικῶν ἴσοζυγίων τῶν διαφόρων τμημάτων, ἀναφερόμενα σὲ 1000kg φυσικοῦ λατερίτη. Οἱ ὑπολογισμοὶ αὐτοὶ ἐγένοντο γιὰ θερμοκρασία περιβάλλοντος 25° C καὶ ἀπώλεια θερμότητος στοὺς ἀντιδραστῆρες 5%.

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

'Εντυπωσιακὸ χαρακτηριστικὸ τῆς μεθόδου εἶναι ὁ περιορισμὸς τῶν ἀπαιτουμένων πρώτων ὑλῶν εἰς πισότητα καὶ εἶδος. 'Η κατανάλωση ἐνεργείας συμπιέζεται οὐσιαστικὰ λόγω τῶν χαμηλῶν θερμοκρασιῶν καὶ τῆς δραστικῆς μειώσεως τῶν ἀπωλειῶν θερμότητος. "Οπως φαίνεται στὸ διάγραμμα τοῦ Σχ. 3, ἡ χρήση πρώτων ὑλῶν περιορίζεται σὲ 3 μόνον εἴδη: πετρέλαιο (24Kg1/t. λατερίτη) γιὰ τὴν ἔηρανση, ἡλεκτρικὴ ἐνέργεια (45.65 KwH/t. λατερ.) γιὰ τὴν ἀναγέννηση τοῦ ἀναγωγικοῦ μέσου καὶ τὴ βοηθητικὴ θέρμανση τῆς καμίνου ἀναγωγῆς (11 KwH/t. λατερίτη), καὶ τέλος κάκω (0,3 Kg/t. λατερ.) στὸν ἀναγεννητή.

Μὲ τὰ βασικὰ αὐτὰ δεδομένα ἡ οἰκονομικὴ εἰκόνα παρουσιάζεται ὡς ἐξόχως εύνοϊκή. Προβάλλεται δὲ ἐναργέστερα μὲ τὰ στοιχεῖα τοῦ Πίνακα 4, ὅπου παρατίθενται τὰ εἴδη καὶ οἱ καταναλώσεις τῶν πρώτων ὑλῶν ποὺ χρησιμοποιοῦνται ὑπὸ τῆς νέας μεθόδου καὶ τῆς Μεθόδου L.M., διὰ τῆς ὁποίας, ὅπως ἔχουμε ἥδη ἀναφέρει, γίνεται σήμερα ἡ μεταλλουργικὴ κατεργασία τῶν πτωχῶν λατεριτῶν τῆς Ελλάδος. Διευκρινίζεται ὅτι οἱ εἰς τὸν πίνακα ἀναγραφόμενες σχετικὰ μὲ τὴ νέα μέθοδο καταναλώσεις ἀναφέρονται στὴν περίπτωση μιᾶς πλήρους διασυνδέσεως τῶν ἀντιδραστήρων ὅπως αὐτὴ ποὺ εἰκονίζεται στὸ Σχ. 2. Μιὰ τέτοια διασύνδεση μηδενίζει φυσικὰ τὶς θερμικὲς ἀπώλειες μεταφορᾶς ἀπὸ τὸν ἐνα ἀντιδραστήρα στὸν ἄλλο. Στὴν περίπτωση μερικῆς διασυνδέσεως θὰ πρέπει βεβαίως νὰ ληφθοῦν ὑπ' ὅψη καὶ οἱ ἀπώλειες αὐτές. Διευκρινίζεται ἐπίσης ὅτι στὶς καταναλώσεις ἡλεκτρικῆς ἐνέργειας δὲν συμπεριλαμβάνεται ἡ ἐνέργεια κινήσεως.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Σύγκριση καταναλώσεων μεθόδου L.M. και νέας Μεθόδου

Βασικά στοιχεῖα τεχν. κόστους	Μέθοδος L.M. (1)	Νέα Μέθοδος
1 Ήλεκτρική ένέργεια (δὲν συμπεριλαμβάνεται ή κίνηση), Kwh/t λατερίτη	412	56,65
2 Πετρέλαιο, Kg/t λατερίτη	12	24
3 Κώκ, Kg/t λατερίτη	8	0.3
4 Γαιανθρακας, Kg/t λατερίτη	68.5	—
5 Λιγνίτης	134.8	—
6 Προπάνιο, Kg/t λατερίτη	0.8	—
7 Πάστα ήλεκτροδίων, Kg/t λατερίτη	2.7	—
8 Σωληνες όξυγόνου, m/t λατερίτη	0.31	—
9 Διάφορα ύλικά: 'Ασβέστης, άδωρ, τύποι χυτηρίου, κάδοι, viroles, πυρίμαχα	10% τοῦ τεχν. κόστους	Μηδέν
10 Μισθοί - ήμερομίσθια, ώρες/t λατερ.	~2?	~0,5

(1) Μέσοι όροι πενταμήνου 1/4/80 έως 31/8/80 ('Επίσημα στοιχεῖα ΛΑΡΚΟ).

SUMMARY

New process of Ni extraction from poor nickeliferous laterites

A new process for the extraction of Ni from poor nickeliferous laterites of the Greek type ($\sim 35\%$ Fe, 1% Ni, 6% H₂O) is proposed. This is a vapometallurgical process based on Langer's reaction ($Ni + 4CO = Ni(CO)_4$), as in the case of the Mond Process.

The expected production cost of the new process compares very favourably with that of the L. M. Process, an energy-intensive electrometallurgical process in application in the Larymna Plant (Greece) since 1965.