

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 18^{ΗΣ} ΝΟΕΜΒΡΙΟΥ 1982

ΠΡΟΕΔΡΙΑ ΠΕΡΙΚΛΗ ΘΕΟΧΑΡΗ

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΑ.— **Ἀρσενίκωση καὶ καθαρισμὸς τῶν φρυγμάτων σιδηροπυρίτη σὲ σχέση μετὰ τὴν ἀξιοποίησίν τους ὡς σιδηρομεταλλεύματα, ὑπὸ Δ. Μούσουλου - Α. Κοντόπουλου - Ν. Ποταμιάνου - Σ. Σίμου***. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Λουκά Μούσουλου.

Μιὰ ἀπὸ τὶς βασικὰς πηγὰς θείου ποὺ χρησιμοποιεῖ ἡ βιομηχανία γιὰ τὴν παραγωγή θειικοῦ ὀξέος εἶναι τὰ συμπυκνώματα σιδηροπυρίτη. Τὰ συμπυκνώματα αὐτὰ προέρχονται, κατὰ κανόνα, ἀπὸ διαφορικὴ ἐπίπλευση μικτῶν θειούχων μεταλλευμάτων καὶ περιέχουν ἀναπόφευκτα, ἐκτὸς ἀπὸ τὸ θεῖο καὶ τὸ σίδηρο, διάφορα δευτερεύοντα στοιχεῖα ὅπως ὁ μόλυβδος, ὁ ψευδάργυρος, ὁ χαλκὸς καὶ τὸ ἄρσενικό.

Κατὰ τὴν ὀξειδωτικὴν φρύξη ἐνὸς τέτοιου συμπυκνώματος πρὸς ἀποχωρισμὸ τοῦ θείου γιὰ παραγωγή θειικοῦ ὀξέος, ὁ σίδηρος παραμένει στὸ στερεὸν κατάλοιπο ὡς τριοξειδιο. Στὸ κατάλοιπο παραμένει ἐπίσης ἡ ὀλότητα σχεδὸν τοῦ μολύβδου, ψευδάργυρου καὶ χαλκοῦ μαζὶ μετὰ κάποια ποσότητα θείου, ἡ ὁποία ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν πορεία καὶ τὴν ἔνταση τῆς φρύξεως.

Τὸ ἄρσενικό κατανέμεται μετὰ ποσοστὰ περίπου 60 καὶ 40 % μεταξὺ τῆς ἀερίου καὶ τῆς στερεᾶς φάσεως ἀντίστοιχα. Ἐτσι, ἐκτὸς ἐξαιρέσεων, τὰ ἀποφύγματα τῶν σιδηροπυριτῶν, πλούσια σὲ σίδηρο προϊόντα, δὲν μποροῦν νὰ χρησιμοποιηθοῦν στὴ σιδηρομεταλλουργία λόγῳ τῶν ἐπιβλαβῶν προσμίξεων ποὺ περιέχουν.

Εἶναι, στὴ Χώρα μας, ἡ περίπτωση τῶν συμπυκνωμάτων σιδηροπυρίτη τῶν Μεταλλείων Κασσάνδρας, τὰ ὁποῖα παράγονται ἀπὸ πολλὰς δεκαετίες καὶ χρησι-

* L. MOUSSOULOS - A. KONTOPOULOS - N. POTAMIANOS - S. SIMOS, **Dearsenification and purification of pyrite cinders in relation to their valorization as iron ore.**

μποιοῦνται γιὰ παραγωγή θειϊκοῦ ὀξέος. Τὰ ἀποφρύγματα τῶν συμπυκνωμάτων αὐτῶν, ποὺ περιέχουν περὶ τὸ 60 % Fe, δὲν μποροῦν νὰ διατεθοῦν σὰν μετάλλευμα σιδήρου γιὰτι περιέχουν ἐπίσης ἀπαράδεκτα γιὰ τὴ σιδηρομεταλλουργία ποσοστὰ As, Pb, Zn, Cu κλπ. Ἀλλὰ καὶ αὐτὴ ἀκόμα ἢ ἀπόρριψή τους σὲ ἀκάλυπτους χώρους δὲν εἶναι σήμερα ἐπιτρεπτὴ ἂν ληφθοῦν ὑπόψη τὰ σοβαρὰ προβλήματα ρυπάνσεως ποὺ εἶναι δυνατὸν νὰ δημιουργηθοῦν ἀπὸ τὴ σχετικὴ διαλυτότητα μέρους τοῦ περιεχομένου ἀρσενικοῦ. Ἔτσι ἡ χρησιμοποίησις τῶν ἑλληνικῶν σιδηροπυριτῶν ἀντιμετωπίζει σήμερα μεγάλες δυσχέρειες καὶ σ' αὐτὸ ὀφείλεται ἡ συσσώρευσις σημαντικῶν ποσοτήτων ποὺ προκύπτουν σὰν ὑποπροϊόντα τῆς παραγωγῆς συμπυκνωμάτων μολύβδου καὶ ψευδαργύρου ἀπὸ μικτὰ θειοῦχα μεταλλεύματα.

Ἡ παροῦσα ἐργασία ἀναφέρεται σὲ μιὰ ἀπλή μέθοδο χημικοῦ καθαρισμοῦ τῶν ἀποφρυγμάτων τῶν σιδηροπυριτῶν Κασσάνδρας. Μὲ τὴ μέθοδο αὐτὴ ἐπιτυγχάνεται ἡ ἀξιοποίησις τῶν ἐν λόγῳ ἀποφρυγμάτων καὶ ἔτσι ἀνοίγεται ταυτόχρονα ὁ δρόμος χρησιμοποίησεως τῶν ἑλληνικῶν σιδηροπυριτῶν γιὰ παραγωγή θειϊκοῦ ὀξέος.

Στὶς παραγράφους ποὺ ἀκολουθοῦν ἐξετάζονται τὰ φυσικὰ καὶ χημικὰ χαρακτηριστικὰ τῶν πρὸς καθαρισμὸ ἀποφρυγμάτων, προβάλλονται οἱ λόγοι ἐπιλογῆς τῆς μεθόδου καὶ τὰ πορίσματα τῆς ἐργαστηριακῆς διερευνήσεώς της, περιγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τοῦ ἐλέγχου αὐτῆς σὲ ἐγκατάστασις ἡμιβιομηχανικῆς κλίμακας καὶ συνάγονται τὰ σχετικὰ συμπεράσματα.

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Στοὺς πίνακες I καὶ II δίδεται ἡ κοκκομετρικὴ καὶ χημικὴ σύστασις τοῦ φρυγματος ποὺ χρησιμοποιήθηκε κατὰ τὴν ἐργαστηριακὴν ἔρευνα. Τὸ φρυγμα τοῦτο τέθηκε εὐγενῶς στὴ διάθεσί μας ἀπὸ τὴν Ἄν. Ἐταιρεία Χημικῶν Προϊόντων καὶ Λιπασμάτων.

Π Ι Ν Α Κ Α Σ I.

Κοκκομετρικὴ σύστασις (Mesh Tyler).

+ 60	4,8 %
+ 100	18,6
+ 140	40,1
+ 200	52,3
+ 350	84,5
— 350	15,5

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ.

Χημική σύσταση.

Fe	56,96 %
Pb	0,50
Zn	1,27
Cu	0,19
Ni	0,0076
Sb	ΐχνη
As	1,05
S	0,85
Au (g/t)	1,98
Ag (g/t)	14,84
SiO ₂	7,30

Όπως προκύπτει από τις παραπάνω αναλύσεις, πρόκειται περί λειοτριβημένου ακάθαρτου μεταλλεύματος σιδήρου. Είναι χαρακτηριστική ή παρουσία μεγάλου αριθμού επιβλαβών για σιδηρομετάλλευμα στοιχείων. Το δυσμενέστερο όμως από όλα είναι το αρσενικό. Η ύψηλή περιεκτικότητα του στοιχείου αυτού αποκλείει κάθε σκέψη διορθώσεως τής ποιότητας με τη γνωστή μέθοδο τής αναμίξεως με άλλα μεταλλεύματα. Κάθε προσπάθεια θύ πρέπει επομένως νά στραφεί προς τήν εξεύρεση τρόπου για μιὰ ικανοποιητική απομάκρυνση τών ακαθαρσιών και βασικά του αρσενικού.

ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Οί φυσικοί και χημικοί χαρακτηήρες του δείγματος επιβάλλουν τήν επιλογή χημικού καθαρισμού. Έτσι αποφασίσθηκε ή εφαρμογή έκχυλίσεως, με θειικό ή υδροχλωρικό όξυ και σέ σειρά προκαταρκτικών δοκιμών διερευνήθηκε ή επίδραση του είδους και τής συγκεντρώσεως του όξέος, τής θερμοκρασίας και του χρόνου έκχυλίσεως, του βαθμού λειοτριβήσεως και τέλος τής πυκνότητας του πολφού. Με βάση τὰ συγκεντρωθέντα στοιχειά καθορίσθηκαν οί έξής παράμετροι δοκιμής :

1. Δείγμα : Λειοτριβήση σέ — 250 Mesh Tyler
2. Διαλύτης : Θειικό όξν 15 % κατά βάρος
3. Πυκνότητα πολφοϋ : στερεά 50 % κατά βάρος
4. Θερμοκρασία πολφοϋ : 60⁰ C
5. Άνάδευση : 800 στροφές / λεπτό
6. Χρόνος ανάδευσεως : 90' λεπτά
7. Διοχέτευση όξυγόνου : όχι

Μεγάλος αριθμός δοκιμών απέδειξε ότι κάτω από τις παραπάνω σταθερές συνθήκες επιτυγχάνεται όλοσχερής σχεδόν απομάκρυνση τοϋ άρσενικοϋ με σχετικά μικρή άπώλεια σιδήρου. Έπιτυγχάνεται επίσης ικανοποιητική απομάκρυνση τοϋ χαλκοϋ και τοϋ ψευδάργυρου. Ό μόλυβδος, τó νικέλιο και τó χρώμιο δέν έπηρεάζονται. Τα άποτελέσματα είναι άπολύτως έπαναλήψιμα και καταχωροϋνται στόν πίνακα III πού εκφράζει τή συμπεριφορά τών διαφόρων στοιχείων με τó βαθμό διαλυτότητάς τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ III.

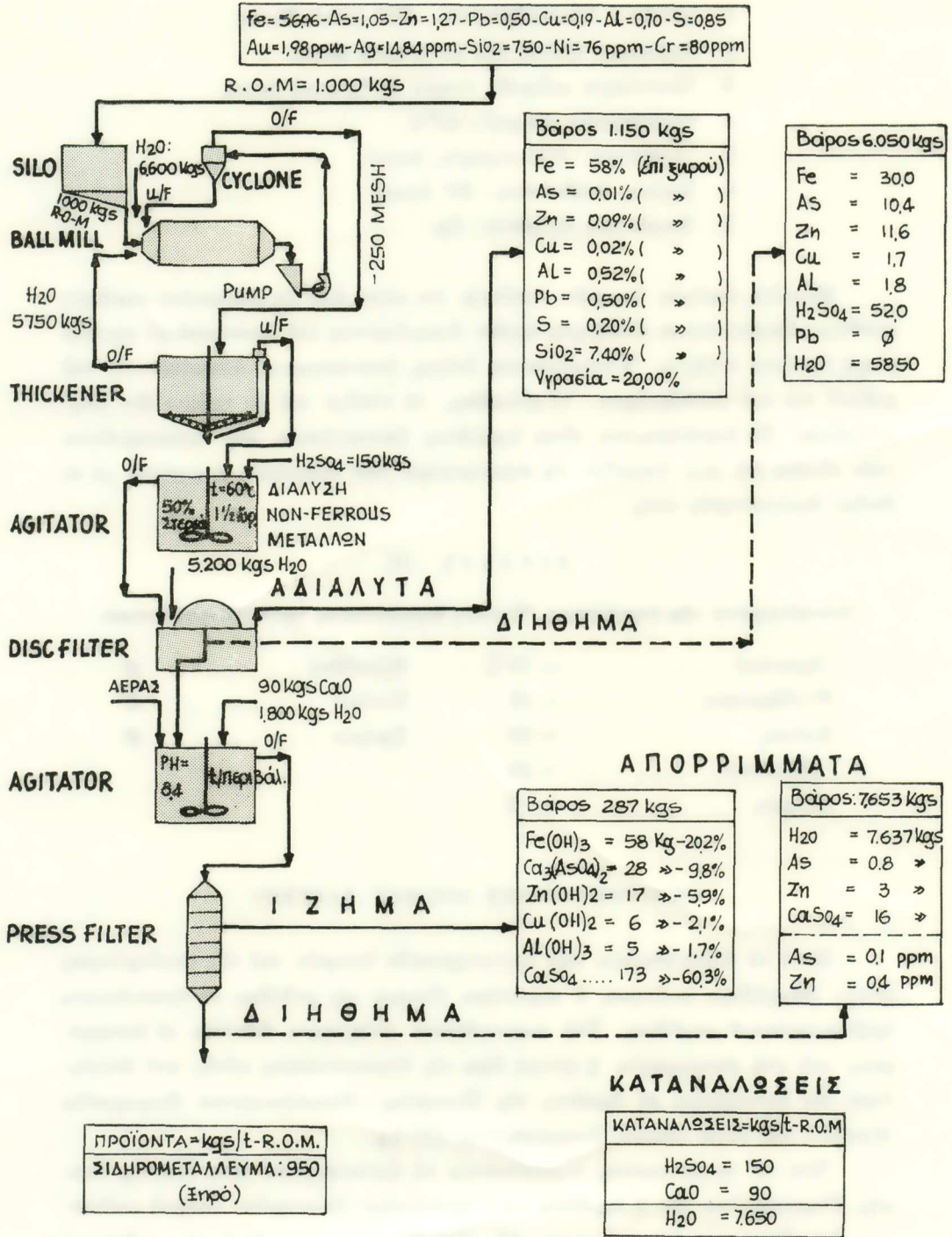
Άποτελέσματα τής εκχυλίσεως. Ένταση διαλυτότητας κατά φθίνουσα σειρά.

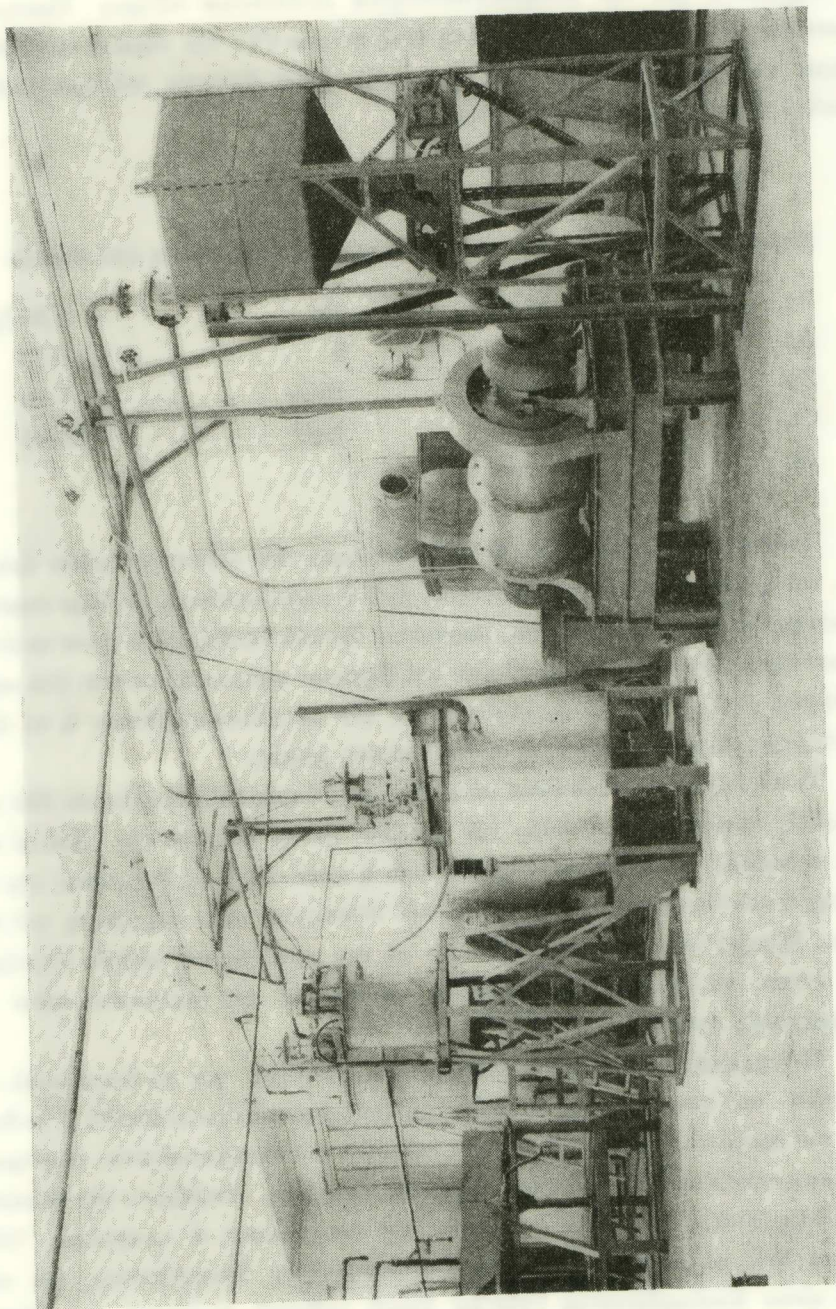
Άρσενικό	~ 99 %	Μόλυβδος	∅
Ψευδάργυρος	~ 92	Νικέλιο	∅
Χαλκός	~ 90	Χρώμιο	∅
Άλουμίνιο	~ 25		
Σίδηρος	~ 5		

ΗΜΙΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ

Μετα τά άποτελέσματα τών έργαστηριακών δοκιμών και τής σταθερότητας αυτών θεωρήθηκε σκόπιμος ό περαιτέρω έλεγχος τής μεθόδου σέ έγκατάσταση ήμιβιομηχανικοϋ μεγέθους. Στο παρατιθέμενο διάγραμμα δίδονται οί λεπτομέρειες και στη φωτογραφία ή γενική όψη τής έγκαταστάσεως αυτής πού άνεγέρθηκε και λειτούργησε με δαπάνες τής Έταιρείας «Μεταλλουργικά Βιομηχανία Αιγαίου» και είναι ώριαίας δυναμικότητας 150 kg.

Έπί τοϋ διαγράμματος σημειώνονται τά άποτελέσματα μιās τυπικής δοκιμής. Παρατηρείται ότι ή εκχύλιση πού προτείνεται επιτυγχάνει έπαρκή καθαρισμό ένός άχρηστου αποφοϋγματος (βλ. πίν. II), σέ τρόπο ώστε νά λαμβάνεται





ένα παραδεκτό για την σιδηρομεταλλουργία μετάλλευμα σιδήρου. Πραγματικά, το μέταλλευμα αυτό έχει την ανάλυση (του πίνακα IV) που σημειώνεται στο διάγραμμα και χαρακτηρίζεται από ολοσχερή σχεδόν απουσία του αρσενικού που αποτελεί την κρισιμότερη ακαθαρσία.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV.

Χημική ανάλυση του στερεού κατάλοιπου της έκχυλίσσεως (έπι ξηρού).

Fe	= 58,00 %	Pb	= 0,50 %
As	= 0,01	S	= 0,20
Zn	= 0,09	SiO ₂	= 7,40
Cu	= 0,02	H ₂ O	= 20,00
Al	= 0,52		

Ίκανοποιητική θεωρείται η περιεκτικότητα δύο άλλων οξειδωδών ακαθαρσιών, του χαλκού και του ψευδάργυρου, ενώ η περιεκτικότητα σε θείο παρά την ουσιαστική μείωση που υφίσταται, παραμένει σχετικά υψηλή, αλλά μέσα σε άνεκτα πάντοτε όρια. Έτσι από το ακάθαρτο και άχρηστο φρύγμα προκύπτει ένα προϊόν έκχυλίσσεως που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέταλλευμα σιδήρου ή να απορριφθεί χωρίς κίνδυνο ρυπάνσεως σε ακάλυπτους χώρους.

Η ποιότητα του παραπάνω μεταλλεύματος υποβαθμίζεται βασικά από τρεις επιβλαβείς προσμίξεις: το θείο, τον μόλυβδο και το πυριτικό όξύ. Και οι τρεις αυτές προσμίξεις μπορούν να ελεγχθούν λίγο ή πολύ κατά τις διεργασίες της διαφορικής επιπλεύσεως και της φρύξεως που απολήγουν στην παραγωγή του φρύγματος. Μπορεί επομένως να λεχθεί ότι με την προτεινόμενη μέθοδο έκχυλίσσεως είναι δυνατό να εξασφαλισθεί επαρκής καθαρισμός του φρύγματος κάτω από ικανοποιητικές συνθήκες.

Η έκχύλιση ακολουθείται φυσικά από διήθηση για το διαχωρισμό των αδιαλύτων που συνιστούν το έμπορικό προϊόν. Για να εξασφαλισθεί η καθαρότητα του προϊόντος τούτου απαιτείται εκδίωξη του συκρατούμενου διηθήματος με έντονη πλύση επί του φίλτρου. Σχετικές μετρήσεις ανεβάζουν την απαίτηση σε 5200 kg ύδατος ανά τόνο φρύγματος που υποβάλλεται σε κατεργασία. Όπως φαίνεται από τα ποσοτικά στοιχεία του συνημμένου διαγράμματος, για κάθε τέτοιο τόνο απολαμβάνονται 1150 kg ύγρου καθαρού προϊόντος και 6050 kg διηθήματος εντός του οποίου περιέχονται :

30 kg	σιδήρου
10,4 kg	αρσενικοῦ
11,6 kg	ψευδάργυρου
1,7 kg	χαλκοῦ
1,8 kg	άλουμίνιου
52,0 kg	θειικοῦ ὀξέος

Γιὰ λόγους ρυπάνσεως, ἓνα τέτοιο διήθημα δὲν μπορεῖ φυσικὰ νὰ ἀπορριφθεῖ χωρὶς προηγούμενη κατάλληλη κατεργασία. Πρὸς τοῦτο δοκιμάσθηκε ἡ κλασσικὴ διαδικασία ἐξουδετερώσεως μὲ γαλάκτωμα ἀσβέστου ποὺ ὀδηγεῖ στὴν κατακρήμιση τῶν μετάλλων στὴ μορφή ὑδροξειδίων καὶ δέσμευση τοῦ θειικοῦ ὀξέος στὴ μορφή γύψου. Ἔτσι ἀνὰ τόννο κατεργαζόμενου φρύγματος λαμβάνονται 287 kg ἰζήματος, ὅπως φαίνεται στὸ διάγραμμα, τῆς ἐξῆς συνθέσεως:

Fe (OH) ₃	58 kg	20,2 %
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	28 kg	9,8 %
Zn (OH) ₂	17 kg	5,9 %
Cu (OH) ₂	6 kg	2,1 %
Al (OH) ₃	5 kg	1,7 %
CaSO ₄	173 kg	60,3 %

ποὺ ἀποχωρίζεται μὲ διήθηση καὶ ἀπορρίπτεται. Τὸ ἀρσενικὸ παραλαμβάνεται μέσα στὸ ἴζημα αὐτὸ σὲ μορφή σταθερῆς ἐνώσεως, τοῦ ἀρσενικοῦ ἀσβεστίου, σὲ τρόπο ὥστε ἐξουδετερώνεται κάθε κίνδυνος ρυπάνσεως.

Ἀπορρίπτεται ἐπίσης τὸ διήθημα, τὸ ὁποῖο ἀνέρχεται σὲ 7.653 kg ἀνὰ τόννο κατεργαζόμενου φρύγματος καὶ περιέχει ἴχνη μόνον ἀρσενικοῦ καὶ ψευδάργυρου, τῆς τάξεως τοῦ 0,1 καὶ 0,4 ppm ἀντίστοιχα.

Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Στὸ συνημμένο διάγραμμα ροῆς προβάλλονται τὰ χαρακτηριστικὰ τῆς μεθόδου καὶ συνοψίζονται τὰ ἐπιτυγχανόμενα ποιοτικὰ καὶ ποσοτικὰ ἀποτελέσματα. Μποροῦν δὲ νὰ ἐξαχθοῦν τὰ ἐξῆς ἐνδιαφέροντα συμπεράσματα:

1. Χρησιμοποίηση τοῦ φρύγματος χωρὶς ἰδιαίτερη δαπανηρὴ προετοιμασία, ἐκτὸς ἀπὸ μικρὰ συμπλήρωση τῆς λειοτριβήσεως. Πρόκειται περὶ σοβαροῦ πλεονεκτήματος μὲ ἄμεσες οικονομικὲς ἐπιπτώσεις.

2. Ἀξιοσημείωτη ἀπλότητα τῆς ὅλης τεχνικῆς διαδικασίας. Τὸ κύκλωμα διαλαμβάνει οὐσιαστικά δύο μόνον εἴδη διεργασίας, ἀνάδευση καὶ διήθηση.
3. Ἐξαιρετικά εὐνοϊκὴ κατάσταση ἀπὸ ἀπόψεως ἀντιδραστηρίων. Χρησιμοποιοῦνται δύο μόνον εὐθηνὰ καὶ εὐχρηστα ἀντιδραστήρια, τὸ θειϊκὸ ὄξυ καὶ τὸ ὀξειδιο ἄσβεστίου.
4. Εὐνοϊκὴ ἐπίσης κατάσταση ἀπὸ ἀπόψεως καταναλώσεως ἐνέργειας. Ἡ θέρμανση τοῦ πολφοῦ στοὺς 60° C κατὰ τὸ στάδιο τῆς ἐκχυλίσεως ἐξασφαλίζεται, κατὰ τὸ μέγιστο αὐτῆς μέρος, ἀπὸ τὴ θερμότητα ποὺ ἐκλύεται κατὰ τὴν ἀραιώση τοῦ θειϊκοῦ ὀξέος ἀπὸ 98 σὲ 15 %.
5. Ἰδιαίτερα ἱκανοποιητικὸς ἔλεγχος τῆς ρυπάνσεως. Ἀέρια ἀπόβλητα δὲν ὑπάρχουν. Τὰ στερεὰ ἀπόβλητα ποὺ ἀπορρίπτονται δὲν ὑπερβαίνουν τὸ 30 % τοῦ βάρους τοῦ πρὸς κατεργασία φρύγματος καὶ περιέχουν τὸ ἀρσενικὸ ὑπὸ τὴ μορφή τῆς σταθερῆς ἐνώσεως $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ποὺ ἀντιπροσωπεύει 4,8 % τοῦ βάρους τους. Κανένα πρόβλημα δὲν τίθεται μὲ τὰ ὑγρά ἀπόβλητα ποὺ ἀπορρίπτονται μὲ ἐξαιρετικά εὐνοϊκὲς περιεκτικότητες σὲ ἐπιβλαβεῖς οὐσίες.
6. Ἐξόχως ἐνδιαφέρον οἰκονομικὸ ἀποτέλεσμα. Πραγματικά, ἀνεξάρτητα ἀπὸ τὸ γενικότερο καθαρισμὸ τοῦ φρύγματος ποὺ ἐπιτρέπει τὴν ἐνδεχόμενη ἀξιοποίησή του σὰν μετάλλευμα σιδήρου, ἡ προηγμένη ἀπαρσενίωση, ἢ ὁποία ἐπιτυγχάνεται ἐπιλύει τὰ προβλήματα ρυπάνσεως καὶ παρέχει τὴν δυνατότητα χρησιμοποίησεως τοῦ ἑλληνικοῦ σιδηροπυρίτη γιὰ παραγωγή θειϊκοῦ ὀξέος. Τοῦτο ἐνέχει ἰδιαίτερη σημασία γιὰτὶ ὁ ἐν λόγω σιδηροπυρίτης παράγεται σήμερα στὴν Χώρα μας σὰν ὑποπροϊὸν τῆς κατεργασίας μικτῶν θειούχων μεταλλευμάτων μολύβδου καὶ ψευδάργυρου.

Εὐχαριστίες ἐκφράζονται πρὸς τὴ Διοίκηση τῆς Ἑλληνικῆς Τράπεζας Βιομηχανικῆς Ἀναπτύξεως (ΕΤΒΑ) γιὰ τὴν πρόθυμη διάθεση τῶν ἐργαστηρίων τῆς πρὸς διεξαγωγή τῆς παρούσας ἔρευνας. Εὐχαριστίες ἐκφράζονται ἐπίσης καὶ πρὸς τὴ θυγατρικὴ τῆς Τράπεζας Ἑταιρεία : Μεταλλουργικαὶ Βιομηχαναὶ Αἰγαίου (ΜΕΤΒΑ) γιὰ τὴν κάλυψη ὀρισμένων σχετικῶν μὲ τὴν ἔρευνα αὐτῆ δαπανῶν.

A B S T R A C T

In the present paper, a new method for the chemical purification of the Cassandra Mines Pyrites cinders is described. Emphasis is placed on the dearsenification, and the purified cinders could possibly be used as iron ore.

This method was developed by a series of laboratory tests, and the results were verified by extensive tests in a 150 Kg/h pilot plant.

According to the proposed method, the cinders are ground to -250 mesh, and subjected to leaching with a 15 wt % sulphuric acid solution, at 60°C, with pulp density 50 % solids by weight, for 90 min. During this treatment, 99 % of the contained As, 92 % of the Zn, 90 % of the Cu, are leached away from the cinders, together with smaller amounts of other impurities. After a solid/liquid separation step, the residual solids are recovered. Their impurity content is such that it is possible that they may be used as an iron ore. Further to that, their extensive dearsenification makes possible their deposition in open air without contamination problems.

The residual liquid is treated with CaO, and all the impurities are precipitated. The remaining liquid, containing 0.1 and 0.4 ppm of As and Zn respectively, can be rejected. The precipitate contains As in the form of insoluble calcium arsenate that does not create pollution problems, as extensive tests have proved.
