

## ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΑΡΓΙΛΟΥΧΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΣΙΔΗΡΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ BAYER

**Ι. Ποντίκης, Ι. Βαγγελάτος, Γ. Ν. Αγγελόπουλος\*, Π. Νικολόπουλος<sup>0</sup>,**

*\*Εργαστήριο «Υλικών και Μεταλλουργίας» και <sup>0</sup>Εργαστήριο «Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών»,  
Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Ρίο*

**H. Lee, U. Kim, W. Carty**

*New York State College of Ceramics at Alfred University, Alfred, New York 14802*

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ:** Η «Σιδηραλουμίνα» (ΣΑ) προκύπτει μετά την απομάκρυνση του νερού από την Ερυθρά Ιλύ, το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας Bayer. Στοχεύοντας στην αξιοποίηση μέρους των περίπου 700.000t ΣΑ που παράγονται ετησίως στην Ελλάδα στην παραγωγή παραδοσιακών δομικών κεραμικών, μελετήθηκε η πλαστικότητα αργιλούχων μίγμάτων με ΣΑ με την τεχνική, “High Pressure Annular Shear Cell” (HPASC). Από τα αποτελέσματα προκύπτει η συνοχή (cohesion) του μίγματος και η εξάρτηση από την ασκούμενη πίεση (pressure dependence), δεδομένα από τα οποία προβλέπεται η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό για μορφοποίηση. Τα αποτελέσματα για 30%κβ προσθήκη ΣΑ, υποκαθιστώντας το αργιλούχο μίγμα, είναι ικανοποιητικά αφού η μέγιστη συνοχή του μίγματος είναι υψηλή. Εντούτοις απαιτείται περισσότερο νερό για την επίτευξη των προβλεπόμενων τιμών συνοχής και εξάρτησης από την ασκούμενη πίεση για εξώθηση, γεγονός το οποίο δημιουργεί αυξημένες ανάγκες ξήρανσης. Με μετατόπιση της κοκκομετρίας προς μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, επανασχεδιασμό του αργιλούχου μίγματος ή προσθήκη πολυμερών μπορεί να επιτευχθεί ρύθμιση της ρεολογικής συμπεριφοράς του μίγματος.

*Λέξεις κλειδιά: ερυθρά ιλύς, σιδηραλουμίνα, πλαστικότητα, παραδοσιακά κεραμικά*

# ON THE PLASTICITY OF CLAY MIXTURES WITH RESIDUAL BAUXITE OF THE BAYER PROCESS

**Y. Pontikes, I. Vangelatos, G. N. Angelopoulos<sup>\*</sup>, P. Nikolopoulos<sup>0</sup>,**

*<sup>\*</sup>Laboratory of "Materials and Metallurgy", <sup>0</sup>Laboratory of "Ceramics and Composite Materials",  
Dept. of Chemical Engineering, University of Patras, 26504, Rio*

**H. Lee, U. Kim, W. Carty**

*New York State College of Ceramics at Alfred University, 14802, Alfred, New York*

**ABSTRACT:** Residual Bauxite (RB) is being produced after dewatering of Red Mud, the main by-product of Bayer process. Aiming to utilise in the heavy clay industry part of the 700.000t/y of RB produced in Greece, the plasticity of clay mixtures with RB was studied by the "High Pressure Annular Shear Cell" (HPASC) technique. The information obtained is cohesion and pressure dependence values that enable the determination of optimal conditions for extrusion. The results for 30wt% addition RB in the clay mixture demonstrate that the maximum cohesion is increased. Nevertheless, the water demand is also increased for achieving the appropriate cohesion and pressure dependence levels for extrusion, a factor that imposes increased demand for drying. By shifting the particle size distribution towards a higher mean particle size, redesigning the clay mixture or by polymer addition, the rheological behaviour of the plastic body can be adjusted.

*Keywords: red mud, residual bauxite, plasticity, traditional ceramics*

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η «Σιδηραλουμίνα» (ΣΑ) ή «Υπόλειμμα Βωξίτη» είναι το προϊόν που προκύπτει μετά την απομάκρυνση του νερού από την Ερυθρά Ιλύ, η οποία είναι και το κύριο παραπροϊόν της διεργασίας Bayer. Η απόθεση της Ερυθρά Ιλύος παραμένει ένα πρακτικά άλυτο πρόβλημα [Hind *et al.*, 1999, Agrawal *et al.*, 2004] και ελάχιστες αναφορές υπάρχουν παγκοσμίως για την βιομηχανική αξιοποίηση του υλικού [www.redmud.org].

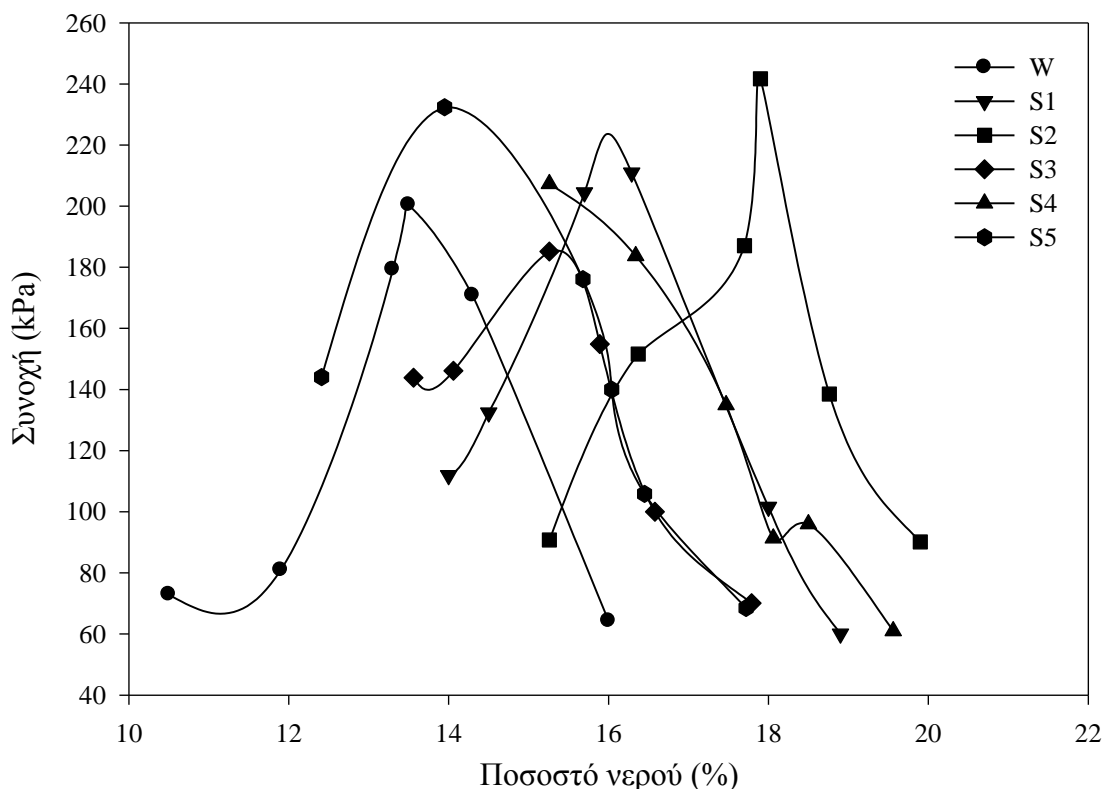
Στοχεύοντας στην αξιοποίηση της ΣΑ σε βιομηχανίες μαζικής παραγωγής, όπως αυτή των δομικών παραδοσιακών κεραμικών, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η διεργασία της μορφοποίησης. Προσθήκη ΣΑς σε ένα αργιλούχο μίγμα θα επηρεάσει πρακτικά όλες τις παραμέτρους που καθορίζουν τη ρεολογία της πλαστικής μάζας και σχετίζονται με τη στερεά φάση, δηλ. αλληλεπιδράσεις σωματιδίων, συγκέντρωση σωματιδίων, μορφολογία, μέγεθος αλλά και κοκκομετρική κατανομή αυτών. Για να ερευνηθεί η επίδραση αυτών των παραμέτρων εξετάστηκε η πλαστικότητα αργιλούχων μιγμάτων και ΣΑ σε συνδυασμό με προσθήκη πολυμερών.

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική “High Pressure Annular Shear Cell” (HPASC) [Nowak, 1995, Lee, 1995, Carty and Lee, 1996]. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη θεώρηση ότι οι πλαστικές μάζες συμπεριφέρονται σαν ρευστά Bingham, δηλαδή Νευτώνεια με τάση διαρροής (yield stress). Πειραματικά, δίνεται η δυνατότητα άμεσης μέτρησης των διατμητικών τάσεων που ασκούνται σε μια πλαστική μάζα κάτω από την επίδραση μιας εξωτερικά επιβαλλόμενης πίεσης, σε αντιστοιχία με τις συνθήκες κατά τη μορφοποίηση. Η εξάρτηση είναι γραμμική και καθώς η πίεση αυξάνει η διατμητική τάση αυξάνει επίσης. Από το διάγραμμα διατμητικής τάσης και εφαρμοζόμενης πίεσης προκύπτει η συνοχή του μίγματος, ως το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα της διατμητικής τάσης, αλλά και η εξάρτηση από την πίεση, ως η κλίση. Τα δεδομένα αυτά επιτρέπουν τον υπολογισμό των βέλτιστων συνθηκών για την εξώθηση.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το αργιλούχο μίγμα αναφοράς σχεδιάστηκε ούτως ώστε να προσομοιάζει ορυκτολογικά, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, ένα τυπικό ιταλικό μίγμα για παραγωγή δομικών κεραμικών (πχ. κεραμίδια). Αποτελείται από καολινίτη-ιλλίτη, χαλαζία, Κ-Αστριο και καλσίτη και φέρει την ονομασία W. Το μίγμα S1 αποτελείται από 70%κβ W και 30%κβ ΣΑ. Το μίγμα S2 αποτελείται από 30%κβ ΣΑ και έχουν τροποποιηθεί ποσοτικά τα υπόλοιπα ορυκτά. Για τον επανασχεδιασμό λήφθηκε υπόψη ότι η ΣΑ δεν έχει ουσιαστικά αργιλικά ορυκτά και έτσι το μίγμα S2 έχει το ίδιο ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά με το αναφοράς W. Το μίγμα S3 είναι αντίστοιχο του S1 με τη διαφορά ότι έχει χρησιμοποιηθεί χονδρόκοκκος χαλαζίας. Το μίγμα S4 είναι όπως το S1 αλλά προστέθηκε υψηλού ιξώδους carboxymethylcellulose, CMC, (C-5013, Sigma, USA) διαδελυμένη στο νερό σε συγκέντρωση 10g/l. Το μίγμα S5 είναι και αυτό αντίστοιχο του S1, αλλά στην περίπτωση αυτή προστέθηκε Na-PAA (Darvan 811, R. T. Vanderbilt Co., USA) σε συγκέντρωση ~0.89mg/m<sup>2</sup>. Στον πίνακα 1 δίνεται συνοπτικά η ποσοτική ορυκτολογική σύσταση των μιγμάτων και σχόλια για την παρασκευή τους.

Για την παρασκευή των μιγμάτων, οι πρώτες ύλες αναμίχθηκαν, κονιορτοποιήθηκαν και με κοσκίνηση εξασφαλίστηκε μέγεθος κόκκων <500μm, με την εξαίρεση του χονδρόκοκκου χαλαζία που χρησιμοποιήθηκε για το S3. Ακολούθησε ξηρή ανάμιξη και κατόπιν με προσθήκη απιονισμένου νερού, στο προβλεπόμενο ποσοστό, σε αναμκτήριο τύπου «σίγμα». Για κάθε μίγμα που σχεδιάστηκε, 6 διαφορετικές πλαστικές μάζες παρήχθησαν με μεταβαλλόμενο ποσοστό νερού



Εικόνα 1. Εξάρτηση της συνοχής από το ποσοστό νερού. Υψηλές τιμές συνοχής για μικρό ποσοστό νερού εμφάνισαν τα μίγματα W και S5.

(36 στο σύνολο). Οι πλαστικές μάζες τοποθετήθηκαν για 48h εντός πλαστικής σακούλας η οποία κλείστηκε ερμητικά για να αποτραπεί η απώλεια υγρασίας. Ακολούθησε η μέτρηση με τη συσκευή HPASC. Το ποσοστό νερού μετρήθηκε μετά τη μέτρηση και εκφράζεται επί του μίγματος.

Πίνακας 1. Οι συνθέσεις των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν και συμπληρωματικές παρατηρήσεις

	W (%κβ)	S1 (%κβ)	S2 (%κβ)	S3 (%κβ)	S4 (%κβ)	S5 (%κβ)
Αργιλικά	50	35	50	35	35	35
Χαλαζία						
-λεπτόκοκκος	40	28	20		28	28
-χονδρόκοκκος				28		
Καλσίτης	5	3.5	0	3.5	3.5	3.5
Κ-Άστριος	5	3.5	0	3.5	3.5	3.5
ΣΑ	0	30	30	30	30	30
Παρατηρήσεις	Μίγμα αναφοράς	Με προσθήκη ΣΑ, «ως έχει»	Με προσθήκη ΣΑ και αλλαγή στα ποσοστά των ορυκτών	Με προσθήκη ΣΑ και άλλη κοκκομετρία χαλαζία	Με προσθήκη ΣΑ και CMC	Με προσθήκη ΣΑ και Na-PAA

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

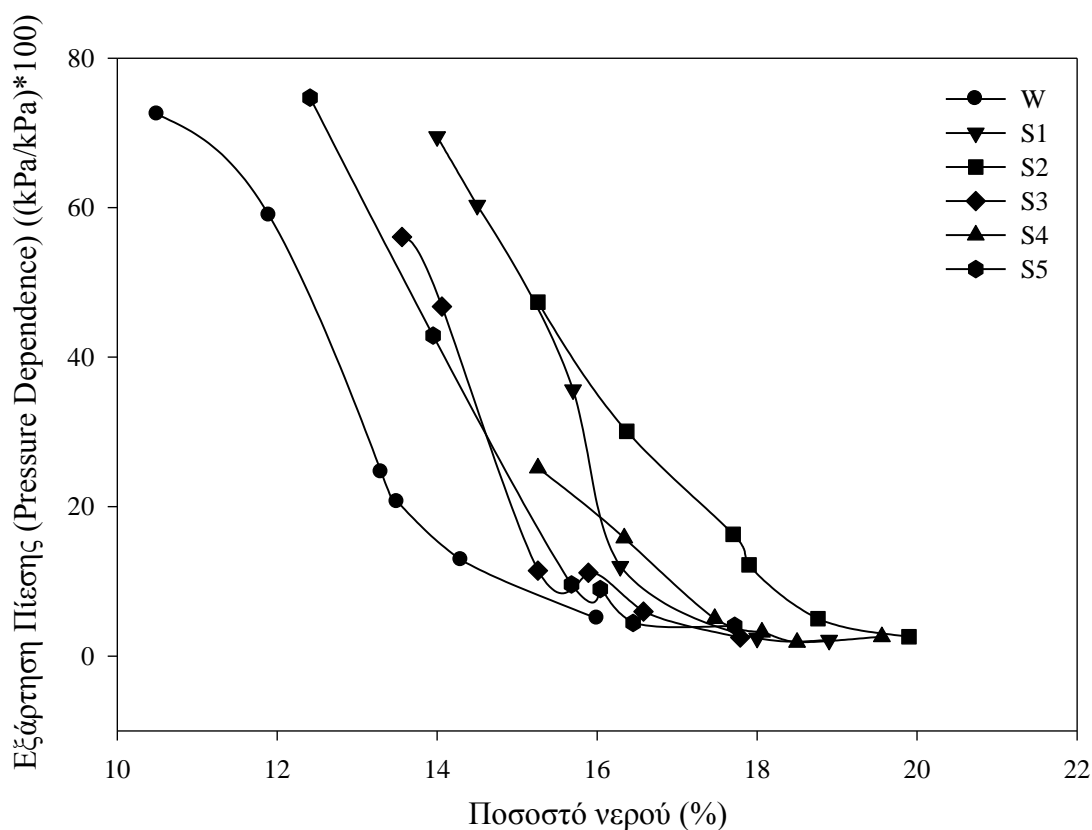
### *Συνοχή συναρτήσει Ποσοστού Νερού*

Σαν φυσική έννοια η συνοχή μπορεί να συσχετιστεί με την ικανότητα διαμόρφωσης της πλαστικής μάζας – μικρότερη συνοχή συνεπάγεται πιο εύπλαστη μάζα και μεγαλύτερη εργασιμότητα (workability). Στην Εικόνα 1 φαίνεται η εξάρτηση της συνοχής από το ποσοστό νερού για τα 6 μίγματα. Το μέγιστο αντιπροσωπεύει το ποσοστό νερού που απαιτείται για κορεσμό των κενών όγκων μεταξύ των σωματιδίων, διόγκωση των αργιλικών ορυκτών κτλ και σχετίζεται με την ειδική επιφάνεια του μίγματος. Η μέγιστη τιμή της συνοχής είναι συνάρτηση της διευθέτησης των σωματιδίων (particle packing), των τριχοειδών δυνάμεων που αναπτύσσονται στους μερικώς κορεσμένους πόρους και τέλος των δυνάμεων που αλληλεπιδρούν μεταξύ των σωματιδίων [Carty *et al.*, 1998]. Σε αυτή την περιεκτικότητα νερού, το μέγεθος “Degree of Pore Saturation” («Βαθμός Πλήρωσης Πόρων»), το οποίο ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του υγρού προς τον όγκο μεταξύ των σωματιδίων, των πόρων, κτλ., προσεγγίζει τη μονάδα. Για DPS=1, εφαρμογή εξωτερικών τάσεων στην πλαστική μάζα δε θα επιφέρει συμπίεση καθώς δεν υπάρχουν κενοί όγκοι για την ανακατανομή των σωματιδίων. Θεωρητικά λοιπόν, η εξώθηση πρέπει να πραγματοποιείται για DPS<1 αν και η πράξη έχει δείξει ότι μεγαλύτερη περιεκτικότητα νερού ίσως να διευκολύνει την αμοιβαία ολίσθηση και κύλιση των σωματιδίων συντελώντας στην καλύτερή τους διευθέτηση.

Το μίγμα αναφοράς W έφτασε μέγιστη συνοχή της τάξης των 200 kPa για ποσοστό νερού 13.5%. Για ποσοστό νερού άνω του 14.3% παρουσιάζεται σημαντική πτώση στη συνοχή του μίγματος καθώς το σύστημα αρχίζει να προσεγγίζει την υδαρή κατάσταση. Προσθήκη ΣΑ στο μίγμα S1 οδήγησε σε μεγαλύτερη τιμή μέγιστης συνοχής αλλά και αυξημένη απαίτηση νερού. Το μίγμα S2 εμφάνισε ακόμα μεγαλύτερη μέγιστη συνοχή, γεγονός που συνάδει με το μεγαλύτερο ποσοστό αργιλικών (κολλοειδών) σωματιδίων. Εντούτοις η μορφή της καμπύλης που δίνει την εξάρτηση από το νερό, στην περιοχή του μέγιστου, είναι πιο απότομη. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα κατά την ξήρανση καθώς τοπικές διαφοροποιήσεις στα επίπεδα υγρασίας θα οδηγήσουν στην ανάπτυξη σχετικά μεγάλων διαφορών τάσεων στο σώμα της τάξης των 100kPa. Η απαίτηση νερού για μέγιστη συνοχή είναι 17.9%, η υψηλότερη τιμή από όλες τις περιπτώσεις. Στο μίγμα S3, η προσθήκη πιο χονδρόκοκκου χαλαζία είχε σαν συνέπεια λίγο μειωμένες τιμές συνοχής συγκριτικά με το S1, αλλά παράλληλα μικρότερη απαίτηση σε νερό. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη μικρότερη ειδική επιφάνεια του χονδρόκοκκου χαλαζία. Στο μίγμα S4 οι τιμές συνοχής δεν παρουσιάζονται αυξημένες συγκριτικά με το S1, παρά την παρουσία του συνδέτη CMC. Σε αντίθεση, το S5 εμφανίζει το δεύτερο μεγαλύτερο μέγιστο από όλα τα μίγματα και για χαμηλό ποσοστό νερού (~14%). Παράλληλα οι τιμές συνοχής παραμένουν σχετικά υψηλές για μεγάλο εύρος διακύμανσης στην περιεκτικότητα νερού. Η αυξημένη «περιοχή εργασιμότητας» είναι ένα χαρακτηριστικό ευνοϊκό για βιομηχανική εφαρμογή καθώς διακυμάνσεις στο ποσοστό νερού δε θα επηρεάσουν έντονα την ποιότητα της πλαστικής μάζας.

### *Εξάρτηση Πίεσης συναρτήσει Ποσοστού Νερού*

Στην Εικόνα 2 φαίνεται η μεταβολή της «εξάρτησης πίεσης» (Pressure Dependence) από το ποσοστό νερού για τα μίγματα. Η εξώθηση πραγματοποιείται συνήθως με περιεκτικότητα νερού η οποία εξασφαλίζει μικρή εξάρτηση πίεσης (τυπικά <20 (kPa/kPa)\*100) και για τιμές κοντά στο σημείο καμπής της καμπύλης πριν φτάσει το πλατό. Οι μικρές τιμές εξάρτησης πίεσης είναι επιθυμητές καθώς σε αυτή την περίπτωση θα καταναλωθεί μικρότερη ενέργεια κατά την εξώθηση και μπορεί να επιτευχθεί πιο πυκνή διευθέτηση σωματιδίων (closer packing). Αυξανόμενου του ποσοστού νερού η εξάρτηση πίεσης προσεγγίζει μηδενικά επίπεδα, το σύστημα περνάει στην υδαρή κατάσταση και δεν υπάρχει πλέον εξάρτηση από την περιεκτικότητα νερού (πλατό).



Εικόνα 2. Εξάρτηση της ΕΠ από το ποσοστό νερού. Καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζει το μίγμα αναφοράς W και αυτό με τον χονδρόκοκκο χαλαζία, S3, και Na-PAA, S5.

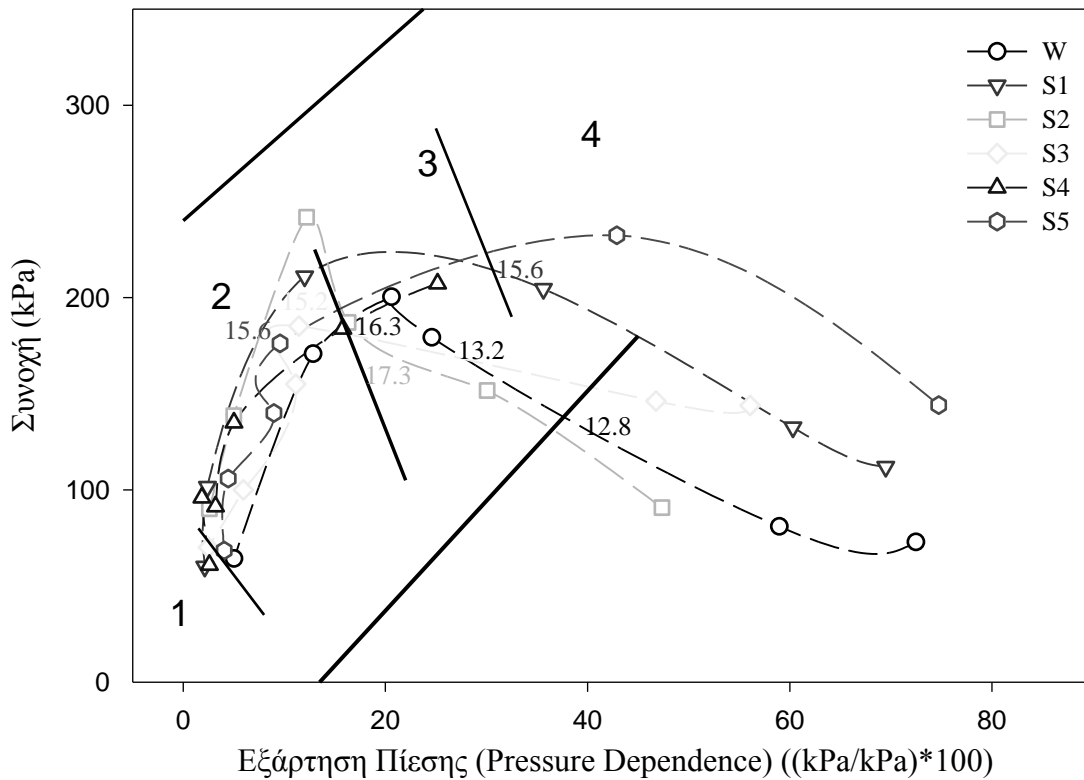
Όπως παρατηρούμε, τη μικρότερη απαίτηση σε νερό για χαμηλές τιμές εξάρτησης πίεσης έχει το μίγμα αναφοράς W. Το S3 και S5 ακολουθούν με τιμές 15.3% και 15.7% αντίστοιχα, για εξάρτηση πίεσης στην περιοχή του πλατό και κοντά στο  $10(KPa/kPa)*100$ . Το S1 και S4 ακολουθούν κατά αύξουσα απαίτηση σε νερό ενώ το S2 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες ανάγκες.

#### Συνοχή συναρτήσει Εξάρτησης Πίεσης και εκτίμηση συμπεριφοράς κατά την εξώθηση

Με παράθεση των τιμών συνοχής και εξάρτησης πίεσης σε κοινό διάγραμμα μπορεί να οριοθετηθούν 4 περιοχές οι οποίες καθορίζουν τη δυνατότητα για εξώθηση με κοχλία [Nowak, 1995]. Οι κατάλληλες περιοχές οριοθετούνται στην Εικόνα 3 ως 2 και 3. Πλαστικές μάζες με τιμές εντός της περιοχής 2 μπορούν να εξωθηθούν ενώ για την περιοχή 3 δύναται να έχουμε ικανοποιητική εξώθηση αλλά αυτό είναι συνάρτηση της τροφοδοσίας στον εξωθητή.

Πλαστικές μάζες με ποσοστό νερού που να εξασφαλίζει τιμές συνοχής κοντά στη μέγιστη τιμή μορφοποιήθηκαν με εμβολικό εξωθητή και παρήχθησαν κυλινδρικά δοκίμια. Για κάθε μίγμα, τρεις συνθέσεις παρήχθησαν με διαφορετικό ποσοστό νερού και η ποιότητα της εξώθησης αξιολογήθηκε οπτικά. Το δοκίμιο κρίθηκε ικανοποιητικό όταν δεν είχε εμφανείς ρωγμές και δεν παραμορφωνόταν κάτω από την επίδραση του βάρους του. Το ποσοστό νερού για τις καλύτερες συνθέσεις σημειώνεται στο διάγραμμα. Τα σημεία έχουν τοποθετηθεί προσεγγιστικά πάνω στην

καμπύλη μεταξύ των πειραματικών σημείων για τα οποία γνωρίζουμε το ποσοστό υγρασίας και τις τιμές συνοχής και εξάρτησης από την πίεση. Παρατηρούμε ότι τα μίγματα που μορφοποιήθηκαν ικανοποιητικά εν γένει βρίσκονται εντός της προβλεπόμενης περιοχής παρά τη διαφορά στο τρόπο εξώθησης. Το μίγμα αναφοράς είχε τη μικρότερη απαίτηση σε νερό (12.8% και 13.2%) ενώ τα S3 και S5 μορφοποιήθηκαν από 15.2% έως 15.6%. Το S4 μορφοποιήθηκε καλύτερα με 16.3% νερό ενώ το S2 εμφάνισε τη μεγαλύτερη απαίτηση σε νερό, 17.3%.



Εικόνα 3. Μεταβολή της συνοχής συναρτήσει της εξάρτησης πίεσης. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για βέλτιστη μορφοποίηση με τις περιοχές καταλληλότητας 2 και 3, υπάρχει ικανοποιητική αντιστοιχία παρά τη διαφορά στον τρόπο μορφοποίησης.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κύρια συμπεράσματα συνοψίζονται ως ακολούθως:

1. Η τεχνική HPASC, εμφανίζει συγκριτικά πλεονεκτήματα έναντι των καθιερωμένων μεθόδων εκτίμησης της πλαστικότητας. Επιτρέπει με αναλυτικό και συστηματικό τρόπο τη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς της πλαστικής μάζας και τα αποτελέσματα μπορούν να συσχετιστούν με την ικανότητα εξώθησης
2. Η προσθήκη 30%κβ ΣΑ, υποκαθιστώντας το αργιλούχο μίγμα, αυξάνει τη μέγιστη συνοχή του μίγματος αλλά δημιουργεί αυξημένη απαίτηση σε νερό

3. Με χρησιμοποίηση πιο χονδρόκοκκου χαλαζία ή προσθήκη Na-PAA είναι δυνατό να μειώσουμε το απαιτούμενο νερό για βέλτιστη μορφοποίηση χωρίς ουσιαστικό συμβιβασμό στα επίπεδα συνοχής του μίγματος. Προσθήκη CMC αύξησε την απαίτηση σε νερό.
4. Αύξηση του ποσοστού των αργιλικών ορυκτών οδηγεί σε αύξηση της μέγιστης συνοχής του μίγματος αλλά και σημαντική αύξηση στο απαιτούμενο νερό για επίτευξη αυτής. Επιπρόσθετα, η μορφή της καμπύλης συνοχής συναρτήσει του νερού, στην περιοχή του μέγιστου, είναι πιο απότομη και κατά συνέπεια η ξήρανση είναι πιο επίφοβη.

#### ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η έρευνα αυτή έχει την οικονομική στήριξη της ΓΓΕΤ μέσω του ΕΠΑΝ 12252/19-11-02. Ο Ι.Π. ευχαριστεί το ΙΚΥ για την υποτροφία που του παρέχεται.

#### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Agrawal A., Sahu, K. K., Pandey B. D., 2004. Solid waste management in non-ferrous industries in India, Resources, Conservation and Recycling, 42, 99–120.
2. Carty W. M. and Lee C., 1996. The characterization of plasticity, Science of Whitewares (Proc. Sci. Whitewares Conf.), Eds. V. Henkes, G. Onoda and W. Carty, 89-101.
3. Carty W. M., Rossington K. R. and Schuckers D. S., 1998. Plasticity Revisited, Science of Whitewares II, (Proc. Sci. Whitewares II Conf.), Eds. W. M. Carty and C. S. Sinton, 225-36.
4. Hind A. R., Bhargava S. K., Stephen C. Grocott, 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 146, 359–74.
5. Lee C., 1995. The characterization of plasticity in clay-based systems, M.S. Thesis, Alfred University, Alfred, NY.
6. Nowak P.A., 1995. Correlation of Extrusion Behavior with High Pressure Annular Shear Rheometry, M.S. Thesis, Alfred University, Alfred, NY.

<http://www.redmud.org>