

Αξιοποίηση μεταλλικών απορριμμάτων

Περίληψη

των

Α. Μουστάτσου,
Επικ. Καθηγήτριας
Χ. Σωτηρίου,
Χημικού Μηχανικού
Τμ. Χημικών
Μηχανικών
Ε.Μ.Π.

Η εικόνα που παρουσιάζει το σιδηρούχο μεταλλικό απόρριμμα σήμερα στην Ελλάδα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ένα μικρό ποσοστό μόνο ανακυκλώνεται σε διάφορες παραγωγικές διεργασίες, ενώ το μεγαλύτερο μέρος συσσωρεύεται επιτείνοντας το οικολογικό πρόβλημα. Είναι λοιπόν δυνατή η χρήση του ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κόνεων Fe, Ni και Mo καθώς και κράματος Ni-Fe κατάλληλων για εφαρμογές στην κονοιμεταλλουργία. Η υδρομεταλλουργική διεργασία του scrap που αναπτύχθηκε, οδηγεί σε ανάκτηση 98% του Fe και του Ni και 85% του Mo της αρχικής περιεκτικότητας της πρώτης ύλης. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και σε μεγαλύτερη κλίμακα στα πλαίσια προγράμματος, ενώ τα χαρακτηριστικά των κόνεων ελέγχθησαν κατά ISO 3923, 3954, 4491, 4495. Το χαμηλό κόστος της πρώτης ύλης, η χρήση ανυδραστηρίων του εμπορίου, η ανακύκλωση των παραπροϊόντων της μεθοδολογίας και η καλή ποιότητα των τελικών προϊόντων, αποτελούν μερικά από τα οικονομικά οφέλη, που καθιστούν την διεργασία ενδιαφέρουσα.

1. Εισαγωγή.

Η ρύπανση από στερεά απόβλητα και απορρίμματα έχει αρχίσει να απασχολεί τους αρμόδιους φορείς τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον των οποίων στρέφεται κατά κύριο λόγο στην βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων, στην μελέτη συστημάτων υγειονομικής ταφής ή ακόμη και στην επεξεργασία αυτών. Το μεταλλικό απόρριμμα έχει αφεθεί να ρυπαίνει με τη συνεχώς αυξανόμενη απόθεσή του, ανεξέλεγκτα το περιβάλλον. Το μεταλλικό υλικό που απορρίπτεται ως παλιό μετά τη χρησιμοποίησή του και είναι δυνατόν να ανακυκλωθεί σε μεταλλουργική διαδικασία για παραγωγή, καλείται scrap.

Η συγκέντρωση στοιχείων όσον αφορά την ποσότητα και τη διακίνηση του scrap δεν είναι εύκολη, καθώς τον αυτό διακρίνεται ως προς : α) την ποιότητά του, ανάλογα με το πιο είναι το βασικό του μέταλλο. β) την προέλευσή του, όπου ανήκει το scrap παραγωγής και το scrap κατανάλωσης ή old scrap, γ) την μορφή της συγκεκριμένης ποιότητας και προέλευσης scrap η οποία δυνατόν να είναι ελάσματα, λαμαρίνες, σκόνη, μπάλες ή ακόμη εξαρτήματα και ολόκληρες συσκευές. Οι κύριες πηγές προμήθειας αυτών των μεταλλικών απορριμμάτων είναι τα μηχανουργεία, τα αυτοκίνητα, οι βιομηχανίες, τα παροπλισμένα πλοία, τα υλικά καταδάφησης για το σιδηρούχο scrap, ενώ τα καλώδια, τα είδη συσκευασίας, τα κουφώματα οικοδομών, οι συσσωρευτές αυτοκινήτων, καθώς και άλλα που αποτελούν το μη σιδηρούχο scrap.

Μετά από πολυετή έρευνα στον

Ελληνικό χώρο, η εικόνα που παρουσιάζει το σιδηρούχο μεταλλικό απόρριμμα σήμερα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μικρό ποσοστό μόνο ανακυκλώνεται σε παραγωγικές διαδικασίες. Από τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν προέκυψε ότι η διακίνηση του μεταλλικού απορριμματος στην Ελλάδα γίνεται από 100 περίπου χώρους συγκέντρωσης που είναι διασκορπισμένοι σε όλη τη χώρα και τους οποίους προμηθεύουν μικροέμποροι και πλανόδιοι πωλητές. Το scrap που είναι σε εμπορεύσιμη μορφή προωθείται για ανακύκλωση στις μεγάλες χαλυβουργικές μονάδες και αντιπροσωπεύει το 50% του υλικού της πρώτης ύλης. Οι υπόλοιπες ανάγκες της Ελληνικής Χαλυβουργίας καλύπτονται από εισαγωγές, κυρίως, από τις ΗΠΑ και χώρες της Ανατολικής Ευρώπης. Οι εισαγόμενες ποσότητες θα ήταν μικρότερες αν αξιοποιείτο το εγχώριο μεταλλικό απόρριμμα [1].

Η ανάκτηση του μεταλλικού απορριμματος αντιμετωπίζεται με τρεις διαφορετικές διεργασίες:

1. Με διαχωρισμό του από σύνολο στερεών αποβλήτων είτε με τη χρήση μαγνήτη, όπου μετά την απομάκρυνση των μαγνητισμένων αντικειμένων παραμένει ένα μίγμα ελαφρών υλικών (χαρτιά, πλαστικά) και ένα βαρέων (γυαλιά, μέταλλα), είτε με αεροδιαχωρισμό λόγω πυκνότητας χρησιμοποιώντας ως ενδιάμεσο υλικό μαγνητίτη ή μίγμα μαγνητίτη/Fe-Si ή και βαρυντή σε πολύ.
2. Με τήξη, κατά την οποία είναι δυνατός ο διαχωρισμός και μετά-

λων με χαμηλά σημεία τήξεως.

3. Με διαλυτοποίηση, με σκοπό την παραγωγή μεταλλικών ενώσεων.

Πριν την τελική τροφοδοσία του scrap προς τήξη ή διαλυτοποίηση είναι απαραίτητη η επεξεργασία του για την απομάκρυνση ορυκτέλαιων, ύδατος, χρωμάτων κ.λ.π.. Επίσης εφαρμόζεται και ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός.

Η υδρομεταλλουργική κατεργασία του scrap, που περιλαμβάνει διαλυτοποίηση-εκχύλιση-απογύμνωση από τον οργανικό διαλύτη-συμπύκνωση-κρυστάλλωση, οδηγεί σε μεταλλικές ενώσεις που με τη σειρά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κόνεων μετάλλων και κραμάτων για εφαρμογές στην κονοιμεταλλουργία [2], [3], [4]. Όπως φαίνεται και στη διεθνή βιβλιογραφία η παραγωγή των κόνεων γίνεται συνήθως με ατομοποίηση, μηχανική κραματοποίηση, αναγωγή και θερμική διάσπαση. Ακολουθεί συμπίεση των κόνεων και θερμική κατεργασία των, αρχικών μορφωμάτων, με σκοπό την παραγωγή συμπίεστων αντικειμένων [5].

2. Πειραματική διαδικασία.

Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας αφορά στην υδρομεταλλουργική κατεργασία σιδηρούχου scrap και scrap σιδήρου, με σκοπό την παραγωγή χλωριούχων ενώσεων σιδήρου, νικελίου, μολυβδαινίου και οξειδίου του χρωμίου και φαίνεται στο σχήμα 1, όπως επίσης και η σύσταση

της πρώτης ύλης. Το scrap διαλυτοποιείται με HCLaq 20% w/w και τα μέταλλα (Fe, Mo, Cr) εκχυλίζονται εκλεκτικά με Versatic 6, ένα συνθετικό καρβοξυλικό οξύ (Shell Company Ltd.). Η ανάκτηση του οργανικού μέσου και η παραλαβή των διαλυμάτων των χλωριδίων των μετάλλων γίνεται με HCL 2N. Τα διαλύματα που προκύπτουν εξατμίζονται και συμπυκνώνονται και παραλαμβάνονται οι χλωριούχες ενώσεις, οι οποίες και ανάγονται με υδρογόνο και οδηγούν στην παραγωγή μεταλλικών κόνεων Fe, Mo και Ni, σε συνθήκες όπως αυτές ορίζονται στο σχήμα 1.

Η παραγωγή κόνεων κραμάτων απέτελεσε το επόμενο βήμα και οδήγησε σε κράματα Ni-Fe και Fe-Mo. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2, οι πρώτες ύλες ήσαν, τόσο μίγματα χλωριούχων ενώσεων όσο και μίγματα κόνεως Fe και χλωριούχου ενώσεως Ni, για την περίπτωση κράματος Ni-Fe με σκοπό την μείωση του χρόνου αναγωγής, καθώς υφίσταται διαφορά ανάμεσα στο χρόνο που απαιτείται για την αναγωγή του $FeCl_2 \cdot xH_2O$ και του $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Έγιναν δοκιμές για διάφορες αναλογίες χλωριούχων ενώσεων, χρόνους και θερμοκρασίες και καθορίστηκαν οι βέλτιστες που αναφέρονται και στο σχήμα 2 [6]. Σε ένα δεύτερο στάδιο, εξετάστηκε και η δυνατότητα συνάλεσης των χλωριούχων ενώσεων και η επίδραση αυτής, τόσο στο τελικό προϊόν όσο και στην κοκκομετρία του. Τα αποτελέσματα

δεικνύουν ότι η συνάλεση δεν βελτιώνει τις παραμέτρους για το τελικό προϊόν αλλά ευνοεί την κοκκομετρία των παραγομένων κραμάτων.

Η παραγωγή των κόνεων των μετάλλων και των κραμάτων εξετάστηκε και πιστοποιήθηκε με ανάλυση XRD (Diffractometer D 5000) και ηλεκτρονική μικροσκοπία- SEM (Jeol, JSM 35 CF).

Η απόδοση της αναγωγής καθορίστηκε από το ποσοστό του ελεύθερου σιδήρου στο προϊόν, το οποίο προσδιορίστηκε με Θερμική Ανάλυση (DSC). Στη συνέχεια ελέγχθηκε η κοκκομετρία τους, το σχήμα των κόκκων, και η φαινόμενη πυκνότητα. Για την μελέτη της συμπεριφοράς των κόνεων, που παράχθηκαν κατά τη διεργασία, μορφοποιήθηκαν δείγματα, τα οποία και πυροσυσσωμάτωθηκαν και μετρήθηκε η σκληρότητα. και οι μεταβολές στις διαστάσεις που εμφανίζουν αυτά. Η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης ελέγχθηκε με οπτικό μικροσκόπιο [7].

3. Συζήτηση αποτελεσμάτων.

Όπως προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα διαμορφώθηκε μία τεχνική, η οποία παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε όλα τα στάδια. Κατ' αρχήν χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη μεταλλικό απόρριμμα που η απόθεσή του προκαλεί οικολογικό πρόβλημα, καθώς ο κλάδος της βαρειάς βιομηχανίας στην Ελλάδα δεν είναι ιδιαίτερα αναπτυγμένος ώστε να το απορροφήσει. Από την άλλη πλευρά, από την έρευνα αγοράς, φαίνεται ότι ο ανοξείδωτος χάλυβας και γενικότερα το σιδηρούχο scrap εξάγεται χωρίς να γίνεται ειδικότερη ταξινόμησή του, σε συνάρτηση με τα μεγαλύτερης αξίας μέταλλα που περιέχει,

ώστε να διαμορφωθεί μία καλύτερη τιμή. Έτσι το μεταλλικό απόρριμμα από τη μία, παραμένει ανεκμετάλλευτο και ρυπαίνει το περιβάλλον, από την άλλη η τιμή του είναι χαμηλή.

Σε όλα τα στάδια της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας και της αναγωγής, τα παραπροϊόντα ανακυκλώνονται. Το οργανικό εκχυλιστικό μέσο αναγεννάται και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συνεχείς εκχυλίσεις, ενώ το υδροχλώριο που παράγεται κατά την αναγωγή χρησιμοποιείται για την διαλυτοποίηση του scrap.

Επίσης τα αντιδραστήρια που είναι απαραίτητα στα διάφορα στάδια της διεργασίας είναι ποιότητας εμπορίου και έχουν την αντίστοιχη τιμή, μικρότερη σε σχέση με αντιδραστήρια μεγάλης καθαρότητας.

Τα προϊόντα που παράγονται, όπως φαίνεται από τον έλεγχο των χαρακτηριστικών τους, πληρούν τις προδιαγραφές για χρήση στην κονομεταλλουργία, καθώς έχουν την κατάλληλη κοκκομετρία, δενδριτική ανάπτυξη κόκκων, φαινόμενη πυκνότητα και ρυθμό ροής, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ειδικές εφαρμογές. Εμφανίζουν επίσης ικανοποιητική συμπεριφορά κατά τα διάφορα στάδια της κονομεταλλουργίας και ιδιαίτερα

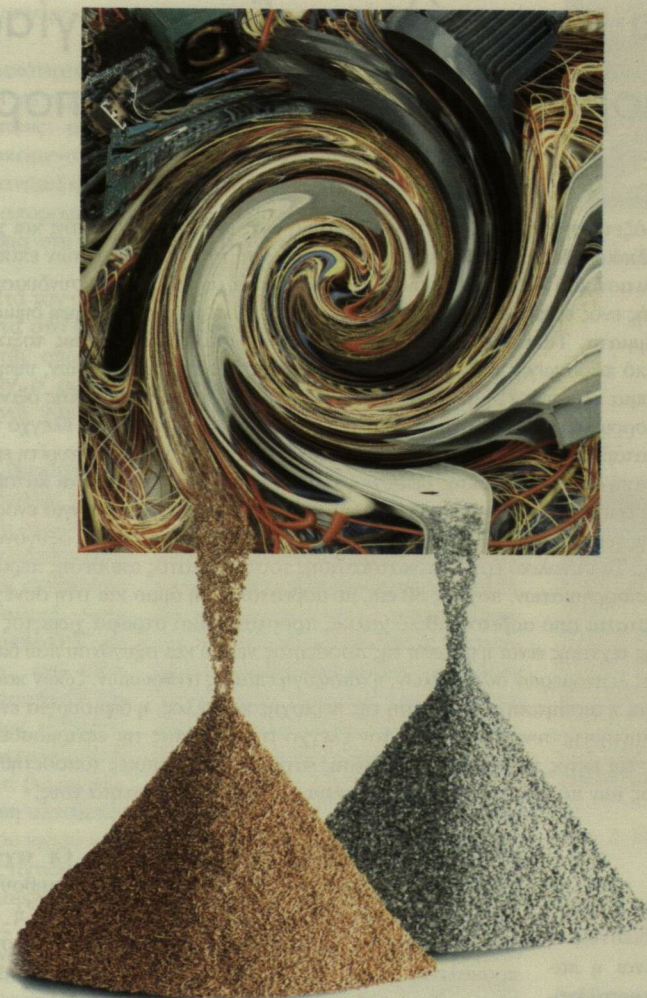


κατά την θερμική κατεργασία, όπου οι μεταβολές στις διαστάσεις που παρατηρούνται είναι αναμενόμενες και μάλιστα στα κατώτερα όρια. Οι κόνεις αποτελούν προϊόντα σημαντικής οικο-

νομικής αξίας και ευρύτατης εφαρμογής στη σύγχρονη τεχνολογία.

Οι εφαρμογές των συμπιεστών αντικειμένων, που παράγονται με Κοινομεταλλουργία, είναι πολλές και

συνεχώς πολλαπλασιάζονται καθώς η τεχνική παρουσιάζει, τόσο οικονομικά, όσο και τεχνολογικά πλεονεκτήματα σε πολλούς τομείς, σε σύγκριση με την κλασική μεταλλουργία.



Βιβλιογραφία.

1. Α. Μουτσάτσου, Σ. Τσίμας, Ν. Φλώρος, «Μεταλλικό απόρριμμα, το πρόβλημα και η επίλυσή του», 476-481, 2ο Συνέδριο Χημείας και Κύπρου, 1990.
2. Α. Μουτσάτσου, «Μελέτη ανακτήσεως μετάλλων από scrap», Διδακτορική διατριβή, 1987.
3. Α. Μουτσάτσου, Γ. Παρισσάκης, «Recovery of Iron, Nickel, Chromium and Molybdenum from Ferrous scrap and production of metal alloys», REC'93, 1993
4. Α. Μουτσάτσου, Χ. Σωτηρίου, Δ. Βασιλακόπουλος, Γ. Παρισσάκης, «Παραγωγή κόνεων Mo και κραμάτων Fe, Ni, Mo με υδρομεταλλουργική κατεργασία σιδηρούχου scrap», 16ο Παναλλήνιο Συνέδριο Χημείας, 1995.
5. W.D. Jones, «Manufacture of powders», 8-239, «Fundamental Principles of Powder Metallurgy», 1960.
6. Α. Μουτσάτσου, C. Σοτηρίου, S. Τσίμας, Γ. Παρισσάκης, «Ferrous scrap, a source for the production of alloys powder by a chemical process», REC '97, 1997.
7. Α. Μουτσάτσου, C. Σοτηρίου, «Charactirization of Ni-Fe alloy powder produced by hydrometallurgical treatment of ferrous scrap», 1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 1998.