

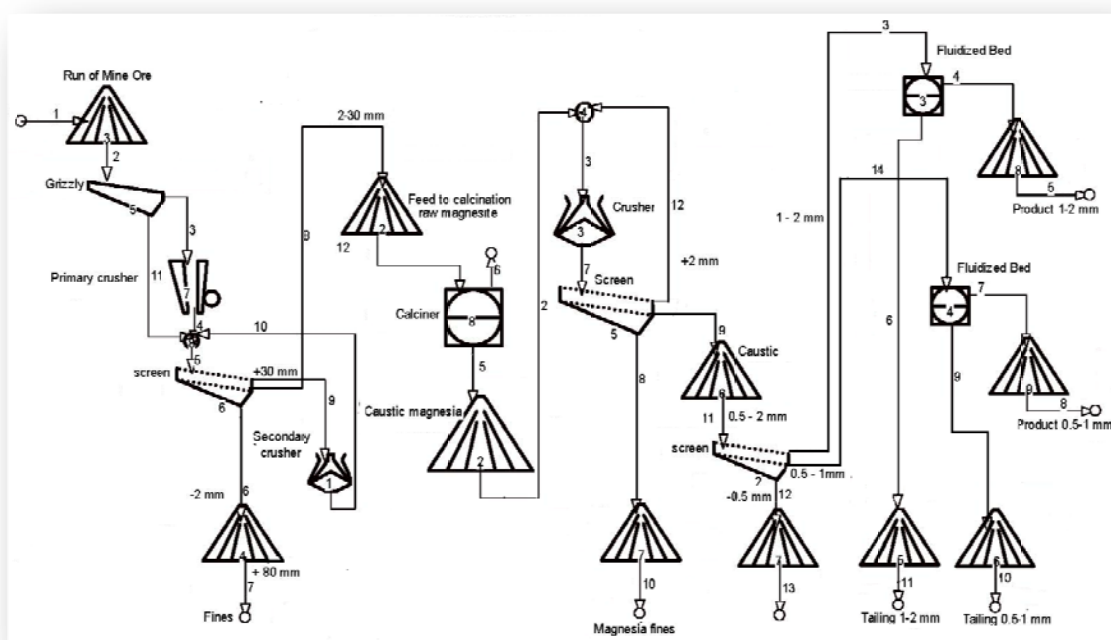


ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
Π.Μ.Σ.: ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Μεταπτυχιακή διατριβή

«ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗΝ
ΠΕΡΙΟΧΗ ZARGHAT ΤΗΣ ΣΑΟΥΔΙΚΗΣ ΑΡΑΒΙΑΣ»

Παναγιωταρά Α. Ελένη-Μαρία



ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Σταμπολιάδης Ηλίας, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας

XANIA,
2011

Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων
Π.Μ.Σ.: Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον

Μεταπτυχιακή διατριβή
«ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ
ZARGHAT ΤΗΣ ΣΑΟΥΔΙΚΗΣ ΑΡΑΒΙΑΣ»

Διατριβή που υπεβλήθη για τη μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την
απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης
Υπό την

Παναγιωταρά Α. Ελένη-Μαρία
Διπλ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Εικόνα εξώφυλλου: Διάγραμμα ροής μεταλλεύματος μαγνησίτη με χρήση
προσομοιωτή εργοστασίων εμπλουτισμού
μεταλλευμάτων (Modsim 3.5 Academic)

Χανιά, 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Γεωτεχνολογία και Περιβάλλον», υπό την επίβλεψη του Καθ. Η. Σταμπολιάδη. Την επιτροπή αξιολόγησης αποτέλεσαν οι κ.κ. Γ. Αλεβίζος και Δ. Πεντάρη. Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση εμπλουτισμού μεταλλεύματος μαγνησίτη από την περιοχή Zarghat της Σαουδικής Αραβίας.

Η επιλογή του θέματος πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια ερευνητικού προγράμματος σε συνεργασία με την εταιρεία MAGMACOM A.E. εξαιτίας της ανάγκης εμπλουτισμού του πτωχού μεταλλεύματος μαγνησίτη της περιοχής Zarghat της Σαουδικής Αραβίας με τον περιορισμό χρήσης ξηρών μεθόδων επεξεργασίας του μεταλλεύματος λόγω έλλειψης νερού στην περιοχή αυτή. Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος ($MgCO_3$) αποτελεί την πρώτη ύλη της βιομηχανίας μαγνησίου, ενός από τους βασικότερους τομείς της βαριάς βιομηχανίας, και συγχρόνως αποτελεί την κύρια πηγή μαγνησίας (MgO) που είναι η πρώτη ύλη, για διάφορα βιομηχανικά προϊόντα, ιδίως για την κατασκευή πυριμάχων υλικών υψηλής τεχνολογίας. Παράλληλα, το θέμα αυτό αποτελεί το συνδετικό κρίκο μεταξύ των θεωρητικών γνώσεων της φοίτησης μου στο τμήμα και των προβλημάτων που αντιμετωπίζονται στην πράξη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο, κλείνοντας τον κύκλο των μεταπτυχιακών μου σπουδών, θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου σε μια ομάδα ανθρώπων, οι οποίοι συνέβαλαν με την καθοδήγηση και την τεχνογνωσία τους, τόσο στη διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών και μετρήσεων όσο και στη σύνταξη της εργασίας αυτής. Η υλοποίηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη βοήθεια αυτών.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της μεταπτυχιακής μου εργασίας κ. Ηλία Σταμπολιάδη, για την ανάθεση της εργασίας αυτής, την διαρκή καθοδήγησή του σε κάθε φάση της εξέλιξής της, το αμέριστο ενδιαφέρον του για την πρόοδό της, καθώς επίσης και για τις γνώσεις που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια μέσα από τις διαλέξεις των μαθημάτων του. Ακόμα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετέχω στο ερευνητικό πρόγραμμα, μέσα από το οποίο είχα την ευκαιρία να αποκομίσω επιπρόσθετη επιστημονική γνώση και εμπειρία.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο για την πολύτιμη βοήθεια του στη μικροσκοπική και ακτινοσκοπική εξέταση (XRD) των δειγμάτων και για τη συμβολή του στην περάτωση αυτής της εργασίας, αξιολογώντας την. Ένα μεγάλο ευχαριστώ απευθύνεται στην λέκτορα κ. Δέσποινα Πεντάρη για τις χρήσιμες παρατηρήσεις και υποδείξεις της όσον αφορά την ανάλυση των δειγμάτων της πειραματικής διαδικασίας και για την αποδοχή της να αξιολογήσει την παρούσα εργασία.

Ακόμα, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, ιδιαίτερα την κ. Όλγα Παντελάκη για την πολύτιμη βοήθειά της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης και της συγγραφής της εργασίας αυτής. Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Γεώργιο Αποστολάκη για την παρασκευή των δειγμάτων, η οποία έγινε στο παρασκευαστήριο του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Δεν θα ήταν δυνατόν να παραλείψω να ευχαριστήσω τις εταιρείες MAGMACOM A.E. και Ma'aden, για την ανάθεση της εργασίας στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και την αποστολή του μεταλλεύματος αντίστοιχα.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και την αδερφή μου για τη διαρκή υποστήριξη κάθε μου απόφασης και την αμέριστη συμπαράστασή τους, που επέτρεψαν την επιτυχή διεκπεραίωση όχι μόνο των μεταπτυχιακών σπουδών μου, αλλά και των προπτυχιακών. Χωρίς τη δικιά τους βοήθεια οτιδήποτε έχω επιτύχει

ως σήμερα θα ήταν ανέφικτο. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους και συναδέλφους μου για τα όμορφα φοιτητικά χρόνια που περάσαμε μαζί.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η εργαστηριακή διερεύνηση εμπλουτισμού μεταλλεύματος μαγνησίτη της περιοχής Zarghat της Σαουδικής Αραβίας. Το εξεταζόμενο δείγμα είναι κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης και προέρχεται από τον σωρό ακατέργαστου μεταλλεύματος (όπως έχει εξορυχτεί από το μεταλλείο) που έχει καταταμηθεί σε -2'' (50 mm) και κοσκινιστεί σε ½'' (13 mm) περίπου. Συνεπώς, παρελήφθη το χονδρομερές κλάσμα του εξορυχθέντος μεταλλεύματος.

Οι μακροσκοπικές και μικροσκοπικές αναλύσεις έδειξαν ότι αν και είναι ένα σχετικά πλούσιο μετάλλευμα που περιέχει περίπου 80% μαγνησίτη, εντούτοις φαίνεται πολύ δύσκολο να ληφθεί ένα υψηλής ποιότητας προϊόν (δίπτυρη μαγνησία) με πάνω από 90% MgO. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό απευθύνεται στη φύση του εν λόγω μεταλλεύματος και συγκεκριμένα στη σύμφυση των ορυκτών του. Έτσι, η ορυκτολογία και η σύμφυση των παρόντων ορυκτών με το μαγνησίτη προκάλεσαν τον χαρακτηρισμό του μαγνησίτη Zarghat ως πτωχό μετάλλευμα, παρά η περιεκτικότητα του σε MgO. Ο μαγνησίτης Zarghat εμπεριέχει λεπτές φλέβες δολομίτη και πολύ λεπτομερώς κατανεμημένο χαλαζία, όχι μόνο στις φλέβες δολομίτη, αλλά και στη μάζα του μαγνησίτη. Η σύμφυση αυτών των ορυκτών καθιστά την αποδέσμευσή τους πολύ δύσκολη και συνεπώς, το μετάλλευμα πρέπει να λειοτριβηθεί σε πολύ λεπτομερές μέγεθος ώστε να επιτευχθεί πλήρης αποδέσμευση.

Ο επιπρόσθετος περιορισμός στην επεξεργασία αυτού του μεταλλεύματος είναι ότι πρέπει να χρησιμοποιηθούν μόνο ξηρές μέθοδοι εμπλουτισμού, λόγω έλλειψης βιομηχανικού νερού στην περιοχή Zarghat. Επομένως, η έρευνα εστιάστηκε απαραίτητως στην ανάπτυξη ξηρών μεθόδων επεξεργασίας του μεταλλεύματος ώστε να επιτευχθεί ο εμπλουτισμός του. Παρόλα αυτά, το μετάλλευμα Zarghat εξετάστηκε και με υγρές μεθόδους έτσι ώστε να εκτιμηθεί η βέλτιστη ποιότητα (ή περιεκτικότητα) που μπορεί να επιτευχθεί, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης για τις ξηρές μεθόδους.

Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκαν δύο υγρές μέθοδοι επεξεργασίας, συγκεκριμένα τα βαρέα υγρά και η επίπλευση, έτσι ώστε να βρεθεί η βέλτιστη ποιότητα προϊόντος που μπορεί αυτό το μετάλλευμα να αποδώσει. Στόχος ήταν να χρησιμοποιηθεί αυτό το ποσοστό της περιεκτικότητας σε MgO ως πρότυπο αναφοράς για συγκριτική αξιολόγηση με τα αποτελέσματα των δύο ξηρών μεθόδων που εφαρμόστηκαν, του τριβο-

ηλεκτροστατικού διαχωρισμού και του διαχωρισμού με ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα.

Κατά αυτό τον τρόπο, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στα μεγέθη κάτω από 6,3 mm προκειμένου να αξιολογηθεί η αποδέσμευση που θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των βαρέων υγρών. Οι δοκιμές αυτές έδειξαν ότι υπάρχουν μερικά μέρη του μεταλλεύματος από τα οποία μπορεί να παραχθεί δίπυρη μαγνησία με MgO πάνω από 90-92%, αλλά η ανάκτηση είναι πολύ μικρή. Παρόλα αυτά, η βιομηχανική εφαρμογή μιας τέτοιας μεθόδου, δηλαδή των βαρέων διαμέσων, που είναι μια υγρή διαδικασία, δεν αναμένεται να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα εξαιτίας του μικρού εύρους των πυκνοτήτων των ορυκτών του μεταλλεύματος. Η μικροσκοπική μελέτη των προϊόντων που λήφθηκαν στις διάφορες πυκνότητες έδειξε ότι ο βαθμός αποδέσμευσης είναι πολύ χαμηλός, ακόμη και στα λεπτόκοκκα κλάσματα.

Παράλληλα, ένα μέρος του δείγματος εξετάστηκε με τη δοκιμή επίπλευσης με χρήση αμινών που αφαιρεί το πυρίτιο από τα πολύ λεπτομερή κοκκομετρικά μεγέθη προκειμένου να αποκτηθεί μια ένδειξη της βέλτιστης ποιότητας του προϊόντος που μπορεί να αποδώσει αυτή η υγρή μέθοδος. Το βέλτιστο αποτέλεσμα ήταν παραγωγή δίπυρης μαγνησίας με 95% MgO, αλλά με πολύ μικρή ανάκτηση και υψηλό κόστος αντιδραστηρίων που την καθιστούν μη ελκυστική ακόμα κι αν το νερό ήταν διαθέσιμο.

Σε δεύτερο στάδιο, έγινε επεξεργασία του μεταλλεύματος με ξηρές μεθόδους. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός για τα μεγέθη κάτω από 850 μm , ο οποίος διαφοροποιεί τα ορυκτά σύμφωνα με την ηλεκτρική φόρτιση που λαμβάνουν λόγω τριβής πριν εισέλθουν στο θάλαμο διαχωρισμού, που έχει μια διαφορά υψηλής τάσης μεταξύ δύο αντίθετων ηλεκτροδίων. Η διαδικασία εφαρμόστηκε στα κλάσματα -850 μm του ακατέργαστου μαγνησίτη και -500 μm της καυστικής μαγνησίας, αλλά δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η επόμενη προσπάθεια ήταν η εκμετάλλευση της διαφοράς θερμοκρασίας διάσπασης του μαγνησίτη (650°C) από την αντίστοιχη του δολομίτη (950°C) έτσι ώστε να αποδεσμευτεί εκλεκτικά, κατόπιν κατάτμησης, ο καυστικοποιημένος μαγνησίτης από το δολομίτη και το χαλαζία. Ο μαγνησίτης διασπάται στους 650°C περίπου παράγοντας χημικώς ενεργή καυστική μαγνησία (MgO). Ενώ, η χημική δομή του δολομίτη παραμένει αμετάβλητη μέχρι τους 950°C περίπου, όπου διασπάται σε MgO και CaO. Το MgO που παράγεται στους 650°C (μόνο από τον μαγνησίτη) είναι πολύ ελαφρύτερο από το δολομίτη και το χαλαζία που δεν υποβάλλονται σε κανέναν μετασχηματισμό σε αυτήν την θερμοκρασία.

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η εκλεκτική καυστικοποίηση συντελεί στην εκλεκτική θραύση που αποδεσμεύει τα νέα παραγόμενα ορυκτά και οδηγεί την μαγνησία στα χονδρότερα κοκκομετρικά κλάσματα. Έτσι, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια πνευματική βαρυτομετρική μέθοδος σε ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα, η οποία εκμεταλλεύεται τη διαφορά των πυκνοτήτων, με στόχο τον διαχωρισμό της μαγνησίας από το χαλαζία και το δολομίτη.

Για τις ανάγκες αυτών των εργαστηριακών δοκιμών σχεδιάστηκε από τον καθηγητή Η. Σταμπολιάδη και κατασκευάστηκε σε μηχανουργείο μια συσκευή διαχωρισμού ρευστοποιημένου στρώματος αέρα (air fluidized bed), η οποία αποτελείται από δέκα δακτυλίους και έναν διασκορπιστή αέρα. Η τροφή τοποθετήθηκε σε δύο δακτυλίους πάνω από το διασκορπιστή και ο αέρας εισήχθη στο κάτω μέρος της συσκευής αναγκάζοντας την τροφή να διαχωριστεί σε ρευστοποιημένα στρώματα. Το καυστικοποιημένο δείγμα κατατμήθηκε σε -2 mm ώστε να επιτευχθεί επαρκής αποδέσμευση. Τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν μέσω αυτής της ξηρής μεθόδου έδειξαν ότι ο διαχωρισμός του καυστικοποιημένου MgO από τα βαρύτερα ορυκτά δολομίτη και χαλαζία είναι δυνατός, παρά τη δυσκολία αποδέσμευσης που παρουσιάζει η φύση του μεταλλεύματος. Η βέλτιστη ποιότητα προϊόντος που λήφθηκε ήταν από το κλάσμα 0,5-1 mm δίπυρης μαγνησίας με 92,1% MgO.

Συνοψίζοντας, η καινοτόμος ξηρή μέθοδος του ρευστοποιημένου στρώματος αέρα παρουσίασε καλά αποτελέσματα αναφορικά με τη φύση του μεταλλεύματος και θα ήταν ακόμα καλύτερα αν το αρχικό δείγμα είχε καλύτερη ποιότητα. Όμως, η ανάγκη για πλήρη αποδέσμευση του μαγνησίτη Zarghat οδηγεί στη λεπτομερή θραύση του μεταλλεύματος και συνεπώς, στη δημιουργία πολύ λεπτόκοκκου υλικού το οποίο δεν είναι δυνατό να επεξεργαστεί με μια πνευματική μέθοδο διαχωρισμού. Επομένως, αξίζει να ακολουθηθεί ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός με χρήση καυστικής μαγνησίας που δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τον ακατέργαστο μαγνησίτη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	III
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	IV
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	VI
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	IX
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	XI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	XIV
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΜΑΓΝΗΣΙΤΗΣ.....	4
2.1 Χαρακτηριστικά	4
2.2 Τύποι κοιτασμάτων	5
2.2.1 Κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη.....	5
2.2.2 Κοιτάσματα σφιγρού ή κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη.....	7
2.2.3 Κοιτάσματα ιζηματογενούς μαγνησίτη (δευτερογενή κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη)	9
2.3 Προϊόντα	9
2.3.1 Καυστική μαγνησία.....	10
2.3.2 Δίπυρος μαγνησία	10
2.3.3 Τετηγμένη μαγνησία	12
2.4 Σύνθετη μαγνησία.....	13
2.5 Χρήσεις	15
2.6 Παγκόσμια κοιτάσματα.....	17
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ	22
3.1 Μέθοδος των βαρέων υγρών.....	22
3.2 Επίπλευση	23
3.2.1 Στάδια της μεθόδου	25
3.3 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός.....	29
3.3.1 Θεωρία.....	29
3.3.2 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής.....	32
3.4 Καυστικοποίηση	35
3.4.1 Κινητική της καυστικοποίησης.....	37
3.4.2 Μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης	38
3.5 Διαχωρισμός με ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (Air fluidized bed seperation)	41
3.5.1 Συσκευή ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα	43

3.6	Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης.....	44
3.6.1	Χημική ανάλυση δείγματος.....	47
3.7	Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ.....	47
3.7.1	Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος.....	49
4.	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΡΧΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	50
4.1	Προέλευση	50
4.2	Κοκκομετρία	50
4.3	Ορυκτολογική ανάλυση.....	51
4.4	Γενικές επισημάνσεις στις χημικές αναλύσεις	56
5.	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	57
5.1	Μελέτη αποδέσμευσης με βαρέα υγρά.....	57
5.1.1	Συμπεράσματα δοκιμής βαρέων υγρών	60
5.1.2	Ορυκτολογικές αναλύσεις από δοκιμή βαρέων υγρών	61
5.2	Επίπλευση	68
5.3	Καυστικοποίηση	71
5.4	Εκλεκτική θραύση	76
5.4.1	Παρατηρήσεις από την κατάτμηση	77
5.5	Διαχωρισμός με ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (Air-fluidized bed seperation)	78
5.5.1	Ορυκτολογική ανάλυση ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα.....	80
5.6	Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός.....	84
5.6.1	Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός της καυστικής μαγνησίας	85
5.6.2	Σύγκριση δοκιμών τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού	87
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	90
6.1	Ανακεφαλαίωση	90
6.2	Συμπεράσματα δοκιμών εμπλουτισμού	91
6.3	Προτάσεις	92
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	95
1.	Ακτινοδιαγράμματα από το περιθλασίμετρο (XRD)	95

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

2.1: Κρυσταλλικό πλέγμα μαγνησίτη.	4
2.2: Κοίτασμα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη, φλεβικού τύπου (Pohl, 1990).	8
2.3: Προϊόντα από επεξεργασία του μαγνησίτη.	9
2. 4: (α) Περίκλαστο και (β) Κρυσταλλικό πλέγμα περικλάστου	11
2.5: Χρήσεις μαγνησίας.	16
2.6: Παγκόσμιοι παραγωγοί μαγνησίτη (Maps of World, 2003).	17
2.7: Παγκόσμια αποθέματα μαγνησίτη.	18
2.8: Παγκόσμια παραγωγή μαγνησίτη 2009.	20
2.9: Τιμή καυστικής μαγνησίας με 90-92% MgO τη διετία 2008-2010.	21
2.10: Τιμή διπύρου μαγνησίας με 97,5% MgO τη διετία 2008-2010.	21
2.11: Τιμή τετηγμένης μαγνησίας με 98% MgO τη διετία 2008-2010.	21
3.1: Κελί της επίπλευσης (Σταμπολιάδης, 2008).	24
3.2: Η αρχή του τριβο-εξηλεκτρισμού (triboelectrification) (Lee & Shin, 2003)	31
3.3: Σχηματική παράσταση της διάταξη του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωριστή (Soong, et al., 1998).	33
3.4: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής.	33
3.5: Ηλεκτροστατικός θάλαμος.	34
3.6: Σχέση πίεσης και θερμοκρασίας διάσπασης του μαγνησίτη (Shand, 2006).	36
3.7: Βήματα της θερμικής διάσπασης του μαγνησίτη (Shand, 2006).	38
3.8: Μεταφορά υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωση (Shand, 2006).	39
3.9: Στάδια της πυροσυσσωμάτωσης (Shand, 2006).	40
3.10: Βασική αρχή ρευστοποιημένου στρώματος, (α) Στατικό, (b) Ρευστοποιημένο, (c) Αναβράζον στρώμα (Avidan, et al., 2000).	42
3.11: Εργαστηριακός εξοπλισμός για ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (ο σωλήνας αέρα και ο διασκορπιστής).	43
3.12: Δύο δακτύλιοι με ρευστοποιημένο υλικό πάνω από το διασκορπιστή.	44
3.13: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993).	44
3.14: Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993).	45

3.15: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού των ακτίνων-X (Κωστάκης, 1999).....	48
3.16: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.....	49
4.1: Τυχαίοι κόκκοι μαγνησίτη με ορατές φλέβες δολομίτη.	51
4.2: Φλέβα δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης)	52
4.3: Εγκλείσματα χαλαζία μέσα στον μαγνησίτη (Q=χαλαζίας)	53
4.4: Δολομίτης και χαλαζίας στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας).....	53
4.5: Φλέβα δολομίτη με χαλαζία στα όρια (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας).....	54
4.6: Λεπτομερείς κρύσταλλοι χαλαζία και δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας)	54
4.7: Φλέβες δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης)	55
5.1: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO ₂ % και CaO % για το κλάσμα 1,7 - 6,3mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.	58
5.2: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO ₂ % και CaO % για το κλάσμα 0,425 - 1,7mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.	59
5.3: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO ₂ % και CaO % για το κλάσμα 0,106 - 0,425mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.	59
5.4: Περιεκτικότητα σε MgO % των αθροιστικώς βαρύτερων βαρυτομετρικών κλασμάτων του μαγνησίτη.....	60
5.5: Κατανομή πυκνοτήτων κάθε μεγέθους.....	60
5.6: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 1,75 -6,3 mm	62
5.7: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 0,425 -1,75 mm	62
5.8: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 0,106 -0,425 mm	63
5.9: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 1,75 -6,3 mm	63
5.10: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 0,425 -1,75 mm	64
5.11: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 0,106 -0,425 mm	64
5.12: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 1,75 -6,3 mm	65
5.13: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 0,425 -1,75 mm	65
5.14: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 0,106 -0,425 mm	66

5.15: Επιπλεύσαν 2,7, κλάσμα 0,425 -1,75 mm	67
5.16: Επιπλεύσαν 2,7, κλάσμα 0,106 -0,425 mm	67
5.17: Ανάκτηση βάρους και χημικές αναλύσεις συναρτήσει της προσθήκης αντιδραστηρίου.....	70
5.18: Παραγωγή προϊόντος συναρτήσει της περιεκτικότητας σε SiO ₂ %	70
5.19: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης.....	71
5.20: Απώλεια βάρους κατά την διάρκεια της καυστικοποίηση.	72
5.21: Βάρος των καυστικοποιημένων προϊόντων έπειτα από θράυση σε -1,75mm.	72
5.22: Περιεκτικότητα σε MgO και βάρος του υπολείμματος.	73
5.23: Περιεκτικότητα σε SiO ₂ και CaO του στερεού υπολείμματος.	73
5.24: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας.	74
5.25: Αναλογία CaO προς SiO ₂ στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.	77
5.26: Χημικές αναλύσεις των καυστικοποιημένων προϊόντων στους 650°C και στους 950°C.	77
5.27: Διάγραμμα ροής των δοκιμών.	78
5.28: Συμπύκνωμα από το δεύτερο στάδιο καθαρισμού της δοκιμής ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.....	81
5.29: Απορρίμμα από το δεύτερο στάδιο καθαρισμού της δοκιμής ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.....	81
5.30: Χημικές αναλύσεις προϊόντος και απορρίμματος.	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

2.1: Ορυκτολογικές φάσεις σε ισορροπία με το MgO στο σύστημα MgO-CaO-SiO ₂	12
2.2: Αποθέματα και παγκόσμια παραγωγή οξειδίων μαγνησίτη (U.S.Geological Survey, 2009; U.S.Geological Survey, 2010).....	18
2. 3: Παγκόσμια παραγωγή μαγνησίτη (metric tons) (British Geological Survey, 2010; British Geological Survey, 2011; Kramer, 2010).....	19
2.4: Τιμές προϊόντων μαγνησίτη.....	20
3.1: Πίνακας : Συνήθη βαρέα υγρά (Σταμπολιάδης, 2008).	22
4.1: Κατανομή μεγέθους του αρχικού δείγματος.....	50
4.2: Ορυκτολογική και χημική ανάλυση του μεταλλεύματος	51
4.3: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του θραυσμένου προϊόντος.	55
4.4: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του αθροιστικώς διερχόμενου.	55
4.5: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του αθροιστικώς παραμένουστος.	56
5.1: Χημικές αναλύσεις βαρυτομετρικών κλασμάτων μαγνησίτη.....	57
5.2: Χημικές αναλύσεις των αθροιστικώς βαρύτερων βαρυτομετρικών κλασμάτων μαγνησίτη ως είχε και μετά την πύρωση.	58
5.3: Αποτελέσματα δοκιμής επίπλευσης.	68
5.4: Χημικές αναλύσεις αθροιστικώς επιπλεύσαντος (απόρριμμα).....	69
5.5: Χημικές αναλύσεις παραμένουστος (προϊόν).	69
5.6: Χημικές αναλύσεις του υπολείμματος για το κλάσμα -1,75 mm.	72
5.7: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας.	74
5.8: Ορυκτολογικές φάσεις σε κάθε θερμοκρασία.	75
5.9: Χημικές αναλύσεις του καυστικοποιημένου κλάσματος -2mm, 650 °C.....	76
5.10: Χημικές αναλύσεις του καυστικοποιημένου κλάσματος -2mm, 950 °C.....	76
5.11: Αποτελέσματα δοκιμής ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.	79
5.12: Αποτελέσματα δοκιμής ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα, Κλάσμα 1 -2 mm.	80
5.13: Ισοζύγιο μάζας προϊόντος και απορρίμματος.....	82
5.14: Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων από το ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα.	83

5.15: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του κλάσματος –850 μm	84
5.16: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός ακατέργαστου μαγνησίτη, χαλύβδινος σωλήνας, 20 kV.	84
5.17: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός ακατέργαστου μαγνησίτη, PVC σωλήνας, 20 kV.	85
5.18: Σχετικό σφάλμα (%).	85
5.19: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός καυστικής μαγνησίας, χαλύβδινος σωλήνας, 17,5kV.	86
5.20: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός καυστικής μαγνησίας, PVC σωλήνας, 17,5kV.	86
5.21: Σχετικό σφάλμα (%).	87
5.22: Ασβεστίτης – χαλαζίας.	87
5.23: Καθαρός μαγνησίτης – χαλαζίας.	88
5.24: Καθαρή καυστική μαγνησία – χαλαζίας.	88
5.25: Καυστική μαγνησία Zarghat.	89

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μαγνησίτης είναι ορυκτό ανθρακικό άλας του μαγνησίου (MgCO_3) και χρησιμοποιείται ως πηγή για την παραγωγή μαγνησίας (MgO) η οποία μπορεί να παραχθεί υπό μορφή καυστικής μαγνησίας, όταν θερμανθεί στους 1000°C περίπου, ή υπό μορφή δίπυρης μαγνησίας, όταν θερμανθεί πάνω από τους $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$. Η καυστική μαγνησία είναι μια χημικώς ενεργή ουσία χαμηλής πυκνότητας, κυρίως άμορφη με περιορισμένη κρυστάλλωση. Απεναντίας, η δίπυρος μαγνησία είναι μια χημικώς αδρανής κρυσταλλική ουσία υψηλότερης πυκνότητας από την καυστική μαγνησία και ονομάζεται περίκλαστο. Λόγω του υψηλού σημείου τήξης του περικλάστου (2800°C) χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πυρίμαχων υλικών.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προσμίξεων από το αρχικό δείγμα του μεταλλεύματος μαγνησίτη Zarghat με σύγχρονες μεθόδους εμπλουτισμού και η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την αποδοτικότητά τους. Οι κύριες προσμίξεις των μεταλλευμάτων μαγνησίτη είναι τα οξείδια CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 που βρίσκονται σε ορυκτά πυριτικών αλάτων, κυρίως σερπεντίνη και χαλαζία, καθώς επίσης και σε ορυκτά ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου, κυρίως δολομίτη. Η απομάκρυνση των βλαπτικών προσμίξεων, κυρίως των CaO και SiO_2 για τα υδροθερμικά κοιτάσματα, οι οποίες επιδρούν δυσμενώς στην ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων, είναι δύσκολη. Όλες οι προσμίξεις του μαγνησίτη βρίσκονται με διαφορετική ορυκτολογική μορφή, γεγονός που επηρεάζει τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος ο οποίος βασίζεται στην εκμετάλλευση της διαφοράς των ορυκτολογικών ιδιοτήτων (φυσικών ή φυσικοχημικών) μεταξύ του χρήσιμου ορυκτού και του στείρου.

Συγκεκριμένα, το CaO απαντάται με μορφή δολομίτη $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ και οι ιδιότητές του δεν παρουσιάζουν ουσιαστική διαφορά με τις αντίστοιχες του μαγνησίτη. Το SiO_2 απαντάται με μορφή σερπεντίνη $3(\text{MgO, FeO})\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ή άλλα μαγνησιούχα πυριτικά ορυκτά, καθώς και με μορφή χαλαζία SiO_2 . Ο σερπεντίνης διαφέρει με το μαγνησίτη στην πυκνότητα, τη μαγνητική διαπερατότητα και την επιφανειακή ενέργεια προσρόφησης (χημεία επιφάνειας). Οι μέθοδοι εμπλουτισμού που εκμεταλλεύονται αυτές τις διαφορές των ιδιοτήτων είναι ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός, ο μαγνητικός διαχωρισμός και η επίπλευση αντίστοιχα. Η διαφορά στην μαγνητική διαπερατότητα οφείλεται κυρίως στην αντικατάσταση των ατόμων του μαγνησίου από άτομα σιδήρου (Stamboliadis, 2008; Pantelaki & Stamboliadis, 2008).

Οι τρεις προαναφερόμενες μέθοδοι εμπλουτισμού χρησιμοποιούνται στην πράξη για το διαχωρισμό του σερπεντίνη, καθώς και για την απομάκρυνση του Fe_2O_3 μαζί με το SiO_2 . Όμως, το SiO_2 που βρίσκεται με μορφή χαλαζία είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστεί με βαρυτομετρικό ή με μαγνητικό διαχωρισμό. Έτσι, η επίπλευση δια αφρού είναι η μόνη μέθοδος που απομακρύνει το SiO_2 σε οποιαδήποτε μορφή αυτό βρίσκεται (σερπεντίνη ή χαλαζία), αφού προϋποθέτει την λειοτρίβηση του υλικού που βελτιώνει την αποδοτικότητα της μεθόδου διαχωρισμού λόγω της επιτεύξιμης αποδέσμευσης (Stamboliadis, 2008; Pantelaki & Stamboliadis, 2008).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του στόχου της παρούσας εργασίας είναι η βαρυτομετρική μέθοδος διαχωρισμού με βαρέα υγρά (heavy liquids separation), η επίπλευση (flotation), η καυστικοποίηση (calcination), ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός (tribo-electrostatic separation) και ο διαχωρισμός ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα (air fluidized bed). Πριν από κάθε μέθοδο εμπλουτισμού, το μετάλλευμα υποβλήθηκε σε κατάτμηση και έπειτα σε κοσκίνηση για την εύρεση του μεγέθους των κόκκων ώστε να γίνει κοκκομετρική ταξινόμηση του υλικού σε ομάδες ισοδιάστατων ή σχεδόν ισοδιάστατων κλασμάτων. Στην περίπτωση της επίπλευσης και του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού, το μετάλλευμα υποβλήθηκε σε λειοτρίβηση ώστε να ελαττωθεί το μέγεθος των κόκκων που συντελεί στην επαρκή αποδέσμευση του χρήσιμου ορυκτού από τα στείρα.

Η μέθοδος των βαρέων υγρών και η επίπλευση αποτελούν υγρές μεθόδους επεξεργασίας. Η μέθοδος των βαρέων υγρών εκμεταλλεύεται τη διαφορά των ειδικών βαρών των ορυκτών. Έτσι, με τη βοήθεια των βαρέων υγρών το στείρο υλικό επιπλέει λόγω της μικρής του πυκνότητας, ενώ ο μαγνησίτης καταβυθίζεται λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητάς του. Η επίπλευση εκμεταλλεύεται την επιφανειακή ενέργεια προσρόφησης (χημεία επιφάνειας) και βασίζεται στην υδροφοβία ή την υδροφιλία του χρήσιμου και του στείρου ορυκτού, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία, το υδροφοβο ορυκτό είναι το στείρο, που σημαίνει ότι είχαμε ανάστροφη επίπλευση.

Ο διαχωρισμός ρευστοποιημένου στρώματος αέρα και ο τριβο-ηλεκτοστατικός διαχωρισμός αποτελούν ξηρές μεθόδους επεξεργασίας. Η μέθοδος του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού εκμεταλλεύεται τη διαφορά των φορτίων που αποκτούν τα ορυκτά μέσω της μεταξύ τους τριβής ή επαφής με ένα τρίτο υλικό, συνήθως τα τοιχώματα ενός σωλήνα, και διαχωρίζονται εισερχόμενα σε ηλεκτροστατικό θάλαμο όπου εφαρμόζεται υψηλή συνεχής τάση. Η εκλεκτική καυστικοποίηση εκμεταλλεύεται τη διαφορά θερμοκρασίας διάσπασης των ορυκτών. Τέλος, ο διαχωρισμός με

ρευστοποιημένο στρώμα αέρα εκμεταλλεύεται τη διαφορά των πυκνοτήτων των παραγόμενων ορυκτών καυστικοποίησης, δηλαδή μεταξύ της παραγόμενης μαγνησίας, του μερικώς διασπασμένου δολομίτη και του χαλαζία που δεν επηρεάζεται η δομή του από την καυστικοποίηση.

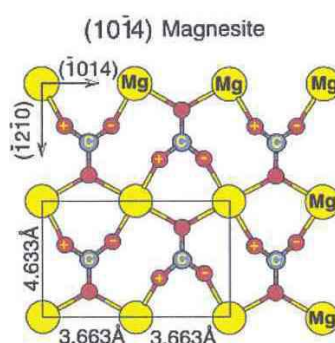
Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των προαναφερόμενων δοκιμών εμπλουτισμού, θα συμβάλλει στην επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού μεταξύ των μεθόδων, ώστε να επιτευχθεί η ανάκτηση ενός συμπυκνώματος με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε MgO.

Στην εργασία, αρχικά, περιγράφονται διάφορα θεωρητικά στοιχεία όπως τα χαρακτηριστικά και οι χρήσεις του μαγνησίτη και των προϊόντων του, οι τύποι των κοιτασμάτων και οι εμφανίσεις τους, τα παγκόσμια αποθέματα, η παγκόσμια παραγωγή καθώς επίσης η τιμή του μαγνησίτη και των προϊόντων του που διαμορφώνεται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε MgO. Στην συνέχεια, ακολουθούν η περιγραφή των πειραματικών διαδικασιών που εξετάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας, καθώς και η περιγραφή του αρχικού δείγματος, όπου αναφέρονται η προέλευση, η κοκκομετρική ανάλυση, η ορυκτολογική και η χημική ανάλυσή του. Τέλος, παρατίθεται η περιγραφή της πειραματικής μελέτης και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μεθόδων με τα συμπεράσματα και την αξιολόγησή τους, καθώς και οι προτάσεις για περαιτέρω μελλοντική έρευνα.

2. ΜΑΓΝΗΣΙΤΗΣ

2.1 Χαρακτηριστικά

Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος (MgCO_3) είναι το σημαντικότερο από τα ορυκτά του μαγνησίου¹ και η χημική του σύσταση είναι 47,8% MgO και 52,2% CO_2 . Είναι ανθρακικό άλας του μαγνησίου και μαζί με το δολομίτη CaCO_3 , MgCO_3 και τα ορυκτά των εβαποριτών καρναλλίτη ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), μπισοφίτη ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και κιζερίτη ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), αποτελεί τα σημαντικότερα μη πυριτικά ορυκτά του Mg. Ως μέλος της ομάδας του ασβεστίτη που περιλαμβάνει τα ορυκτά του ασβεστίτη και δολομίτη, κρυσταλλώνεται σε ρομβόεδρα στο τριγωνικό σύστημα και έχει παρόμοια δομή με αυτή του ασβεστίτη, με λίγο μικρότερη κυψελίδα, λόγω του μικρότερου μεγέθους του ιόντος του μαγνησίου (Εικόνα 2.1)² (Λαμπροπούλου, 2003).



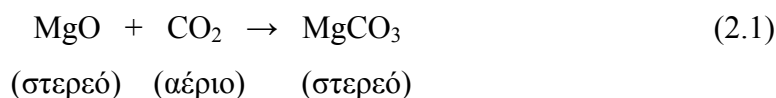
Εικόνα 2.1: Κρυσταλλικό πλέγμα μαγνησίτη.

Το χρώμα του μαγνησίτη, όταν δεν περιέχει ξένες προσμίξεις, είναι άσπρο και μοιάζει με τον ασβεστίτη. Για αυτό, ενώ το ορυκτό μαγνησίτης ήταν γνωστό πριν από πολλούς αιώνες, δεν είχε διακριθεί από τον ασβεστίτη και μόνο το 1755 αναγνωρίστηκε σαν ένα ξεχωριστό ορυκτό. Έχει τέλειο σχισμό (10-11), υαλώδη μη μεταλλική (αλαμπή) λάμψη, πυκνότητα 2,98 -3,44 g/cm^3 , μοριακό βάρος 84,3 και σκληρότητα περίπου ίση με 4 της κλίμακας Mohs (3,5-5, ανάλογα με την κρυσταλλογραφική διεύθυνση). Η πυκνότητα των ακτίνων-X για τον μαγνησίτη είναι 3,01 g/cm^3 στους 26 °C. Η ειδική θερμική χωρητικότητά του είναι 75,45 J/mol K (18,05 cal/deg mol) στους 25 °C. Η

¹ Τα μαγνησιούχα ορυκτά, τα οποία απαντώνται στη φύση, είναι κατά αύξουσα σειρά περιεκτικότητας σε μαγνήσιο τα ακόλουθα: το Περίκλαστο, ο Βρουσίτης, ο Μαγνησίτης, ο Σερπεντίνης, ο Υδρομαγνησίτης, ο Χουντίτης, ο Δολομίτης, ο Κιζερίτης, ο Καρναλίτης και ο Καιανίτης.

² Περράκη, Θ., Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα, Μαγνησίτης, Πηγή: www.metal.ntua.gr, Πρόσβαση: 20/01/2011.

πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του μαγνησίτη από τα στοιχεία σε πρότυπη θερμοκρασία και πίεση (standard temperature and pressure, STP) έχει υπολογιστεί ότι είναι -1113,28 kJ/mol (-266,33 kcal/mol, Εξίσωση 2.1) (Shand, 2006).



Τα κύρια συστατικά του μαγνησίτη είναι το MgO και το CO₂ ενώ, ορισμένοι μαγνησίτες περιέχουν και FeO, που κυμαίνεται από 0,02 - 7,22 %, με τη μορφή FeCO₃ (5-30%). Οι πλούσιες σε FeO ποικιλίες ονομάζονται μπруνεριτες (5-30% FeCO₃) και αποτελούν ενδιάμεσα μέλη μιας ισόμορφης σειράς, η οποία έχει ως ακραία μέλη το μαγνησίτη (MgCO₃) και το σιδηρίτη (FeCO₃).

Το ανθρακικό μαγνήσιο είναι πρακτικά αδιάλυτο σε νερό ελεύθερο σε CO₂. Η ύπαρξη διαλυμένου CO₂ στο νερό αυξάνει την διαλυτότητα του ανθρακικού μαγνησίου. Όμως, τα περισσότερα ανιόντα είναι παρόντα ως διανθρακικά παρά ως ανθρακικά (Εξίσωση 2.2).



Η ύπαρξη αδιάλυτων αλάτων επηρεάζει τη διαλυτότητα του μαγνησίτη με ή χωρίς την παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα. Η διαλυτότητά του αυξάνεται με την ύπαρξη χλωριούχων, θεικών και νιτρικών αλάτων (Shand, 2006).

2.2 Τύποι κοιτασμάτων

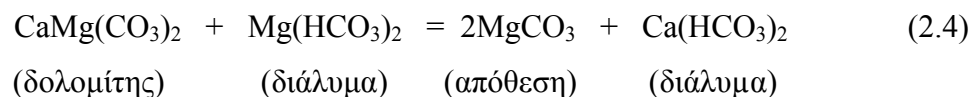
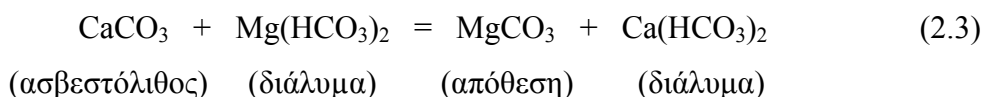
Στη φύση απαντά με δύο μορφές, τον κρυσταλλικό μαγνησίτη και τον στιφρό ή κρυπτοκρυσταλλικό μαγνησίτη, γνωστό στην Ελλάδα ως λευκόλιθο (Λαμπροπούλου, 2003). Υπάρχουν, όμως, τρεις τύποι κοιτασμάτων μαγνησίτη με οικονομική σημασία (Χρηστίδης, 2002; Κωστάκης, 2003):

2.2.1 Κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη

Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης συνδέεται με δολομίτες και ασβεστόλιθους. Έχει εμφανή κρυσταλλικότητα, σκληρότητα κατά Mohs 3,5 -4 και ειδικό βάρος 3,02 (ή και περισσότερο λόγω παρουσίας σιδήρου). Απαντά υπό μορφή ευμεγέθων κρυστάλλων, των οποίων το μέγεθος είναι συνήθως μεγαλύτερο από 1 mm και μπορεί να φτάσει και

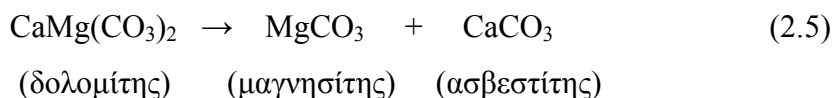
αρκετά εκατοστά³. Είναι δυνατόν να περιέχει σε μικρές ποσότητες γραφίτη, λεπτοδιαμερισμένο σιδηροπυρίτη, γλωρίτη, ρουτίλιο κ.α. Οι ξένες αυτές προσμίξεις βρίσκονται κυρίως μεταξύ των κόκκων του μαγνησίτη αλλά ορισμένες φορές, μπορεί να περικλείονται και μέσα στους κόκκους. Μέσω κατακλάσεως, είναι δυνατόν οι προσμίξεις σιδηροπυριτίου, όταν αυτές υπάρχουν σε ένα κοίτασμα μαγνησίτη, να εκτεθούν σε οξειδωτικές συνθήκες και να προκύψουν έτσι διάφορα υδροξείδια του σιδήρου ή και γκαιτίτης.

Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης περιέχει σίδηρο όχι μόνο με την μορφή σιδηροπυριτίου ή υδροξείδιων αλλά, κυρίως, με την μορφή μικτών κρυστάλλων $MgCO_3$ - $FeCO_3$. Έτσι, εμφανίζει ποικιλία χρωμάτων, όπως τεφρό, κιτρινωπό, καστανωπό, εξαιτίας των προσμίξεων αυτών. Είναι πολύ σπάνιο να βρεθεί σε καθαρή κατάσταση και γενικά περιέχει ποσότητες σιδήρου, ασβεστίου και πυριτίου. Συνήθως, σχηματίζεται από την επίδραση πυριγενών πετρωμάτων και των συνδεδεμένων με αυτά διαλυμάτων που περιέχουν όξινο ανθρακικό μαγνήσιο σε ασβεστόλιθους και δολομίτες (Λαμπροπούλου, 2003):



Ο σχηματισμός αυτός γίνεται σε δύο στάδια (Χρηστίδης, 2002; Κωστάκης, 2003):

- A. Στο πρώτο στάδιο, η επίδραση πλούσιων σε CO_2 διαλυμάτων στον προϋπάρχοντα δολομίτη σε θερμοκρασίες μικρότερες των $200^\circ C$ οδηγεί στη δημιουργία ρευστών με λόγο $Ca:Mg \cong 1$.
- B. Η θέρμανση αυτών των διαλυμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $200^\circ C$ οδηγεί σε μετατροπή του δολομίτη σε μαγνησίτη και στη δημιουργία ρευστών πλούσιων σε Ca. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αποδολομιτίωση και φαίνεται παρακάτω:



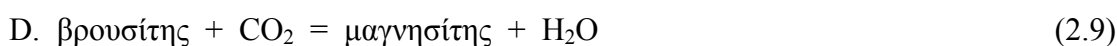
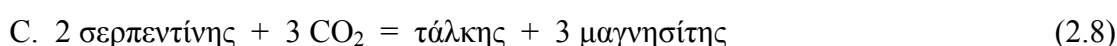
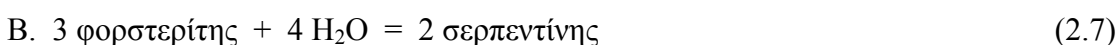
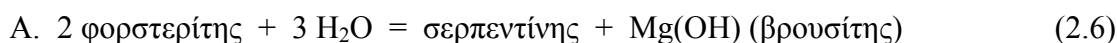
Αποθέσεις αυτής της μορφής εμφανίζονται στην Αυστρία, Βραζιλία, ΗΠΑ, Κίνα, Βόρεια Κορέα, Ρωσία, Τσεχοσλοβακία κ.λπ.

³ Περράκη, Θ., Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα, Μαγνησίτης, Πηγή: www.metal.ntua.gr, Πρόσβαση: 20/01/2011.

2.2.2 Κοιτάσματα στιφρού ή κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη

Ο λευκόλιθος είναι μικροκρυσταλλικός, με μέγεθος κόκκων 4 -10 μm . Παλαιότερα είχε καθιερωθεί ο όρος “άμορφος μαγνησίτης” επειδή υπήρχε η αντίληψη ότι βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση. Κατόπιν αποδείχτηκε ότι είναι κρυπτο- έως μικροκρυσταλλικός. Συνήθως, εμφανίζεται με μορφή βοτρυοειδών συσσωματωμάτων, είναι συμπαγής με χαρακτηριστικό κογχώδη θραυσμό και αναβράζει με αραιό υδροχλωρικό οξύ εν θερμώ. Η σκληρότητά του κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 5 και το ειδικό βάρος του μεταξύ 2,9 και 3. Έχει συνήθως πλήθος πόρων μεταξύ των κρυστάλλων, καθώς επίσης ξένες προσμίξεις. Οι προσμίξεις αυτές μπορεί να περιέχουν λίγο δολομίτη, μερικές φορές αρκετό χαλαζία, χαλκιδόνιο και οπάλιο, που σχηματίστηκαν μετά τη γένεση του κοιτάσματος.

Οι συγκεντρώσεις του μαγνησίτη φιλοξενούνται μέσα σε περιδοτίτες-σερπεντινίτες, αποσαθρωμένους, εξαλλοιωμένους ή καλά διατηρημένους, με τη μορφή φλεβών (stockwerk) ή ακανόνιστων μαζών, ενώ συνήθως έχει ως σύνδρομα σερπεντίνη, χαλαζία (με τη μορφή χαλκηδόνιου ή οπάλιου), δολομίτη κ.λπ. (Καρανίκας & Φραγκίσκος, 1996; Λαμπροπούλου, 2003). Οι ανεπιθύμητες προσμίξεις κυμαίνονται σε χαμηλότερα ποσοστά σε σχέση με τον κρυσταλλικό, με αποτέλεσμα το λευκό χρώμα του. Σχηματίζεται συνήθως κατά την σερπεντινίωση υπερβασικών πετρωμάτων και την έκπλυση του Mg από τους σερπεντινίτες από υδροθερμικά διαλύματα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



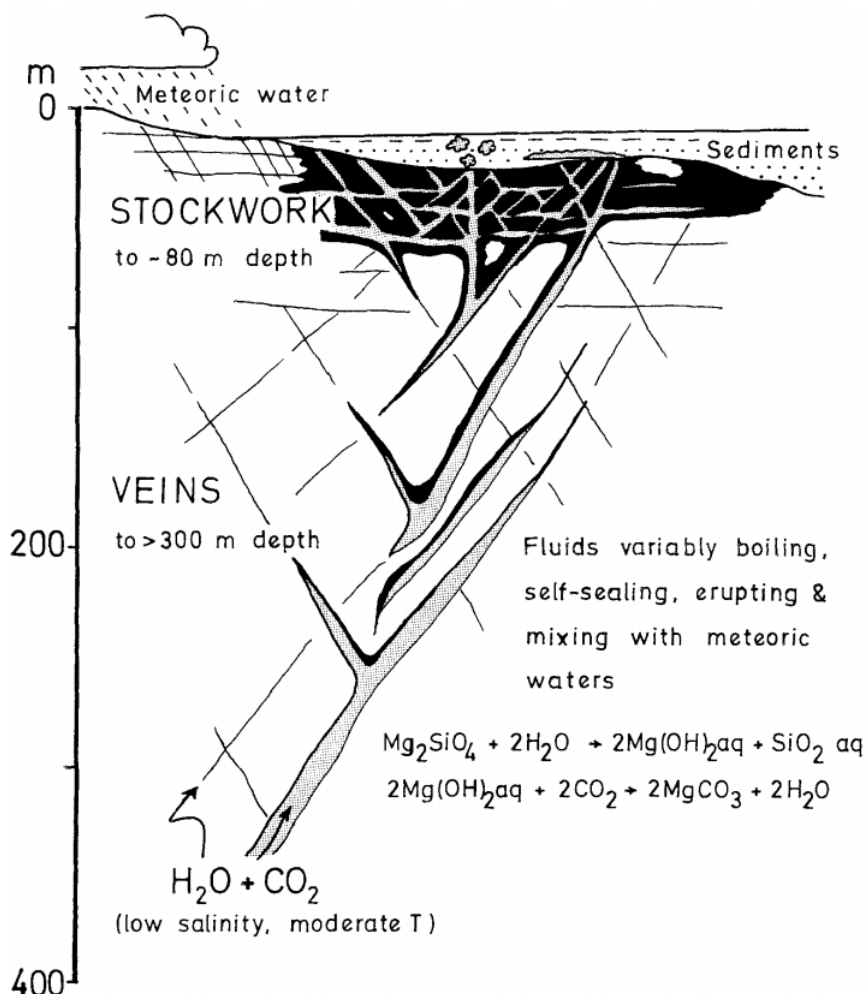
Από τις παραπάνω αντιδράσεις παρατηρείται ότι ο μαγνησίτης δεν σχηματίζεται απευθείας από την εξαλλοίωση του ολιβίνη, αλλά μεσολαβεί η δημιουργία σερπεντίνης και/ή βρουσίτη. Έτσι, σύνδρομα ορυκτά του κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη είναι ο σερπεντίνης, ο τάλκης και ο βρουσίτης. Όμως, ο τρόπος δημιουργίας αυτού του τύπου μαγνησίτη περιορίζει συνήθως το ποσό των επιβλαβών προσμίξεων σε μικρά ποσοστά Fe, Ca και Si.

Αρχικά, υπήρχε η αντίληψη ότι ο σχηματισμός του μαγνησίτη γινόταν από κατερχόμενα οξυανθρακούχα διαλύματα, δηλαδή λόγω της αποσάρθρωσης υπεργενώς.

Σήμερα, όμως, είναι γνωστό ότι αυτό μπορεί να συμβαίνει μόνο στις μαγνησιακές φλέβες κοντά στην εδαφική επιφάνεια και ότι ο μαγνησίτης σχηματίζεται κυρίως από ανερχόμενα οξυανθρακούχα διαλύματα (υπογενώς). Αυτό αποδεικνύεται από το βάθος της ορυκτογενέσεως (250 m), το βάθος των φλεβών (μέχρι 20 m) και τη συχνή διάταξη αυτών κατά μήκος τεκτονικών γραμμών (Εικόνα 2.2) (Παντελάκη, 1993).

Τέτοιες εμφανίσεις απαντώνται στην πρώην Γιουγκοσλαβία, Ελλάδα, Ινδία, Τουρκία, Σαουδική Αραβία κ.λπ.

Οι δύο τύποι μαγνησίτη διαφέρουν ως προς την καθαρότητα, τη σκληρότητα και το ειδικό βάρος. Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης είναι βαρύτερος και λιγότερο σκληρός (ε.β. >3,02, H: 3,5 -4,0) από το λευκόλιθο, ο οποίος είναι περισσότερο καθαρός, με μικρότερο ειδικό βάρος και μεγαλύτερη σκληρότητα (ε.β.: 2,9 -3,0, H: 3,5 -5,0). Το μεγαλύτερο ειδικό βάρος του κρυσταλλικού μαγνησίτη οφείλεται στην παρουσία σιδηρίτη, που μαζί με τα CaCO_3 , Al_2O_3 και SiO_2 βρίσκονται στο μαγνησίτη υπό μορφή ξένων προσμίξεων.



Εικόνα 2.2: Κοίτασμα κρυσταλλικού μαγνησίτη, φλεβικού τύπου (Pohl, 1990).

2.2.3 Κοιτάσματα ιζηματογενούς μαγνησίτη (δευτερογενή κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη)

Ο μαγνησίτης ιζηματογενούς προέλευσης μοιάζει με μάργα και εμφανίζεται σε τριτογενείς λεκάνες πλούσιες σε σερπεντινίτες. Προέρχονται από υπόγεια θερμά νερά πλούσια σε CO₂ τα οποία διέλυσαν το μαγνήσιο των σερπεντινιτών και στη συνέχεια το απέθεσαν σε λιμναίο περιβάλλον με τη μορφή ιζημάτων που περιέχουν κυρίως μαγνησίτη, βρουσίτη, δολομίτη και πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου. Προκύπτει από την αποσάθρωση κοιτασμάτων μαγνησίτη, κρυπτοκρυσταλλικού κυρίως τύπου. Τα κοιτάσματα αυτά περιέχουν και διάφορα ποσοστά Fe, Al, Cr, Mn, Na και Ca, το περιεχόμενο των οποίων ποικίλλει από κοιτάσμα σε κοιτάσμα.

2.3 Προϊόντα

Ο όρος “μαγνησίτης”, κατά λέξη αναφέρεται μόνο στο φυσικό ορυκτό. Στο εμπόριο, όμως, εννοούνται και τα προϊόντα του, την καυστική, τη δίπυρη και την τετηγμένη μαγνησία (Εικόνα 3.3) και μερικές φορές και τον μπруνεριτή (ενδιάμεσο προϊόν της ισόμορφης σειράς μαγνησίτη-σιδηρίτη, με περιεκτικότητα σε FeCO₃, 5-30%)⁴. Η μαγνησία παράγεται κυρίως, μέσω θερμικής διάσπασης, από τον στιφρό αλλά και τον κρυσταλλικό μαγνησίτη (Εξίσωση 3.8) ενώ, σπάνια μπορεί να παραχθεί και από άλλα ορυκτά όπως, δολομίτη, βρουσίτη, χουντίτη και σερπεντινίτη. Άλλη εμπορικά σημαντική πηγή μαγνησίας προέρχεται από τη χημική επεξεργασία του θαλασσινού νερού μέσω της οποίας παράγεται η επονομαζόμενη σύνθετη μαγνησία (αναλυτικότερη αναφορά στην ακόλουθη ενότητα 2.4).



Εικόνα 2.3: Προϊόντα από επεξεργασία του μαγνησίτη.

⁴ Περράκη, Θ., Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα, Μαγνησίτης, Πηγή: www.metal.ntua.gr, Πρόσβαση: 20/01/2011.

Οι ποιότητες (grade) που παράγονται περιλαμβάνουν τον ακατέργαστο μαγνησίτη (crude magnesite), την καυστική μαγνησία (caustic calcined magnesia), τη δίπυρο μαγνησία (dead burned magnesia), την τετηγμένη μαγνησία (fused magnesia) και τα οξείδια του μαγνησίου που προέρχονται από την καυστική μαγνησία, όπως υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), θεικό μαγνήσιο (MgSO_4). Τέλος, η προέλευση-πηγή της μαγνησίας καθορίζει τα κρίσιμα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της παραγόμενης μαγνησίας, όπως την καθαρότητα (85-99% MgO), την αναλογία CaO/SiO_2 , την φαινόμενη πυκνότητα και το μέγεθος των κρυστάλλων της⁵.

2.3.1 Καυστική μαγνησία

Η καυστική μαγνησία (οξείδιο του μαγνησίου, MgO) ή καυστικός φρυγμένος μαγνησίτης είναι το προϊόν, που παράγεται όταν θερμανθεί ο μαγνησίτης στους 700 - 1000 °C, οπότε το μεγαλύτερο τμήμα του CO_2 απομακρύνεται, ενώ παραμένει 2-7% CO_2 , ανάλογα με τη θερμοκρασία ψησίματος (700 -1200°C). Η καυστική μαγνησία που παράγεται με τη θερμική διάσπαση του μαγνησίτη σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, κάτω από τους 1000°C, είναι πορώδης, χαμηλής πυκνότητας και χημικώς ενεργή. Πολύ εύκολα ενυδατώνεται προς $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ή ενανθρακώνεται προς MgCO_3 ακόμη και με την υγρασία ή το CO_2 της ατμόσφαιρας.

Η παγκόσμια παραγωγή καυστικής μαγνησίας (που προέρχεται από μαγνησίτη) είναι 8,5 εκατ. τόνοι ετησίως και το μεγαλύτερο μέρος της αντιστοιχεί στην Κίνα (49%). Άλλοι σημαντικοί παραγωγοί μαγνησίας είναι η Αυστρία, η Βραζιλία, η Ελλάδα, η Ρωσία, η Σλοβακία, η Ισπανία και η Τουρκία⁵.

2.3.2 Δίπυρος μαγνησία

Με περαιτέρω θέρμανση, πάνω από 1450°C και για αρκετό χρόνο (συνήθως στους 1800°C, ή και περισσότερο), παράγεται η δίπυρη μαγνησία ή πυρίμαχη μαγνησία ή πλήρως καμένος μαγνησίτης, που έχει λιγότερο από 0,5 % CO_2 . Έτσι, παράγεται ένα ισχυρά πυρίμαχο αδρανές, συμπαγές υλικό το οποίο δε διαβρώνεται εύκολα και έχει υψηλό σημείο τήξεως (2800°C). Επίσης, έχει υψηλή πυκνότητα που συνεπάγεται χαμηλό πορώδες και πολύ μικρή χημική δραστηριότητα των μεγεθυμένων πλέον κρυστάλλων

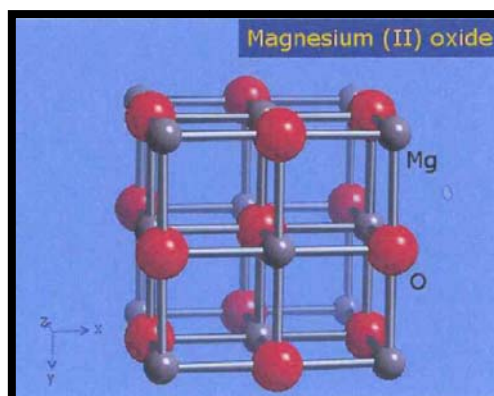
⁵ Industrial Minerals, Πηγή: <http://www.indmin.com/MarketTracker/197198/Magnesia.html?id=MG-C>, Πρόσβαση: 20/01/2011.

περίκλαστο. Τα ακριβή χαρακτηριστικά των διαφόρων ποιοτήτων δίτυρης μαγνησίας είναι συνάρτηση της καθαρότητας και του είδους των προσμίξεων του μαγνησίτη από τον οποίο προέρχονται.

Οι ιδιότητες της μαγνησίας εξαρτώνται από την ποιότητα της. Συγκεκριμένα, η χαμηλής ποιότητας μαγνησία έχει περιεκτικότητα σε MgO που κυμαίνεται μεταξύ 80% και 90% και φαινόμενη πυκνότητα 3,10 -3,35 g/cm³. Ενώ, η υψηλής ποιότητας έχει περιεκτικότητα 90 -99% σε MgO και φαινόμενη πυκνότητα 3,40 -3,45 g/cm³. Οι κρυσταλλίτες της υψηλής ποιότητας δίτυρης μαγνησίας είναι μεγαλύτεροι και καλύτερα ανεπτυγμένοι από τους αντίστοιχους της χαμηλής ποιότητας. Η χαμηλής ποιότητας μαγνησία προέρχεται συνήθως από τον ακατέργαστο μαγνησίτη ή από πολφούς υδροξειδίου του μαγνησίου. Ενώ, η υψηλής ποιότητας μαγνησία προέρχεται από διεργασία διπλής καύσης (double-burning process) χρησιμοποιώντας υψηλής καθαρότητας καυστική μαγνησία η οποία μετατράπηκε σε pellets και θερμάνθηκε περαιτέρω (Shand, 2006).



(α)



(β)

Εικόνα 2. 4: (α) Περίκλαστο και (β) Κρυσταλλικό πλέγμα περικλάστου

Η καυστική και η δίτυρος μαγνησία διαφέρουν, κύρια, στην πυκνότητα, στη δομή του κρυστάλλου και στο σημείο τήξης. Η δίτυρος μαγνησία έχει το κρυσταλλικό πλέγμα του ορυκτού περίκλαστο (MgO) (Εικόνα 2.4α, β), το οποίο θεωρείται ότι, μαζί με τον στισοβίτη (πολύμορφο του χαλαζία), είναι από τα κύρια συστατικά του κατώτερου μανδύα. Το περίκλαστο εμφανίζεται σπάνια στη φύση. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί ότι ο όρος “περίκλαστο” χρησιμοποιείται στο εμπόριο για να περιγράψει τη δίτυρη μαγνησία με υψηλό περιεχόμενο MgO⁶.

⁶ Περράκη, Θ., Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα, Μαγνησίτης, Πηγή: www.metal.ntua.gr, Πρόσβαση: 20/01/2011.

Άλλο κριτήριο για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας δίτυρης μαγνησίας είναι οι προσμίξεις που έχει. Έτσι, οι κύριες προσμίξεις της είναι το SiO_2 και το CaO και προφανώς ο λόγος αυτών των οξειδίων έχει μεγάλη επίδραση στις ορυκτολογικές φάσεις που σχηματίζονται και στο αντίστοιχο σημείο τήξεως των φάσεων αυτών, όπως αυτά παρατηρούνται ακολούθως, στον Πίνακα 2.1. Συγκεκριμένα, αν ο λόγος CaO/SiO_2 είναι μικρότερος από 1,86, τότε στις φάσεις ισορροπίας περιλαμβάνονται και ενώσεις χαμηλού σημείου τήξεως και συνεπώς μειώνεται η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Διαφορετικά, όταν ο λόγος CaO/SiO_2 παίρνει την τιμή 1,86 τότε είναι ιδανικός γιατί συνυπάρχει με το περικλάστο μόνο η πυρίμαχη φάση του πυριτικού ασβεστίου. Σε μεγαλύτερες τιμές εμφανίζεται και η φάση του πυριτικού τριασβεστίου. Όμως, αυτή η φάση κατά την ψύξη μπορεί να διασπαστεί σε πυριτικό διασβέστιο και ελεύθερη άσβεστο. Η τελευταία είναι καταστροφική για το πυρίμαχο επειδή ενυδατώνεται εύκολα προς υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)_2) και θρυμματίζεται (Κοντόπουλος, 1983; Shand, 2006).

Πίνακας 2.1: Ορυκτολογικές φάσεις σε ισορροπία με το MgO στο σύστημα MgO-CaO-SiO_2 .

Λόγος Βαρών CaO/SiO_2	Ορυκτό	Τύπος	Σημείο τήξεως (°C)
<0,93	Φορσερίτης	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1900
	Μοντισελλίτης	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1485
0,93	Μοντισελλίτης	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1485
0,93-1,40	Μοντισελλίτης	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1485
	Μερβινίτης	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1570
1,40	Μερβινίτης	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1570
1,40-1,86	Μερβινίτης	$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1570
	Πυριτικό διασβέστιο	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2110
1,86	Πυριτικό διασβέστιο	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2110
1,86-2,80	Πυριτικό διασβέστιο	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2110
	Πυριτικό τριασβέστιο	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1900
2,80	Πυριτικό τριασβέστιο	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1900
>2,80	Πυριτικό τριασβέστιο	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1900
	Άσβεστος	CaO	2560

2.3.3 Τετηγμένη μαγνησία

Η τετηγμένη μαγνησία αποτελείται κατά βάση από οξείδιο του μαγνησίου και προέρχεται από τα δύο στάδια θερμικής επεξεργασίας του μαγνησίτη, δηλαδή την πύρωση και την τήξη. Πρόκειται για μαγνησία που αποκτάται από ηλεκτροτήξη του μαγνησίτη (σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου τήξεως του περικλάστου). Το υλικό της τροφής μπορεί να είναι καυστική μαγνησία, δίτυρη μαγνησία ή μαγνησίτης. Η θερμοκρασία παραγωγής της είναι πάνω από τους 2750°C και συνήθως απαιτούνται 12 ώρες για να ολοκληρωθεί η διεργασία της τήξης. Η τήξη βοηθά την ανάπτυξη πολύ

μεγάλων κρυστάλλων περικλάστου, πάνω από 1000 μm , συγκριτικά με αυτούς της διπύρου μαγνησίας που είναι 50 -100 μm . Η πυκνότητα του περικλάστου προσεγγίζει την θεωρητικά μέγιστη τιμή της που είναι 3,58 g/cm^3 .

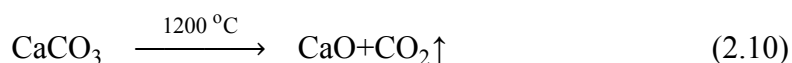
Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται εύκολα η απομάκρυνση των προσμίξεων (ασβεστίου, πυριτίου, σιδήρου κλπ) και λαμβάνεται υψηλής καθαρότητας μαγνησία. Συνεπώς, η τετηγμένη μαγνησία είναι ανώτερης ποιότητας από τη δίπτυρο, αφού έχει υψηλή περιεκτικότητα σε MgO που κυμαίνεται μεταξύ 96% και 99%, πυκνότητα $>3,5 \text{ g/cm}^3$, χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 , αναλογία SiO_2/CaO ίση με 2/1 και μέγεθος κρυστάλλων μεγαλύτερο από 1000 μm . Όμως, η παραγωγή της έχει μεγάλο κόστος (κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας 3500-4500 kWh/ton) και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις (Λαμπροπούλου, 2003; Shand, 2006).

Η τετηγμένη μαγνησία παράγεται στις χώρες Αυστραλία, Βραζιλία, Κίνα, Ισραήλ, Ιαπωνία, Κορέα, Μεξικό, Ρωσία, Αγγλία και ΗΠΑ. Η παγκόσμια παραγωγή τετηγμένης μαγνησίας υπολογίζεται στους 560.000 τόνους το έτος (t/yr), από τους οποίους οι 372.000 τόνοι παράγονται στην Κίνα.

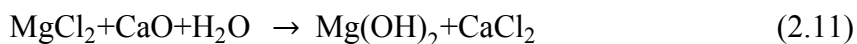
2.4 Σύνθετη μαγνησία

Η μαγνησία που παράγεται κατά την περίτξη του φυσικού μαγνησίτη έχει χημική σύσταση που ποικίλλει ανάλογα με το κοίτασμα του μαγνησίτη. Όμως, απαιτείται η παραγωγή προϊόντων σταθερών χαρακτηριστικών από διάφορες πρώτες ύλες. Έτσι, τεράστιες ποσότητες μαγνησίας σταθερής χημικής σύστασης παράγονται από το Mg που περιέχει εν διαλύσει το νερό της θάλασσας και ονομάζεται σύνθετη μαγνησία (Χρηστίδης, 2002).

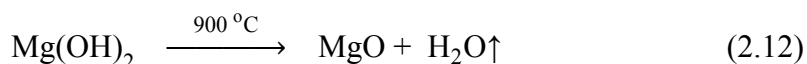
Η βιομηχανική παραγωγή αυτού του είδους μαγνησίας περιλαμβάνει πρώτα την παραγωγή του μέσου κατακρήμνισης και έπειτα ακολουθεί η παραγωγή της. Έτσι, μέσω φρύξεως ασβεστόλιθου (CaCO_3) ή δολομίτη ($(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$) παράγεται η άσβεστος (CaO).



Στη συνέχεια ενυδατώνεται και έπειτα αναμιγνύεται με θαλασσινό νερό. Το Mg κατακρημνίζεται ως υδροξείδιο του μαγνησίου ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) υπό μορφή αιωρήματος, το οποίο κατασταλάζει σε μεγάλα ντεπόζιτα.



Έπειτα, πλάκες υλικού που περιέχουν 50-75% στερεάς μάζας πυρώνονται σε θερμοκρασία 900°C και με αυτό τον τρόπο προκύπτει η καυστική μαγνησία. Το υλικό, στη συνέχεια, πρεσάρεται σε μορφή pellets και μετά από πύρωση παράγεται ένα στιφρό πυρίμαχο προϊόν.



Γενικά, η καθαρότητα της σύνθετης μαγνησίας είναι ανώτερη της μαγνησίας που προέρχεται από το μαγνησίτη, δεδομένου ότι η ποιότητα του μαγνησίτη διαφέρει ανάλογα με την περιοχή του κοιτάσματος. Παρόλα αυτά, τα προϊόντα που παράγονται με αυτή τη μέθοδο περιέχουν MgO συνήθως περισσότερο από 97% κ.β. και είναι κατάλληλα για ειδικές χρήσεις. Οι προσμίξεις που είναι πιθανό να έχει είναι $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,3$, $\text{SiO}_2 < 0,5$ και $\text{CaO} < 1,0$ % κ.β.. Η σύνθετη μαγνησία έχει μικρότερο μέγεθος κόκκων και κρυσταλλιτών, αλλά μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα από την καυστική μαγνησία. Λόγω της υψηλότερης καθαρότητάς της, η σύνθετη μαγνησία είναι «λευκότερη» από την καυστική μαγνησία (Shand, 2006).

Τέλος, πολλές χώρες στις οποίες η ύπαρξη μαγνησίτη είναι σπάνια ή ανύπαρκτη στηρίχθηκαν στην εκμετάλλευση του θαλασσινού νερού που αποτέλεσε την φθινή πρώτη ύλη για την παραγωγή της σύνθετης μαγνησίας. Ακόμη και σήμερα όμως γίνονται προσπάθειες ώστε το τελικό προϊόν να έχει χαμηλά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων και η θαλάσσια μαγνησία να είναι ανταγωνιστική του μικροκρυσταλλικού φυσικού μαγνησίτη.

Συγκεκριμένα, χώρες που παράγουν θαλάσσια μαγνησία είναι η Ιαπωνία, η Κίνα, η Γαλλία, η Ινδία, η Ιρλανδία, το Ισραήλ, η Ιταλία, η Αγγλία, οι ΗΠΑ κλπ (Λαμπροπούλου, 2003; Κοντόπουλος, 1983). Η παγκόσμια παραγωγή σύνθετης μαγνησίας ανέρχεται στους 925.000 τόνους ετησίως⁷. Γενικά, όμως, η μαγνησία από θαλασσινό νερό έχει υποδεέστερες φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με την φυσική. Κύριο μειονέκτημά της είναι η περιεκτικότητά της σε βόριο, το οποίο δρα σαν δηλητήριο για τα πυρίμαχα τούβλα (Παντελάκη, 1993).

⁷ Industrial Minerals, Πηγή: <http://www.indmin.com/MarketTracker/197198/Magnesia.html?id=MG-C>, Πρόσβαση: 20/01/2011.

2.5 Χρήσεις

Στην φυσική του μορφή ο μαγνησίτης χρησιμοποιείται σε σχετικά περιορισμένο αριθμό εφαρμογών, όμως ο θερμικά κατεργασμένος μαγνησίτης αποτελεί την κύρια πηγή μαγνησίας (MgO) που είναι η πρώτη ύλη για μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών προϊόντων ιδίως για την κατασκευή πυρίμαχων υλικών υψηλής τεχνολογίας. Η παρουσία πολλών προσμίξεων στον μαγνησίτη καθιστά συνήθως δύσκολη την κατεργασία του και επηρεάζει αρνητικά την πυριμαχικότητα του υλικού. Ιδιαίτερα επιβλαβείς είναι οι προσμίξεις CaO, SiO₂ και Fe₂O₃ και Al₂O₃ όταν αυτές βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό (Λαμπροπούλου, 2003).

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του χρησιμοποιείται στη βιομηχανία παραγωγής πυρίμαχων υλικών. Το κύριο συστατικό των πυριμάχων αυτών είναι το MgO (περίκλαστο), που παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξεως (2800 °C) και επιδεικνύει μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, στην προσβολή από οξείδια του σιδήρου, αλκάλια και ασβεστούχες σκωρίες (Λαμπροπούλου, 2003). Με την προσθήκη πυρίμαχου χρωμίτη (Cr₂O₃+Al₂O₃>57% και Cr₂O₃>30%) παράγονται τα χρωμιο-μαγνησιούχα πυρίμαχα, τα οποία βρίσκουν ευρεία χρήση στην επένδυση εσωτερικών επιφανειών φούρνων. Στη βιομηχανία των πυριμάχων εκτός από το μαγνησίτη χρησιμοποιούνται, επίσης, και τα μαγνησιούχα ορυκτά δολομίτης (CaCO₃.MgCO₃), ολιβίνης (Mg₂SiO₄), σερπεντίνης (H₄Mg₃Si₂O₉), τάλκης (H₂Mg₃Si₄O₁₂), δεδομένου ότι το MgO είναι άριστο πυρίμαχο υλικό⁸.

Ο μαγνησίτης χρησιμοποιείται, επίσης, στη βιομηχανία χάλυβα, στην τσιμεντοβιομηχανία, στη βιομηχανία θεικού οξέος και ζάχαρης, στην κατασκευή λιπασμάτων, κεραμικών, υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης, στη φαρμακοβιομηχανία, στην κατασκευή ελαστικών, στη παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου κ.λπ.

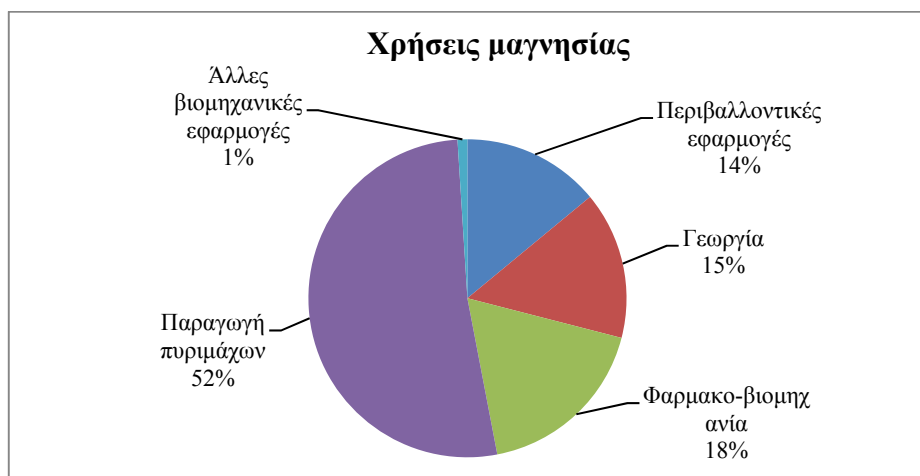
Μετά από ειδική επεξεργασία δίνει βιομηχανικά κράματα όπως:

- **Ηλεκτρονικά μέταλλα** με 90% Mg και το υπόλοιπο με Al, Zn, Mn και άλλα στοιχεία.
- **Μαγνάλιο** με 10 -30% Al και 90 -70% Mg.
- **Ντουραλουμίνιο** με 0,5 -2% Mg και το υπόλοιπο Al και λίγο Si.

Η καυστική μαγνησία δε χρησιμοποιείται ως πυρίμαχο υλικό, αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για την παραγωγή της δίτυρης μαγνησίας. Ενώ, χρησιμοποιείται, κύρια, στη

⁸ Περράκη, Θ., Βιομηχανικά ορυκτά & πετρώματα, Μαγνησίτης, Πηγή: www.metal.ntua.gr, Πρόσβαση: 20/01/2011.

βιομηχανία δομικών υλικών για την κατασκευή Sorel τσιμέντων, ειδικών τύπων πορσελάνης, κεραμικών, προϊόντων ειδών υγιεινής, βιομηχανικών δαπέδων. Χρησιμοποιείται, επίσης, ως βελτιωτικό εδαφών, ως πρόσθετο καυσίμων, στη βιομηχανία ελαστικών ως πληρωτικό, στη φαρμακοβιομηχανία, σε ζωοτροφές και στην παραγωγή λιπασμάτων (Εικόνα 2.5). Αναμεμιγμένη με $MgCl_2$ δίνει ειδικά υλικά στίλβωσης δαπέδων. Χρησιμοποιείται, επίσης, στη χημική βιομηχανία, ως χημικός επιταχυντής και χυτεύεται σε σωλήνες και μονωτικά καλύμματα.



Εικόνα 2.5: Χρήσεις μαγνησίας.⁹

Επίσης, μικρά ποσοστά MgO χρησιμοποιούνται στην παρασκευή υδροξειδίου του μαγνησίου ($Mg(OH)_2$), το οποίο λόγω της χαρακτηριστικής του υψηλής λευκότητας χρησιμοποιείται ως λευκό πληρωτικό υλικό, σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Τέλος, η καυστική μαγνησία, λόγω του βασικού της χαρακτήρα, χρησιμοποιείται σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές και κατέχει σημαντική θέση μεταξύ άλλων αντιδραστηρίων στην τεχνολογία προστασίας του περιβάλλοντος (Ζαμπετάκης & Καρατζοβάλης, 2003; Λόης & Αθανασιάδης, 1993).

Η δίτυρος μαγνησία θεωρείται υψηλού βαθμού πυρίμαχο και συνεπώς αποτελεί την κυριότερη πρώτη ύλη για την κατασκευή μαγνησιακών πυρίμαχων υλικών, αλλά και την απόληψη μεταλλικού Mg . Για την παρασκευή της, εκτός από τον μαγνησίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και δολομίτης. Η υψηλού βαθμού καθαρότητας μαγνησία για την κατασκευή υλικών πρώτης ποιότητας πρέπει να έχει πυκνότητα $>3,2 \text{ g/cm}^3$ και περιεκτικότητες σε οξείδια: $MgO >95\%$, $CaO <2,5\%$, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 <1\%$, $SiO_2 <1,5\%$ και έχει (Παντελάκη, 1993).

⁹ Industrial Minerals, Πηγή: <http://www.indmin.com/MarketTracker/197198/Magnesia.html?id=MG-C>, Πρόσβαση: 20/01/2011.

2.6 Παγκόσμια κοιτάσματα

Τα κοιτάσματα μαγνησίτη είναι συγκεντρώσεις ανθρακικού μαγνησίου με ποσοστό καθαρότητας 90-95% και τα αποθέματά του έχουν αρκετά εκατομμύρια τόνους εκμεταλλεύσιμου υλικού. Τα παγκόσμια αποθέματα εκτιμώνται ότι είναι περίπου 13 δισεκατομμύρια τόνοι και για το 2008 η παγκόσμια παραγωγή 21,9 εκατ. τόνοι το έτος (Πίνακας 2.2 και Εικόνα 2.6). Οι επτά χώρες στις οποίες βρίσκεται το 81% των αποθεμάτων είναι κατά φθίνουσα σειρά Ρωσία (27,2%), Κίνα (23%), Β. Κορέα (18,8%), Βραζιλία (4,1%), Αυστραλία (4%), Τουρκία (2,1%) και Σλοβακία (1,5%) (Εικόνα 2.6).



Εικόνα 2.6: Παγκόσμιοι παραγωγοί μαγνησίτη (Maps of World, 2003).

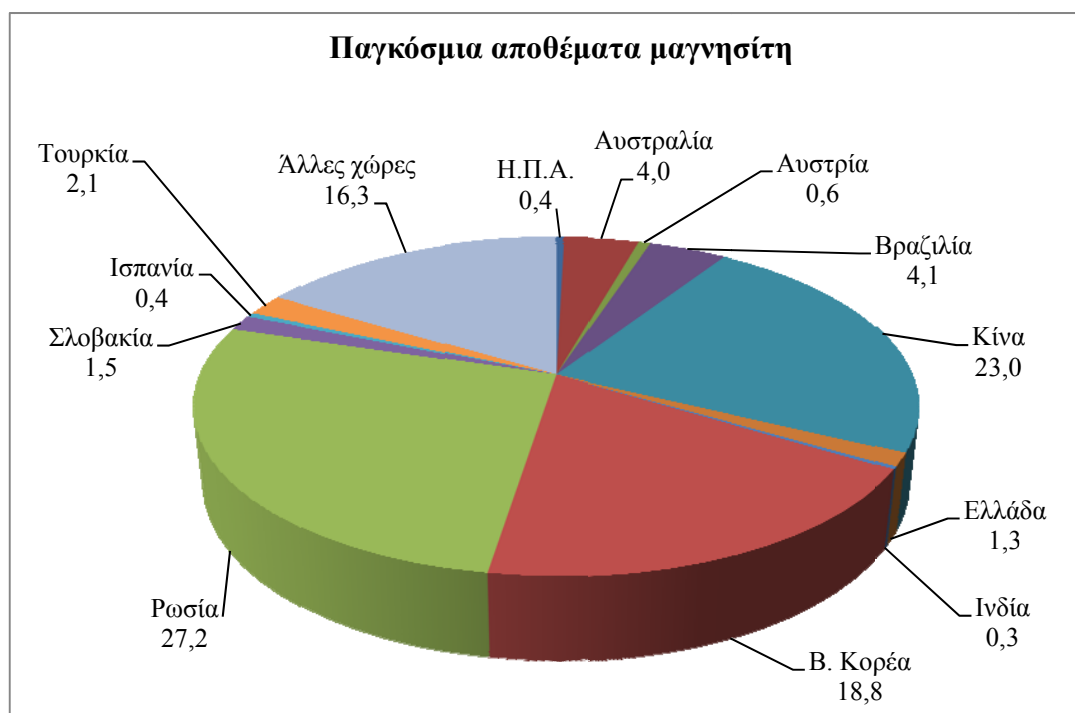
Εκτός από τις χώρες του Πίνακα 2.2, αποθέματα μαγνησίτη υπάρχουν στο Πακιστάν και το Σουδάν. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι κοιτάσματα με αποθέματα μικρότερα του 1 εκατ. τόνων υπάρχουν στο Μεξικό, Ιράν, Φιλιππίνες, Αυστραλία, Αίγυπτο και στη Ν. Αφρική¹⁰ (Shand, 2006; Kramer, 2010).

¹⁰ Industrial Minerals, Πηγή: <http://www.indmin.com/MarketTracker/197198/Magnesia.html?id=MG-C>, Πρόσβαση: 20/01/2011.

Πίνακας 2.2: Αποθέματα και παγκόσμια παραγωγή οξειδίων μαγνησίτη (U.S.Geological Survey, 2009; U.S.Geological Survey, 2010).

Χώρα	Παραγωγή οξειδίων μαγνησίτη (10 ³ tons)				Αποθέματα (10 ³ tons)
	2007	2008	2009	* 2010	
Η.Π.Α.	342	274	239	243	10.000
Αυστραλία	130	130	58	70	95.000
Αυστρία	202	230	231	230	15.000
Βραζιλία	93	115	115	100	99.000
Κίνα	1.960	2.880	3.170	3.200	550.000
Ελλάδα	144	101	94	100	30.000
Ινδία	103	101	98	100	6.000
Β. Κορέα	346	346	346	350	450.000
Ρωσία	346	346	288	300	650.000
Σλοβακία	173	274	231	230	35.000
Ισπανία	144	133	133	130	10.000
Τουρκία	605	605	576	600	49.000
Άλλες χώρες	145	165	167	170	390.000
Σύνολο	4.390 ^α	5.430 ^α	5.510 ^α	5.580 ^α	2.400.000

α: μη συμπεριλαμβανομένης της Αυστραλίας, * εκτιμώμενο



Εικόνα 2.7: Παγκόσμια αποθέματα μαγνησίτη.

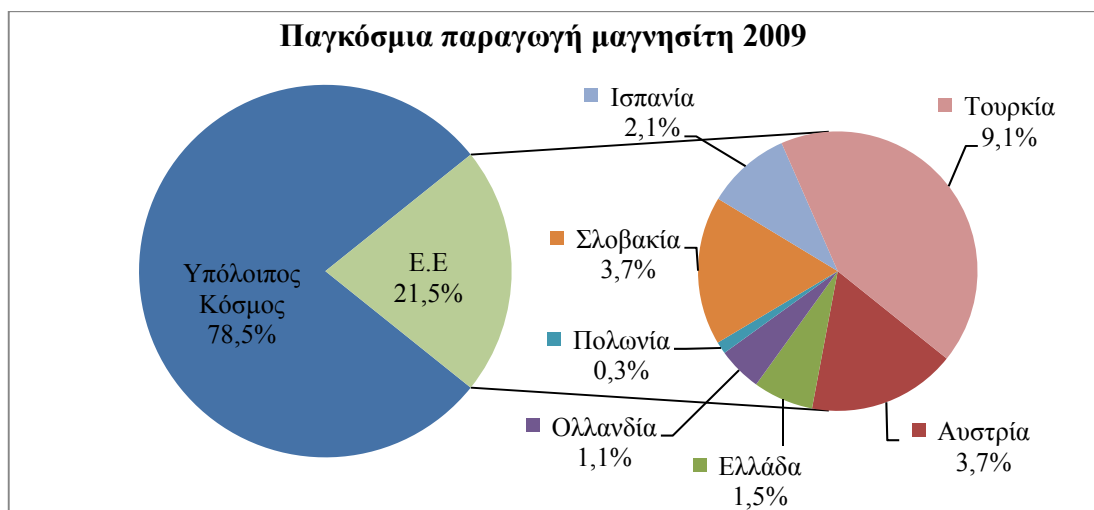
Οι μεγαλύτερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας μαγνησίτη παγκοσμίως, βρίσκονται στην Ρωσία και την Κίνα. Η τελευταία αποτελεί την μεγαλύτερη παραγωγό μαγνησίτη για το 2009 και συγκεκριμένα, η Κίνα, η Ρωσία και οι ΗΠΑ υπολογίζεται ότι παράγουν

τα δύο τρίτα (2/3) της παγκόσμιας παραγωγής μαγνησίτη. Η μεγαλύτερη παραγωγός μαγνησίτη για το 2009 στην Ε.Ε. ήταν η Τουρκία καταλαμβάνοντας το 42,6% της παραγωγής, ενώ σε παγκόσμιο επίπεδο το αντίστοιχο ποσοστό της ανερχόταν στο 9% (Πίνακας 2.3 και Εικόνα 2.7). Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζεται η παραγωγή του εμπορεύσιμου ακατέργαστου μαγνησίτη. Επίσης, θεωρείται ότι η Βουλγαρία παράγει μαγνησίτη, αλλά τα στοιχεία της δεν δημοσιεύονται ποσοτικά ούτε μπορούν να γίνουν αξιόπιστες προσεγγίσεις λόγω ελλιπούς πληροφορίας (Shand, 2006).

Πίνακας 2. 3: Παγκόσμια παραγωγή μαγνησίτη (metric tons) (British Geological Survey, 2010; British Geological Survey, 2011; Kramer, 2010).

Χώρα	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Αυστρία	715.459	693.754	769.188	811.556	837.476	544.716
Ελλάδα	552.300	471.000	463.277	351.414	361.165	380.834
Ολλανδία	245.495	285.336	293.006	*245.000	316.264	183.256
Πολωνία	57.900	55.300	63.000	65.000	60.000	47.000
Ρωσία	*2.600.000	*2.600.000	*2.600.000	*2.600.000	*2.600.000	*2.600.000
Σλοβακία	965.900	920.100	941.100	957.000	806.500	477.600
Ισπανία	567.504	556.129	520.646	463.850	* 440.700	*434.000
Τουρκία	3.732.952	2.372.206	2.088.033	1.984.908	2.143.047	*2.000.000
N. Αφρική	65.900	54.800	73.300	80.700	83.900	*84.000
Ζιμπάμπουε	749	893	939	1814	2549	449
Καναδάς ^α	* 180.000	* 180.000	* 180.000	* 180.000	* 180.000	*180.000
Γουατεμάλα	8.000	5.636	1.084	7.612	11.758	17.247
Βραζιλία	366.174	386.759	382.718	399.314	421.300	350.000
Κολομβία	36.000	38.000	40.000	42.000	38.000	*35.000
Κίνα	13.310.000	15.440.000	13.640.000	*14.000.000	*15.600.000	*15.000.000
Ινδία	383.953	340.674	238.981	252.849	245.930	258.828
Ιράν	88.194	94.850	187.764	112.229	115.987	*116.000
B. Κορέα	*1.200.000	*1.200.000	*1.200.000	*1.200.000	*1.200.000	*1.200.000
Πακιστάν	6.074	3.029	2.446	3.445	4.000	*4.000
Φιλιππίνες	3.201	2.413	3.630	3.600	3.976	3.872
Σαουδική Αραβία	—	45.000	...	...	...	...
Αυστραλία	586.393	631.572	482.027	343.424	126.000	*372.000
Σύνολο	25.672.148	26.377.451	24.171.139	24.105.715	25.598.552	24.288.802

* εκτιμώμενο σύμφωνα με παραγωγή προηγούμενων ετών, — μηδέν, ... μη διαθέσιμο, ^α από βρουσίτη και δολομίτη



Εικόνα 2.8: Παγκόσμια παραγωγή μαγνησίτη 2009.

Στην Ελλάδα, η μόνη εταιρεία που παράγει και εμπορεύεται μαγνησίτη (λευκόλιθος) είναι η Ελληνικοί Λευκόλιθοι στην Γερακινή Χαλκιδικής με ετήσια παραγωγή 400.000 τόνοι σε $MgCO_3$. Υπάρχουν μεγάλα αποθέματα καλής ποιότητας και η εταιρεία έχει ως εξαγωγός δεσπόζουσα θέση στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Παράγει καυστική και δίπυρη μαγνησία από τον μαγνησίτη και αντιμετωπίζει ισχυρό ανταγωνισμό από χώρες, όπως η Κίνα. (Τράπεζα πληροφοριών TEE, 2001) Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η Ελλάδα, σε παγκόσμια κλίμακα, είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη¹¹, καθώς και πρώτη στην εξαγωγή προϊόντων λευκόλιθου/μαγνησίτη στην ΕΕ (Τζεφέρη, 2009).

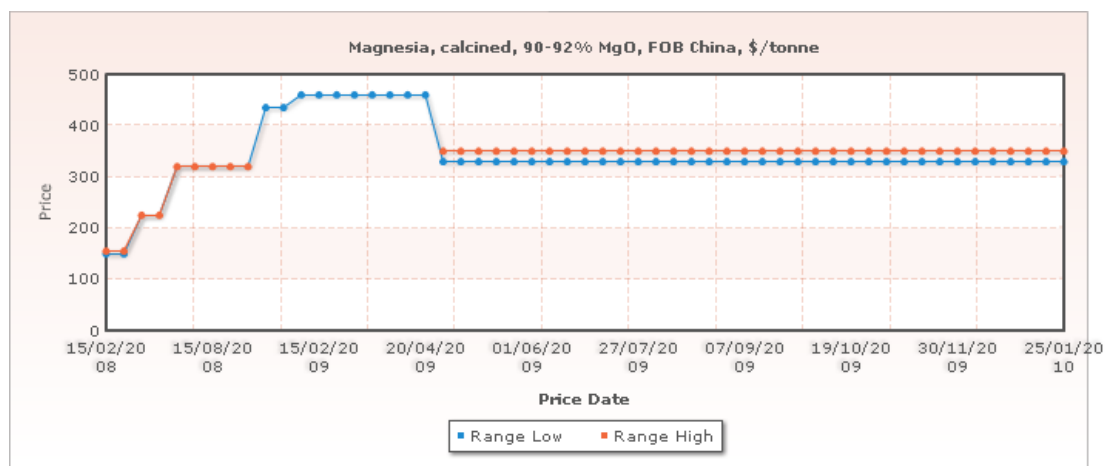
Τέλος, η τιμή των προϊόντων του μαγνησίτη εξαρτάται από το βαθμό καθαρότητας (Πίνακας 2.4 και Εικόνες 2.8 - 2.10). Όσο πιο πλούσιο είναι ένα προϊόν σε MgO τόσο αυξάνεται η τιμή του.¹²

Πίνακας 2.4: Τιμές προϊόντων μαγνησίτη.¹²

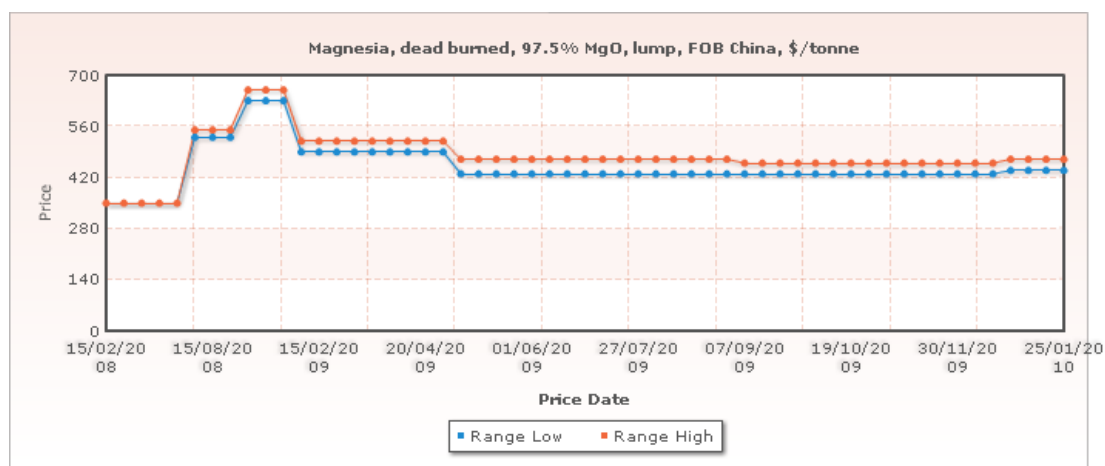
ΠΡΟΪΟΝ	ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΤΙΜΩΝ	ΧΑΜΗΛΗ	ΥΨΗΛΗ
↑ Δίπυρος μαγνησία, 92% MgO , FOB Κίνα, \$/ton	25/01/2010	380	410
↓ Καυστική μαγνησία, 90 -92% MgO , FOB Κίνα, \$/ton	25/01/2010	330	350
↑ Δίπυρος μαγνησία, 97,5% MgO , FOB Κίνα, \$/ton	25/01/2010	440	470
↑ Τετηγμένη μαγνησία, 98% MgO , FOB Κίνα, \$/ton	25/01/2010	800	850
↑ Τετηγμένη μαγνησία, 97% MgO , FOB Κίνα, \$/ton	25/01/2010	670	720

¹¹ Χουντίτης: Στην περιοχή της Κοζάνης υπάρχει μοναδική στον κόσμο εμφάνιση κοιτάσματος ιζηματογενούς ορυκτού του μαγνησίου. Χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς π.χ. σε χρώματα, ως επιβραδυντικό καύσης, κ.λπ. Παρά το γεγονός ότι διακινείται σε μικρές ποσότητες, έχει μεγάλη προστιθέμενη αξία, εφόσον ξηρανθεί και υποστεί μικρονική άλεση. Πριν από λίγα χρόνια το ορυκτό αυτό και η χρήση του ήταν άγνωστη στη χώρα μας και η αξιοποίησή του οφείλεται στην ιδιωτική πρωτοβουλία.

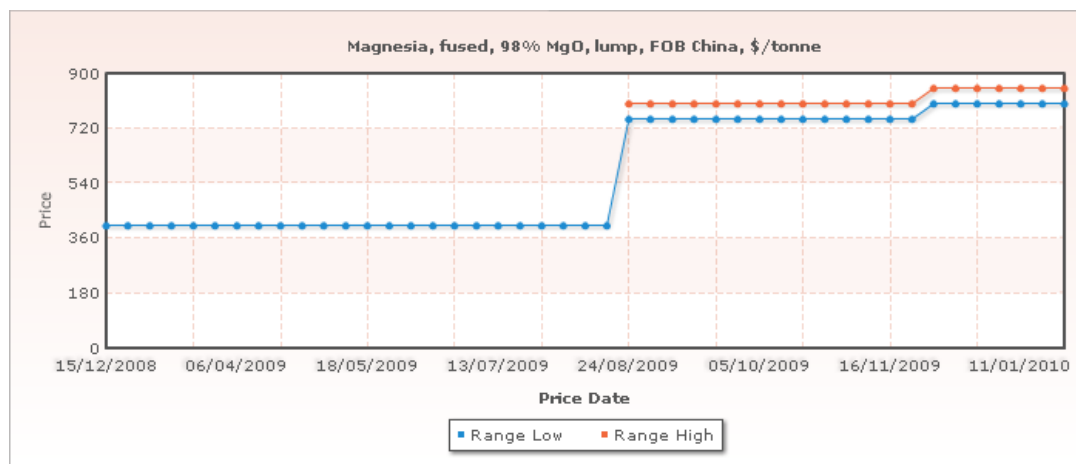
¹² Industrial Minerals, Πηγή: <http://www.indmin.com/MarketTracker/197198/Magnesia.html?id=MG-C>, Πρόσβαση: 20/01/2011.



Εικόνα 2.9: Τιμή καυστικής μαγνησίας με 90-92% MgO τη διετία 2008-2010.



Εικόνα 2.10: Τιμή διπύρου μαγνησίας με 97,5% MgO τη διετία 2008-2010.



Εικόνα 2.11: Τιμή τετηγμένης μαγνησίας με 98% MgO τη διετία 2008-2010.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

3.1 Μέθοδος των βαρέων υγρών

Η μέθοδος των βαρέων υγρών αποτελεί μια βαρυτομετρική μέθοδο εμπλουτισμού μεταλλευμάτων και εφαρμόζεται για τη διαπίστωση της εμπλουτισιμότητας ενός μεταλλεύματος ή για τον έλεγχο της αποδοτικότητας ενός εργοστασίου εμπλουτισμού. Η μέθοδος, αυτή, εκμεταλλεύεται τη διαφορά των πυκνοτήτων των προς διαχωρισμό ορυκτών, η οποία πρέπει να είναι εμφανής ώστε να υπάρχει ικανοποιητικός διαχωρισμός. Το αποτέλεσμα της μεθόδου εξαρτάται, επίσης, από το μέγεθος και το σχήμα των τεμαχιδίων (Σταμπολιάδης, 2008).

Γενική αρχή της μεθόδου είναι ότι ένα σώμα αιωρείται σε ένα υγρό όταν έχει το ίδιο ειδικό βάρος με το υγρό. Συγκεκριμένα, επιπλέει όταν έχει μικρότερο ειδικό βάρος από το υγρό, ενώ καταβυθίζεται όταν έχει μεγαλύτερο. Για παράδειγμα, αν σε ένα υγρό με πυκνότητα ρ_v προσθέσουμε κόκκους δύο ορυκτών α και β με αντίστοιχες πυκνότητες $\rho_\alpha < \rho_v$ και $\rho_v < \rho_\beta$, τότε οι κόκκοι του ορυκτού α θα επιπλεύσουν (float), ενώ αυτοί του ορυκτού β θα βυθιστούν (sink). Τα ορυκτά έχουν πυκνότητες αρκετά μεγαλύτερες από το νερό και, για αυτό το λόγο, ένα υγρό που έχει ενδιάμεση πυκνότητα μεταξύ δύο ορυκτών ονομάζεται βαρύ υγρό. Τα βαρέα υγρά είναι οργανικά υγρά και παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Πίνακας : Συνήθη βαρέα υγρά (Σταμπολιάδης, 2008).

Οργανικά υγρά	Πυκνότητα g/cm ³
Φωσφορικό τριαιθύλιο	1,07
Τετραχλωράνθρακας	1,59
Βρωμοφόρμιο	2,89
Τετραβρωμοαιθάνιο	2,96
Ιωδιούχο μεθυλένιο	3,31
Διάλυμα Clerici	4,50

Επομένως, η μέθοδος βασίζεται στο διαχωρισμό των ορυκτών του μεταλλεύματος κατά ειδικά βάρη με τη βοήθεια μιας σειράς βαρέων υγρών, των οποίων αυξάνεται σταδιακά η πυκνότητα. Τα βαρέα υγρά χρησιμοποιούνται όχι μόνο για το διαχωρισμό ελεύθερων κόκκων δύο ορυκτών αλλά και σύμμικτων κόκκων με διαφορετικά ποσοστά συμμετοχής της κάθε ορυκτολογικής φάσης. Ανεξαρτήτως του τρόπου παρασκευής τους,

τα βαρέα υγρά είναι ομογενείς υγρές φάσεις και διατηρούν την πυκνότητά τους σταθερή για αρκετό χρόνο, πράγμα που επιτρέπει τη σχολαστική εργαστηριακή εργασία. Η πυκνότητα των βαρέων υγρών αλλάζει πολύ αργά, λόγω εξατμίσεως των φάσεων που τα απαρτίζουν. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα οργανικά υγρά είναι αναμίξιμα και συνεπώς είναι δυνατό να παρασκευαστεί οποιαδήποτε ενδιάμεση πυκνότητα. Καθώς επίσης, μπορεί να γίνει αραίωση με κατάλληλο διαλύτη (π.χ. βενζόλιο, ακετόνη κ.α.). Κατά αυτό τον τρόπο, το μέταλλευμα διαχωρίζεται σε κλάσματα διαφόρων ειδικών βαρών (Σταμπολιάδης, 2008).

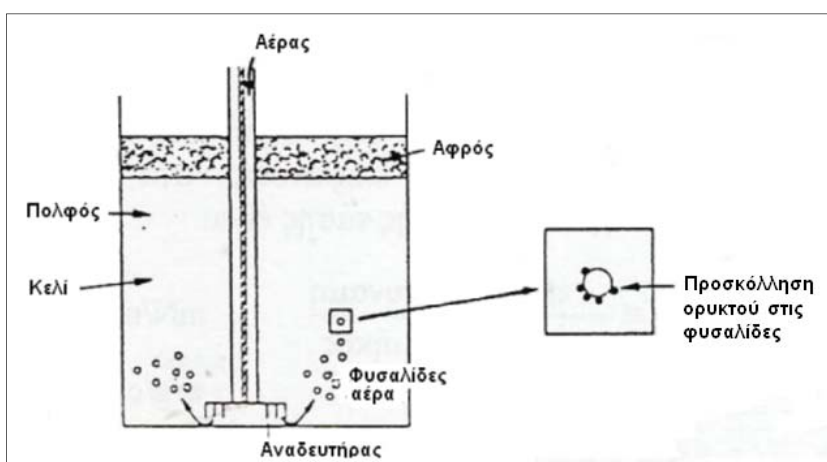
Ο περιορισμός αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν μπορεί να εφαρμοστεί για διαχωρισμό ορυκτών με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 4,5 λόγω του ότι αυτή η τιμή αποτελεί τη μέγιστη πυκνότητα βαρέος υγρού που διατίθεται στην αγορά. Επίσης, τα προς διαχωρισμό ορυκτά πρέπει να έχουν διαφορά ειδικού βάρους τουλάχιστον 0,05. Ακόμα, αν και τα βαρέα υγρά είναι επαναχρησιμοποιήσιμα, είναι όμως και πολύ ακριβά. Έτσι, η μέθοδος αυτή έχει περιορισμένη χρήση και η επιλογή αυτής, έναντι της επίπλευσης, γίνεται με βάση οικονομικά κριτήρια. Συγκεκριμένα, ορυκτά που αποδεσμεύονται σε μεγέθη μεγαλύτερα του συνήθους μεγέθους επίπλευσης (<300 μm) μπορούν να εμπλουτιστούν οικονομικότερα χρησιμοποιώντας κάποια βαρυτομετρική μέθοδο, όπως τα βαρέα υγρά. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παραγωγή για τον εμπλουτισμό μεταλλευμάτων, λόγω του μεγάλου κόστους των βαρέων υγρών (Παντελάκη, 1993; Σταμπολιάδης, 2008).

3.2 Επίπλευση

Η επίπλευση είναι μια φυσικοχημική μέθοδος εμπλουτισμού των μεταλλευμάτων, η οποία ανακαλύφθηκε τυχαία και χρησιμοποιείται από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Η μέθοδος αυτή έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την FIMISCO, την πρώτη παραγωγό μαγνησίτη στην Ελλάδα. Σήμερα, αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο με την οποία εμπλουτίζεται ο μεγαλύτερος όγκος των παραγόμενων ορυκτών και χρησιμοποιείται σε ευρεία κλίμακα αντικαθιστώντας τις βαρυτομετρικές μεθόδους. Αυτό οφείλεται στην εκλεκτικότητα που παρουσιάζει η επίπλευση στο διαχωρισμό ορυκτών της ίδιας κατηγορίας. Παράλληλα, έδωσε λύση σε πολλές περιπτώσεις όπου η αποδέσμευση του χρήσιμου ορυκτού γίνεται σε πολύ μικρά μεγέθη, τα οποία οι άλλες μέθοδοι δεν μπορούν να επεξεργαστούν (Σταμπολιάδης, 2008).

Το μέγεθος του, προς επίπλευση, μεταλλεύματος είναι συνήθως μικρότερο των 300μm και κατά κανόνα προέρχεται από υγρή λειοτρίβηση της τροφοδοσίας. Άλλη απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου, εκτός από την λειοτρίβηση του μεταλλεύματος, είναι η δημιουργία κατάλληλου πολφού της επίπλευσης. Ο πολφός της επίπλευσης είναι το αιώρημα του λειοτριβημένου μεταλλεύματος με νερό και αποτελεί το μέσον εντός του οποίου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της επίπλευσης. Ο πολφός αυτός εισέρχεται στην κυψέλη (κελί) της επίπλευσης, εντός της οποίας υπάρχει ένας αναδευτήρας, ο οποίος κρατά τα στερεά σε αιώρηση. Με κατάλληλο σχεδιασμό του άξονα και του αναδευτήρα διοχετεύεται στον πολφό ατμοσφαιρικός αέρας υπό μορφή μικρών φυσαλίδων που είναι απαραίτητες για τη διεξαγωγή του φαινομένου. Συνεπώς, ο πολφός της επίπλευσης αποτελεί ένα σύστημα τριών φάσεων (υγρής, στερεάς και αέριας).

Στη συνέχεια, είναι απαραίτητη η δημιουργία κατάλληλων συνθηκών που έχουν σκοπό να μετατρέψουν τις υδρόφιλες επιφάνειες ορισμένων κόκκων του λειοτριβημένου μεταλλεύματος σε υδρόφοβες. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται με τη χημική δράση των αντιδραστηρίων της επίπλευσης. Συνεπώς, η επιλογή των κατάλληλων αντιδραστηρίων συντελεί στον εκλεκτικό χαρακτήρα αυτής της μετατροπής αφού δεν πραγματοποιείται αδιακρίτως σε όλα τα ορυκτά, παρά μόνο σε αυτά που η επιφάνειά τους ευνοεί την απορρόφηση του αντιδραστηρίου.



Εικόνα 3.1: Κελί της επίπλευσης (Σταμπολιάδης, 2008).

Οι κόκκοι του ορυκτού, που η επιφάνειά τους έχει καταστεί υδρόφοβη, προσκολλώνται στις φυσαλίδες και ανέρχονται στην επιφάνεια υπό την επίδραση της άνωσης. Η άνοδος στην επιφάνεια οφείλεται στη μείωση του ειδικού βάρους της

συνένωσης του κόκκου του ορυκτού με την φυσαλίδα αέρα κάτω από το ειδικό βάρος του αιωρήματος. Εκεί, δημιουργείται αφρός που περιέχει το επιπλεύσαν ορυκτό και απομακρύνεται με υπερχειλίση ή και με τη βοήθεια κατάλληλων πτερυγίων. Με αυτό τον τρόπο, γίνεται διαχωρισμός των χρήσιμων ορυκτών από τα συνυπάρχοντα άχρηστα που παραμένουν στην κυψέλη. Η λειτουργία της μεθόδου απεικονίζεται παραστατικά στην Εικόνα 3.1.

Όμως, σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται επίπλευση των άχρηστων ορυκτών και στην κυψέλη παραμένει το χρήσιμο μέταλλευμα. Η επίπλευση αυτή ονομάζεται ανάστροφη, όπως, για παράδειγμα, η επίπλευση των άχρηστων πυριτικών από το μέταλλευμα του λευκολίθου. Ανάστροφη επίπλευση πραγματοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής, όπου τα άχρηστα πυριτικά επέπλευσαν, ενώ ο μαγνησίτης καταβυθίστηκε.

Για τον έλεγχο της μεθόδου της επίπλευσης απαιτείται η γνώση του μηχανισμού με τον οποίο οι επιφάνειες των διαφόρων ορυκτών γίνονται υδρόφοβες, ώστε να προσκολλώνται στις φυσαλίδες και να διαχωρίζονται από τα υπόλοιπα ορυκτά που η επιφάνειά τους παραμένει υδρόφιλη (Σταμπολιάδης, 2008).

3.2.1 Στάδια της μεθόδου

Η διαδικασία εμπλουτισμού ενός μεταλλεύματος ή βιομηχανικού ορυκτού με τη μέθοδο της επίπλευσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1) Προετοιμασία

Το στάδιο αυτό προετοιμάζει το υλικό τροφοδοσίας για την επίπλευση και περιλαμβάνει τη θραύση και ομογενοποίηση του μεταλλεύματος. Η ομογενοποίηση έχει ως σκοπό τη διατήρηση σταθερών συνθηκών λειτουργίας στο κύκλωμα της επίπλευσης και την παραγωγή προϊόντος σταθερής ποιότητας. Επίσης, πολλές φορές, στην προετοιμασία του υλικού περιλαμβάνεται και κάποιος προεμπλουτισμός του μεταλλεύματος, για τη μείωση του συνολικού κόστους επεξεργασίας.

2) Λειοτρίβηση (grinding)

Το στάδιο αυτό επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα της μεθόδου και έχει δύο βασικούς στόχους, την αποδέσμευση του χρήσιμου ορυκτού και τη μείωση του

μεγέθους των κόκκων, κάτω των 250 -300 μ m, ώστε να είναι δυνατή η ανύψωσή τους από τις φυσαλίδες του αέρα.

Η λειοτριβήση γίνεται εν υγρώ και σε κλειστό κύκλωμα για να αποφευχθεί η υπερλειοτριβήση, η οποία ενδεχομένως να εξασφαλίσει και τους δύο παραπάνω στόχους, αλλά δεν ενδείκνυται γιατί σε πολλές περιπτώσεις δημιουργεί μεγάλη ποσότητα πολύ ψιλών τεμαχιδίων (slimes) και αυξάνει το κόστος της λειοτριβήσης. Τα ψιλά αυτά τεμαχίδια, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, παρουσιάζουν μια πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια ανά μονάδα βάρους και επηρεάζουν δυσμενώς την επίπλευση. Επίσης, η αυξημένη ειδική επιφάνεια του προϊόντος της λειοτριβήσης αυξάνει την κατανάλωση των αντιδραστηρίων και συνεπώς και το κόστος τους.

Μια από τις βασικές αιτίες των επιβλαβών αποτελεσμάτων που προκαλούν τα ψιλά τεμαχίδια στην επίπλευση είναι η προσκόλλησή τους σε μεγάλα τεμαχίδια, η οποία μπορεί να προχωρήσει τόσο μέχρι να καλυφθεί πλήρως το τεμαχίδιο εξωτερικά από ένα στρώμα ψιλών τεμαχιδίων. Αν τα ψιλά τεμαχίδια που δημιουργούν το εξωτερικό κάλυμμα του τεμαχιδίου είναι υδρόφιλα, τότε αναστέλλεται η προσκόλλησή του σε φυσαλίδα αέρα και συνεπώς και η επίπλευσή του. Το αντίθετο συμβαίνει όταν τα ψιλά τεμαχίδια είναι υδρόφοβα. Αρχικά, είναι δυνατή η προσκόλλησή του τεμαχιδίου σε φυσαλίδα αέρα, αλλά στη συνέχεια, είναι πολύ εύκολο να αποχωριστεί η φυσαλίδα από το τεμαχίδιο με μια ασήμαντη εξωτερική δράση παρασέρνοντας μαζί της και μια ποσότητα ψιλών τεμαχιδίων.

Επομένως, η υπερλειοτριβήση μειώνει την ανάκτηση, διότι οι πολύ λεπτοί κόκκοι <5 μ m δεν επιπλέουν εκλεκτικά. Σε πολλές περιπτώσεις, γίνεται απομάκρυνση των ψιλών <5 μ m (desliming) πριν από την επίπλευση, με κυκλώνες, για τη βελτίωση της εκλεκτικότητας της μεθόδου. Γενικά, μια τάξη μεγέθους τεμαχιδίων από 500 μ m έως 5 μ m θεωρείται κατάλληλη για επίπλευση. Ο καθορισμός του καταλληλότερου μεγέθους τεμαχιδίων του μεταλλεύματος έχει ιδιαίτερη οικονομική σημασία στη βιομηχανία της επίπλευσης. Επίσης, στο στάδιο αυτό καταβάλλεται προσπάθεια, ώστε να διατηρείται σταθερή η παροχή στερεών και η πυκνότητα του πολφού, που συνήθως είναι 20-30% κατά βάρος.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι κυριότερες μηχανές λειοτριβήσης είναι ο σφαιρόμυλος και ο ραβδόμυλος και στηρίζονται στην ίδια αρχή της λειτουργίας αφού λειοτριβούν το μέταλλευμα με πτώση και κύλιση των μέσων λειοτριβήσης που περιέχουν. Οι κυριότερες δυνάμεις που ασκούνται στους κόκκους του μεταλλεύματος είναι οι δυνάμεις κρούσης από την ελεύθερη πτώση των σφαιρών ή των ράβδων και

τριβής που δημιουργούνται με την κύλιση αυτών μεταξύ τους. Τα αποτελέσματα του ραβδόμυλου είναι η παραγωγή ενός ομοιόμορφου υλικού με όσο το δυνατόν λιγότερα ψιλά και λίγα επίσης χονδρά τεμαχίδια. Αντίθετα, το αποτέλεσμα του σφαιρόμυλου είναι η παραγωγή ενός υλικού με πολλά ψιλά τεμαχίδια, αφού όλα τα μεγέθη έχουν την ίδια περίπου πιθανότητα να σπάσουν σε μικρότερα. Έτσι, για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε υγρή λειοτρίβηση του μεταλλεύματος σε ραβδόμυλο.

3) Προοδοποίηση (conditioning)

Στο στάδιο αυτό δημιουργούνται οι κατάλληλες συνθήκες για επίπλευση και στόχος αυτού είναι η εκλεκτική δημιουργία υδρόφοβων επιφανειών. Έτσι, τα προς επίπλευση τεμαχίδια του πολφού γίνονται υδρόφοβα, ενώ τα υπόλοιπα παραμένουν υδρόφιλα. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην επίπλευση.

Η προοδοποίηση συνίσταται στην ανάδευση του πολφού που προέρχεται από τη λειοτρίβηση με τα προστιθέμενα αντιδραστήρια, που απαιτούν κάποιο χρόνο για να αντιδράσουν με την επιφάνεια των κόκκων του μεταλλεύματος. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο χρόνος αυτός είναι πολύ μικρός και η προσθήκη των αντιδραστηρίων γίνεται κατευθείαν στις κυψέλες της επίπλευσης. Όμως, στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσθήκη των αντιδραστηρίων γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένα δοχεία με αναδευτήρες, τα οποία ονομάζονται προοδοποιητές και εξασφαλίζουν τον απαιτούμενο, για την αντίδραση, χρόνο παραμονής.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) συλλέκτες, β) αφριστικά και γ) ρυθμιστικά.

Οι *συλλέκτες* είναι τα σπουδαιότερα από τα χρησιμοποιούμενα χημικά αντιδραστήρια και έχουν ως σκοπό να μετατρέπουν σε υδρόφοβες τις επιφάνειες των προς επίπλευση ορυκτών. Γενικά, οι συλλέκτες είναι χημικές ενώσεις με ένα άκρο θετικά ή αρνητικά φορτισμένο (μεγαλομοριακή αμίνη, λιπαρό οξύ κ.α.) και μια μη πολική οργανική αλυσό που καθιστά αυτό το άκρο του μορίου υδρόφοβο. Το φορτισμένο άκρο του συλλέκτη προσροφάται στην επιφάνεια του υλικού προς επίπλευση. Έτσι, μετά την προσρόφηση ο κόκκος καθίσταται υδρόφοβος και είναι δυνατόν να αποχωρισθεί από το αιώρημα και να προσκολληθεί στην επιφάνεια της φυσαλίδας. Οι συλλέκτες διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους ανιονικούς και τους κατιονικούς, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που αποκτούν κατά τη διάλυσή τους στο νερό.

Τα *αφριστικά* αντιδραστήρια είναι επιφανειακώς ενεργές ουσίες και ο ρόλος τους στην επίπλευση είναι να βοηθήσουν στη δημιουργία αφρού, για να συγκρατούνται οι ανερχόμενες φορτωμένες με το μέταλλευμα φυσαλίδες. Ο ρόλος τους ακόμα συνίσταται στην παράταση της ζωής των φυσαλίδων μέσα στον πολφό και στην αύξηση της σταθερότητας του αφρού, που σχηματίζεται από τη συνένωση των φυσαλίδων στην επιφάνεια του πολφού. Τα πλέον χρησιμοποιούμενα αφριστικά αντιδραστήρια είναι οι αλκοόλες, καθώς επίσης φυσικά προϊόντα με αρωματικούς δακτυλίους όπως, το πευκέλαιο, η τερπινόλη και η κρεζόλη. Η επιλογή του κατάλληλου αφριστικού είναι συνάρτηση και των υπόλοιπων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται.

Τα *ρυθμιστικά* αντιδραστήρια χρησιμοποιούνται στην επίπλευση για πολλούς λόγους, το καθένα ανάλογα με τις ιδιότητές του. Είναι κυρίως ανόργανες, αλλά και οργανικές ουσίες που βοηθούν στην καλύτερη επίπλευση και χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Ενεργοποιητικά. Βοηθούν στην καλύτερη προσρόφηση του συλλέκτη στην επιφάνεια του ορυκτού και την ενίσχυση της υδροφοβίας της επιφάνειας αυτής.
- Καταβυθιστικά ή ανασταλτικά. Βοηθούν στη διατήρηση της υδροφιλίας των επιφανειών των ορυκτών που δεν προορίζονται να επιπλεύσουν. Ακόμα, βοηθούν στη διασπορά των κόκκων του πολφού ώστε να μην παρατηρείται το φαινόμενο της προσκόλλησης, κυρίως μικρών κόκκων του στείρου, στις επιφάνειες των προς επίπλευση ορυκτών. Έτσι, οι μικροί αυτοί κόκκοι δεν εμποδίζουν την επίπλευση ή και μειώνουν την ποιότητα του επιπλέοντος ορυκτού.
- Ρυθμιστικά. Ρυθμίζουν τη συγκέντρωση των ιόντων H και OH στον πολφό της επίπλευσης. Η εκλογή του κατάλληλου ρυθμιστικού αντιδραστηρίου εξαρτάται από τον τύπο του προς επίπλευση ορυκτού, την παρουσία άλλων ορυκτών, τον τύπο του χρησιμοποιούμενου συλλέκτη και την ποσότητα των ψιλών τεμαχιδίων.

4) Επίπλευση (flotation)

Η επίπλευση αποτελεί το κύριο στάδιο του διαχωρισμού και πραγματοποιείται σε κελιά επίπλευσης μέσα στα οποία προστίθεται το αφριστικό αντιδραστήριο και συμπληρωματικές ποσότητες του συλλέκτη ή άλλων ενεργοποιητικών αντιδραστηρίων,

όπως diesel κλπ. Η επίπλευση των τεμαχιδίων του χρήσιμου ή στείρου ορυκτού και η παραγωγή του εμπλουτίσματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια ανερχόμενου ρεύματος φυσαλίδων αέρα, που δημιουργούνται μέσα στον πολφό. Το ρεύμα των φυσαλίδων αέρα δημιουργείται ανάλογα με τον τύπο της κυψέλης με μηχανική ανατάραξη του πολφού ή με εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα.

5) Αφυδάτωση (dewatering)

Για την απόληψη των στερεών απαιτείται η απομάκρυνση του νερού, η οποία πραγματοποιείται με την αφυδάτωσή τους. Η αφυδάτωση του εμπλουτίσματος περιλαμβάνει σε πρώτη φάση την πάχυνσή (πύκνωση) του και σε δεύτερη φάση τη διήθησή του. Στην πρώτη φάση, αφού γίνει προσθήκη κροκιδωτικών αντιδραστηρίων απομακρύνεται η μεγαλύτερη ποσότητα του νερού και λαμβάνεται ένας πυκνωμένος πολφός με το χρήσιμο ορυκτό. Στη δεύτερη φάση, ο πολφός αυτός οδηγείται στα μηχανήματα διήθησης (φίλτρα) για περαιτέρω αφυδάτωση. Έτσι, λαμβάνεται ένας πλακούντας στερεών με μια σχετική υγρασία, που συμπεριφέρεται σαν στερεό σώμα, παρά σαν πολφός. Όταν απαιτείται ξηρό τελικό προϊόν, η υγρασία απομακρύνεται με ξήρανση σε θερμοκρασίες $>100^{\circ}\text{C}$ και έτσι το νερό εξατμίζεται. Επειδή, όμως η φάση της αφυδάτωσης έχει και αυτή κάποιο κόστος υποβάλλεται σε αυτή τη διαδικασία μόνο το τελικό προϊόν της επίπλευσης και το απόρριμμα αποβάλλεται.

3.3 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός

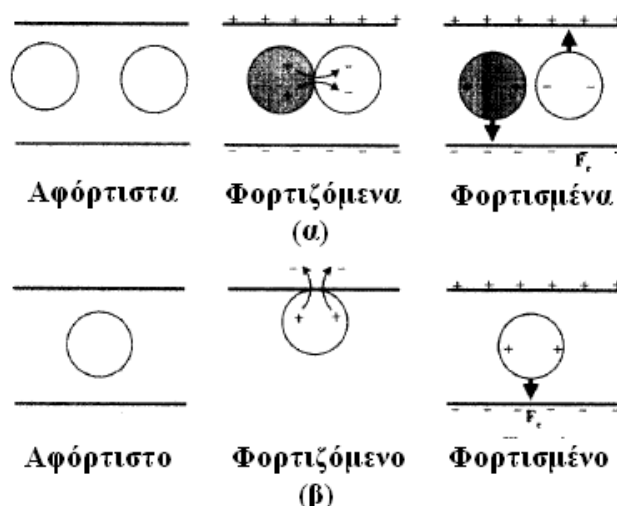
3.3.1 Θεωρία

Η τριβοηλεκτρική φόρτιση αποτελεί την ανταλλαγή φορτίων μεταξύ υλικών κατά τη διάρκεια ισχυρής επαφής και συμβαίνει όταν δύο διαφορετικές επιφάνειες έρχονται σε επαφή. Το προκύπτον στατικό φορτίο δεν είναι συνήθως αξιοσημείωτο αν δεν συμβεί σε ένα σύστημα όπου η αγωγιμότητα της επιφάνειας των υλικών είναι χαμηλή που επιτρέπει στο φορτίο να αναπτυχθεί σε υψηλά επίπεδα. Αυτή η στατική ανάπτυξη μπορεί να είναι ένα σημαντικό πρόβλημα στο χειρισμό μεγάλων ποσοτήτων λεπτομερούς ξηρού υλικού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βάση αποτελεσματικού διαχωρισμού μίγματος τεμαχιδίων (σύνθετο δείγμα), αν τα συστατικά του μίγματος φορτίζονται διαφορετικά σε επαφή με μία επιφάνεια (Soong, et al., 1998).

Ο τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός περιλαμβάνει την φόρτιση των τεμαχιδίων μέσω επαφής ή τριβής με άλλα τεμαχίδια ή με ένα τρίτο υλικό, συνήθως τα τοιχώματα ενός σωλήνα ή δοχείου (container). Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μεταφοράς ή ελεύθερης πτώσης τους, διαμέσου ενός ηλεκτρικού πεδίου που αποκλίνει τα τεμαχίδια σύμφωνα με την ένταση και το πρόσημο του φορτίου τους. Όταν δύο ανόμοια τεμαχίδια είναι σε επαφή ή τρίβονται το ένα στο άλλο, γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων (φόρτιση) από την επιφάνεια του ενός τεμαχιδίου στον άλλον μέχρι η ενέργεια των ηλεκτρονίων του κάθε υλικού στην διεπιφάνεια εξισωθεί (μέχρι να εξισορροπηθεί το επίπεδο Fermi). Αυτή η διαδικασία διαχωρίζει υλικά βασισμένα σε μία ή περισσότερες από τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, όπως τη συνάρτηση έργου ή το δυναμικό επαφής ή την τριβοηλεκτρική φόρτιση (Soong, et al., 1998; Lee & Shin, 2003; Dwari & Rao, 2006).

Η ενέργεια των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του υλικού χαρακτηρίζεται από το επίπεδο Fermi και η μέτρηση της σχετικής συγγένειας των ηλεκτρονίων του υλικού (electron affinity) είναι η συνάρτηση έργου που είναι η ενέργεια για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια στο άπειρο. Το υλικό με την υψηλότερη ηλεκτροσυγγένεια αποκτά ηλεκτρόνια (π.χ. χαμηλότερο επίπεδο Fermi ή υψηλότερη συνάρτηση έργου) και φορτίζεται αρνητικά, ενώ το υλικό με την χαμηλότερη συγγένεια χάνει ηλεκτρόνια (π.χ. υψηλότερο επίπεδο Fermi ή χαμηλότερη συνάρτηση έργου) και φορτίζεται θετικά. Συνεπώς, το τεμαχίδιο που είναι θετικά φορτισμένο μετά από το μηχανισμό φόρτισης τεμαχίδιο-τεμαχίδιο (μεταφορά φορτίου μεταξύ των διαφορετικών τεμαχιδίων) έχει χαμηλότερη συνάρτηση έργου από το τεμαχίδιο που έχει φορτιστεί αρνητικά (Soong, et al., 1998).

Στην περίπτωση φόρτισης τοίχωμα-τεμαχίδιο (μεταφορά φορτίου μεταξύ τοιχώματος και τεμαχιδίου), η συνάρτηση έργου του υλικού του τοιχώματος θα βρίσκεται ανάμεσα στις τιμές της συνάρτησης έργου των δύο τύπων τεμαχιδίων για δημιουργία διαφορετικής πολικότητας. Οι τιμές της συνάρτησης έργου για διάφορα υλικά όπως, C, Cu, Al₂O₃, MgO και SiO₂ είναι 4,0, 4,38, 4,7, 4,5 και 5,4, αντίστοιχα. Η Εικόνα 3.2 δείχνει την αρχή του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού για τις περιπτώσεις φόρτισης τεμαχίδιο-τεμαχίδιο και τοίχωμα-τεμαχίδιο (Soong, et al., 1998; Dwari & Rao, 2006).



Εικόνα 3.2: Η αρχή του τριβο-εξηλεκτρισμού (triboelectrification) (Lee & Shin, 2003)

(α) φόρτιση τεμαχίδιο-τεμαχίδιο, (β) φόρτιση τοίχωμα-τεμαχίδιο.

Όταν δύο μέταλλα διαφορετικής συνάρτησης έργου, ϕ_{M1} και ϕ_{M2} (eV), έρχονται σε επαφή και μετά διαχωρίζονται, τα επίπεδα Fermi των δύο μετάλλων συμπίπτουν και έχουν διαφορά δυναμικού V_c στη διεπιφάνεια. Ο Harper (1951) ανέφερε ότι ανταλλάσσουν ηλεκτρόνια μέσω του φαινομένου σήραγγας (tunnelling) έτσι ώστε να διατηρείται η θερμοδυναμική ισορροπία (Dwari & Rao, 2006). Η διαφορά δυναμικού επαφής δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$V_c = \frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (3.1)$$

όπου, e ($=1,6 \cdot 10^{-19}$ C) είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου.

Η μεταφορά φορτίου Q κατά την επαφή είναι:

$$Q = CV_c = C \frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (3.2)$$

όπου C είναι η ηλεκτρική χωρητικότητα μεταξύ δύο συνορευόντων σωμάτων. Η χωρητικότητα C ορίζεται ως $C = \frac{\epsilon_0 A}{z}$, όπου A είναι η περιοχή επαφής, z ο διαχωρισμός ηλεκτρικού φορτίου στην επαφή, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά που αφορά την ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ($=8,85 \cdot 10^{-12}$ Fm⁻¹). Έτσι, η μεταφορά φορτίου Q δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$Q = \frac{\epsilon_0 A}{z} V_c \quad (3.3)$$

Η πυκνότητα της επιφάνειας φόρτισης που μπορεί να δημιουργηθεί κατά την επαφή είναι:

$$\sigma = \frac{Q}{A} = \frac{\epsilon_0}{z} \frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (3.4)$$

Όταν δύο σώματα διαχωρίζονται μετά την επαφή, η χωρητικότητα C μειώνεται και, συνεπώς, η μεταφορά φορτίου Q μειώνεται μέχρι η ανταλλαγή φορτίου μέσω tunnelling να σταματήσει. Ο Harper (1951) διευκρίνισε ότι σε απόσταση διαχωρισμού περίπου 1nm, το tunnelling είναι απότομο και για μια σφαιρική επιφάνεια, η χωρητικότητα C δίνεται από τον τύπο:

$$C = 4\pi\epsilon_0 r \left\{ 0,577 + 0,5 \left(\frac{2r}{z} \right) \right\} \quad (3.5)$$

όπου r είναι η ακτίνα της σφαίρας και z η απόσταση στην οποία σταματά το tunnelling.

Από τις εξισώσεις (2) και (5), η μεταφορά φορτίου κατά την επαφή μπορεί να γραφεί:

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r \left\{ 0,577 + 0,5 \left(\frac{2r}{z} \right) \right\} \frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (3.6)$$

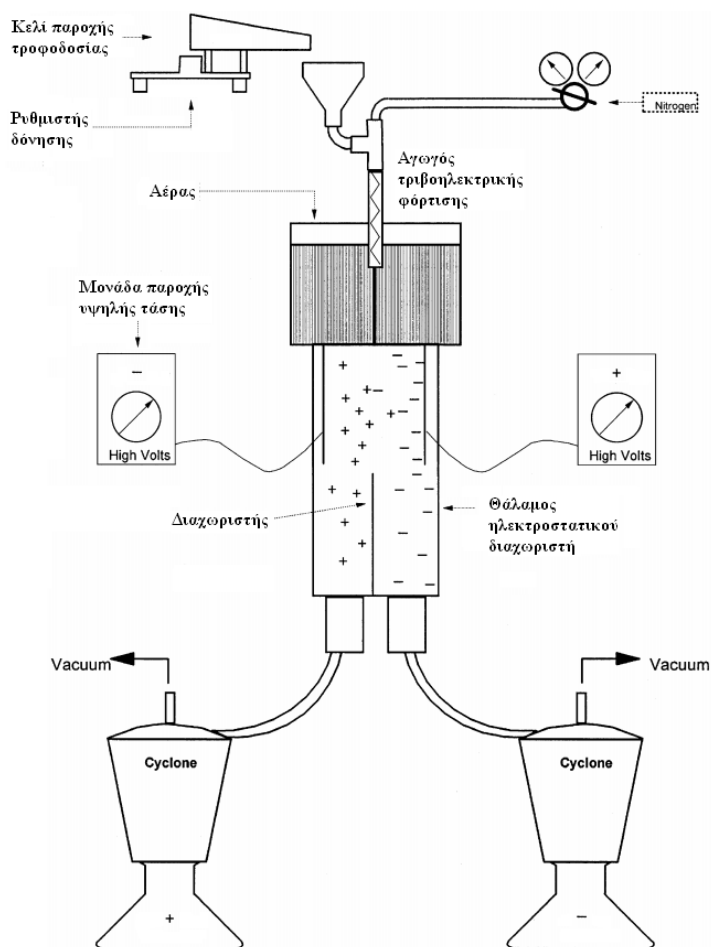
Συνεπώς, η πυκνότητα του φορτίου είναι:

$$\frac{Q}{A} = \frac{\epsilon_0}{r} \left\{ 0,577 + 0,5 \left(\frac{2r}{z} \right) \right\} \frac{(\phi_{M1} - \phi_{M2})}{e} \quad (3.7)$$

Μια ημι-ποσοτικοποιημένη συμφωνία μεταξύ θεωρίας και εμπειρίας αποκτάται χρησιμοποιώντας απόσταση διαχωρισμού tunnelling $z = 1$ nm. Ο Lowel (1975) εξέτασε πραγματικά υλικά με ανώμαλες επιφάνειες και έδειξε ότι η χωρητικότητα μπορεί να εκτιμηθεί καλύτερα λαμβάνοντας υπόψη ότι η πλειονότητα των δύο επιφανειών διαχωρίζεται από πολύ μεγαλύτερες αποστάσεις όταν το κοντινότερο σημείο διαχωρισμού είναι στο 1 nm και βρήκε ότι ρεύμα tunnelling σταματά στο $z = 100$ nm. (Dwari & Rao, 2006)

3.3.2 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής

Οι κύριες μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής είναι: το δονούμενο κελί τροφοδοσίας, ο αγωγός τριβο-ηλεκτρικής φόρτισης, ο θάλαμος ηλεκτροστατικού διαχωριστή, η μονάδα παροχής αέρα και η μονάδα υψηλής τάσης. Η σχηματική παράσταση της διάταξης ενός τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωριστή απεικονίζεται στην Εικόνα 3.3.



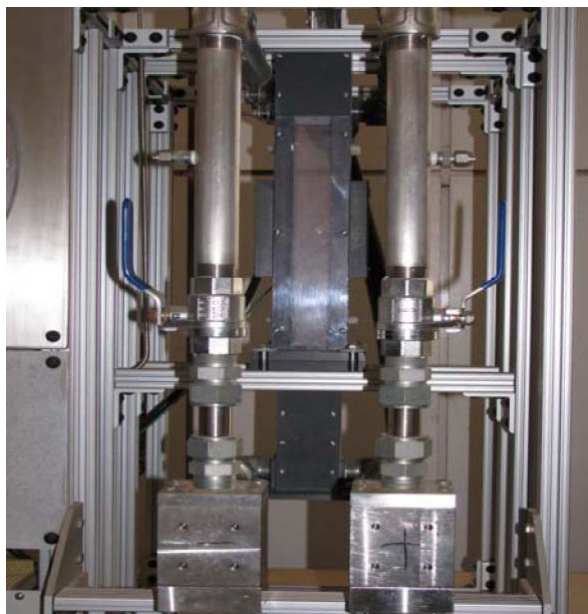
Εικόνα 3.3: Σχηματική παράσταση της διάταξη του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωριστή (Soong, et al., 1998).

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για αυτήν την σειρά δοκιμών είναι ένας εργαστηριακός τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής του εργαστηρίου εμπλουτισμού μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωριστής.

Βασικά, ο εξοπλισμός αποτελείται από ένα κάθετο ηλεκτροστατικό θάλαμο (Εικόνα 3.5). Οι δύο αντίθετες κάθετες πλευρές καλύπτονται από μεταλλικές επιφάνειες έτσι ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή υψηλής συνεχούς τάσης. Αυτές οι επιφάνειες ενεργούν ως ηλεκτρόδια που προσελκύουν τους αντίθετα φορτισμένους κόκκους.



Εικόνα 3.5: Ηλεκτροστατικός θάλαμος.

Στη δοκιμή αυτή, το δείγμα αρχικά τοποθετείται στο δονούμενο κελί το οποίο είναι στεγανοποιημένο. Με τη βοήθεια του αέρα μεταφέρεται σε έναν αγωγό όπου τα τεμαχίδια του δείγματος φορτίζονται με τη βοήθεια των τοιχωμάτων. Ο αγωγός μπορεί να είναι από ατσάλι, γυαλί, κεραμικά, νάilon, πλαστικό υλικό. Προκειμένου να συμβεί η ηλεκτροστατική φόρτιση πρέπει να υπάρχει μεγάλη αναταραχή μέσα στον αγωγό, έτσι ώστε να γίνεται συχνή επαφή με τα τοιχώματα. Εφόσον το δείγμα έχει πλέον αποκτήσει φορτίο, διαχωρίζεται στον ηλεκροστατικό διαχωριστή με τη βοήθεια της τάσης και έτσι απολύπτεται ένα υλικό ελεύθερο προσμίξεων.

Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου εμπλουτισμού είναι ότι αποτελεί ξηρή μέθοδος επεξεργασίας. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το αποτέλεσμα της δοκιμής περιλαμβάνουν την σύσταση του υλικού, ο ρυθμός τροφοδοσίας, το μέγεθος των κόκκων, ο χρόνος φόρτισης των τεμαχιδίων, η διάταξη των ηλεκτροδίων, η εφαρμοζόμενη υψηλή τάση και πολλά άλλα.

3.4 Καυστικοποίηση

Κατά την έψηση υλικών αρχικά μπορεί να λάβουν χώρα θερμικές διασπάσεις (π.χ. των ανθρακικών ορυκτών) ή αλλοτροπικοί μετασχηματισμοί. Στη συνέχεια, γίνεται μεγέθυνση και ανακρυστάλλωση των κρυσταλλιτών αλλά και πυροσυσσωμάτωση αυτών. Η ανακρυστάλλωση είναι η διεργασία με την οποία μερικοί κρυσταλλίτες επαυξάνονται σε μέγεθος ενσωματώνοντας υλικό από τη λεπτοκρυσταλλική μήτρα λόγω της τάσης των μικρών κρυσταλλιτών να κινούνται σε επίπεδα χαμηλότερης ενέργειας. Η μεγέθυνση που παρατηρείται, κατά τη διάρκεια της θερμικής διεργασίας, οφείλεται κυρίως στην αυξημένη ενέργεια που έχει το λεπτοκρυσταλλικό υλικό εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειας των ορίων των κρυσταλλιτών (Λαμπροπούλου, 2003).

Η θεμελιώδης αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την έψηση του μαγνησίτη δίνει απώλεια διοξειδίου του άνθρακα με αντίστοιχο σχηματισμό του οξειδίου του μαγνησίου. Έτσι, ο μαγνησίτης θερμαινόμενος σε θερμοκρασίες ανώτερες των 640 °C διασπάται κατά την αντίδραση:



Η ταχύτητα διάσπασης του μαγνησίτη εξαρτάται όχι μόνο από τη θερμοκρασία αλλά και από τη φύση των προσμίξεων, τη δομή και την πυκνότητα του υλικού.

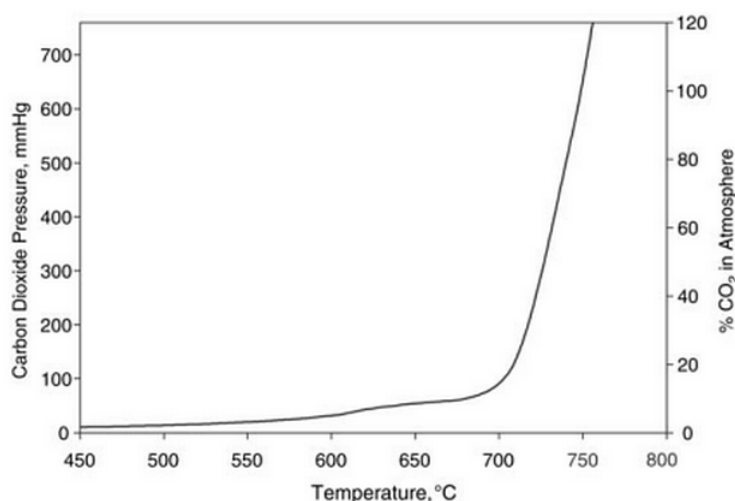
Η πλήρης διάσπαση 1 kg καθαρού μαγνησίτη (χωρίς προσμίξεις) αποδίδει 0,48 kg οξείδιο του μαγνησίου και 0,52 kg διοξείδιο του άνθρακα. Συνεπώς, απαιτούνται 2,08 kg μαγνησίτη για την απόκτηση 1 kg οξειδίου του μαγνησίου. Οι θεμελιώδεις παράγοντες της κινητικής της διάσπασης του μαγνησίτη είναι οι ακόλουθοι (Shand, 2006):

1. Το πέτρωμα του μαγνησίτη πρέπει να θερμανθεί στη θερμοκρασία διάσπασης.
2. Αυτή η ελάχιστη θερμοκρασία πρέπει να διατηρηθεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, μέχρι ο μαγνησίτης να διασπαστεί σε οξείδιο του μαγνησίου.
3. Το διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται κατά τη διάσπαση πρέπει να αφαιρεθεί από την κάμινο για να αυξηθεί ο ρυθμός της διάσπασης.

Αν η θερμοκρασία και η πίεση είναι σε κατάσταση ισορροπίας, τότε η διάσπαση είναι στατική. Όμως, αν υπάρξει αλλαγή σε κάποια από αυτές τις μεταβλητές, όπως μείωση συγκέντρωσης ή πίεσης CO₂, ή αύξηση θερμοκρασίας, η διάσπαση προχωρά άμεσα με έκλυση του CO₂ και σχηματισμό του οξειδίου του μαγνησίου. Η θερμοκρασία

στην οποία η πίεση της διάσπασης του MgCO_3 φτάνει την 1 atm, είναι μεταξύ 402 και 750°C. Αυτό το εύρος θερμοκρασιών πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική προέλευση του ανθρακικού μαγνησίου, αφού, όπως είναι γνωστό, ο διαφορετικός βαθμός καθαρότητας, η κρυσταλλογραφική δομή και η μικροδομή του ανθρακικού μαγνησίου επιδρούν στις ιδιότητες καυστικοποίησής του. Η πρότυπη θερμότητα της διάσπασης του MgCO_3 σε οξείδιο του μαγνησίου είναι 3027 kJ/kg (723 kcal/kg) (Shand, 2006).

Η σχέση μεταξύ της πίεσης διάσπασης του μεταλλεύματος μαγνησίτη και της θερμοκρασίας απεικονίζεται στην Εικόνα 3.6. Η πίεση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα επί του μαγνησίτη φτάνει την μία ατμόσφαιρα (760 mmHg) στους 750°C περίπου.



Εικόνα 3.6: Σχέση πίεσης και θερμοκρασίας διάσπασης του μαγνησίτη (Shand, 2006).

Η απαιτούμενη ενέργεια για την καυστικοποίηση μπορεί να υπολογιστεί ως ακολούθως. Αρχικά, απαιτείται ενέργεια για να θερμανθεί ο μαγνησίτης από τους 25°C (298 K) μέχρι την θερμοκρασία διάσπασης στους 750°C (1023 K), η οποία υπολογίζεται από την ειδική θερμοχωρητικότητα (C_p) του μαγνησίτη βάσει του τύπου: $C_p \cdot \text{αύξηση της θερμοκρασίας (K)} = 1,56 \text{ kJ} \cdot 725 \text{ K} = 1131 \text{ kJ/kg}$. Δεύτερον, στη θερμοκρασία διάσπασης απαιτείται άλλο ένα ποσό ενέργειας για την διάσπαση του μαγνησίτη σε οξείδιο του μαγνησίου και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αντιστοιχεί στην ενθαλπία της διάσπασης. Η ενθαλπία διάσπασης του μαγνησίτη στους 1000 K είναι 1284 kJ/kg. Έτσι, η συνολική απαιτούμενη ενέργεια είναι 2415 kJ (2289Btu) για την διάσπαση 1 kg μαγνησίτη ή $2,42 \times 10^6 \text{ kJ/metric ton}$ (2,3MBtu/metric ton) ή 2,1MBtu/short ton (Shand, 2006).

3.4.1 Κινητική της καυστικοποίησης

Η κινητική της καυστικοποίησης χαρακτηρίζεται από την συρρίκνωση του υλικού και η διαδικασία της διάσπασης προχωρά σταδιακά από την εξωτερική επιφάνεια προς το κέντρο (Εικόνα 3.7). Η εξέλιξη της καυστικοποίησης μπορεί να χωριστεί σε πέντε στάδια (Shand, 2006).

1^ο στάδιο, Ζώνη Προθέρμανσης. Ο μαγνησίτης προθερμαίνεται από την θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 700-900°C από τα αέρια που εκλύονται μέσα στον κλίβανο. Ειδικά, αν η έψηση λαμβάνει χώρα σε ένα κάμινο πολλαπλών θαλάμων (multiple-hearth furnace, MHF), η προθέρμανση των ανώτερων θαλάμων πραγματοποιείται από τα καυσαέρια των κατώτερων θαλάμων.

2^ο στάδιο, Ζώνη Καυστικοποίησης. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 750°C, η πίεση από το διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται από την διάσπαση του μαγνησίτη ισοδυναμεί με τη μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον της καύσης. Καθώς ο μαγνησίτης εξελίσσεται λόγω της ζώνης καυστικοποίησης, η θερμοκρασία αυξάνεται περαιτέρω και το στρώμα της επιφάνειας του μεταλλεύματος αρχίζει να διασπάται.

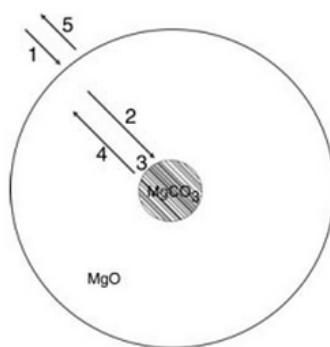
3^ο στάδιο. Μόλις η θερμοκρασία του μαγνησίτη φτάσει την θερμοκρασία διάσπασης, η μερική πίεση γίνεται 1 atm και η διαδικασία της διάσπασης προχωρά πέρα από την επιφάνεια των τεμαχιδίων.

4^ο στάδιο, Πυροσυσσωμάτωση. Όταν ο μαγνησίτης διασπαστεί σε οξείδιο του μαγνησίου πριν περάσει τη ζώνη καυστικοποίησης, τότε αρχίζει η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης (περισσότερα για το μηχανισμό της πυροσυσσωμάτωσης στην ενότητα 3.4.2).

5^ο στάδιο, Ψύξη. Η καυστική μαγνησία φεύγει από τη ζώνη καυστικοποίησης και αρχίζει η ψύξη της.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διάσπαση του μαγνησίτη πάνω από τη θερμοκρασία διάσπασής του απεικονίζεται στην Εικόνα 3.7. Στο 1^ο βήμα, η θερμότητα μεταφέρεται από τα καυσαέρια στην επιφάνεια των τεμαχιδίων του μαγνησίτη. Στο 2^ο βήμα, η θερμότητα μεταφέρεται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό του τεμαχιδίου μέσω ενός σχηματισθέντος στρώματος οξειδίου του μαγνησίου και καταλήγει στη διεπιφάνεια αντίδρασης, μέσω των μικροπόρων. Στο 3^ο βήμα, η θερμότητα που φτάνει στη διεπιφάνεια όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση προκαλεί την διάσπαση του MgCO_3 σε MgO και CO_2 . Στο 4^ο βήμα, το διοξείδιο του άνθρακα που

δημιουργείται από την θερμική διάσπαση του μαγνησίτη φεύγει από τη διεπιφάνεια προς την επιφάνεια του τεμαχιδίου μέσω των καυστικοποιημένων πόρων και αποκτά σταδιακά την θερμοκρασία της επιφάνειας του τεμαχιδίου. Τέλος, στο 5^ο βήμα, το διοξείδιο του άνθρακα διαχέεται από την επιφάνεια στα αέρια της καμίνου.

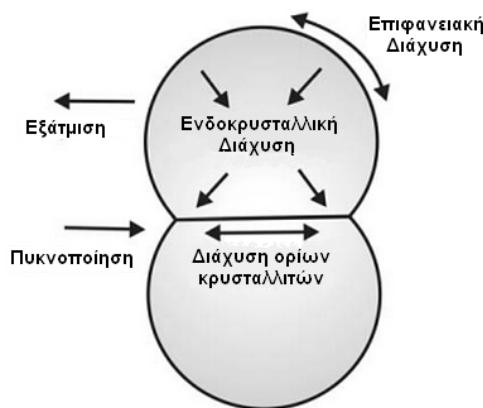


Εικόνα 3.7: Βήματα της θερμικής διάσπασης του μαγνησίτη (Shand, 2006).

Οι σημαντικότερες μεταβλητές που επηρεάζουν τον ρυθμό της καυστικοποίησης είναι το μέγεθος και το σχήμα του πετρώματος της τροφοδοσίας, η μικροδομή του μαγνησίτη, το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων, η θερμοκρασία της ζώνης καυστικοποίησης και ο ρυθμός ανταλλαγής της θερμότητας μεταξύ των αερίων της καμίνου και των κόκκων του μαγνησίτη (Shand, 2006).

3.4.2 Μηχανισμός πυροσυσσωμάτωσης

Κατά την πυροσυσσωμάτωση της μαγνησίας που πραγματοποιείται μεταξύ 1800 και 2000°C επέρχεται η δομική διασύνδεση των τεμαχιδίων και το υλικό αποκτά μηχανική αντοχή ενώ παράλληλα πραγματοποιείται πυκνοποίηση, αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων με ταυτόχρονη εξάλειψη των πόρων. Αυτές οι μεταβολές επιτυγχάνονται με τη μεταφορά υλικού από κάποιο σημείο της μάζας σε άλλο με διάφορους μηχανισμούς, κυρίως διάχυσης (π.χ. ενδοκρυσταλλική διάχυση, επιφανειακή διάχυση, διάχυση μέσω ορίων κρυσταλλιτών κ.λπ.) (Εικόνα 3.8). Αποτέλεσμα αυτών είναι η μείωση της επιφανειακής ενέργειας του συστήματος και της ενέργειας που οφείλεται σε ατέλειες των ορίων των κόκκων που αποτελούν περιοχές υψηλής κινητικότητας ατόμων (Λαμπροπούλου, 2003).

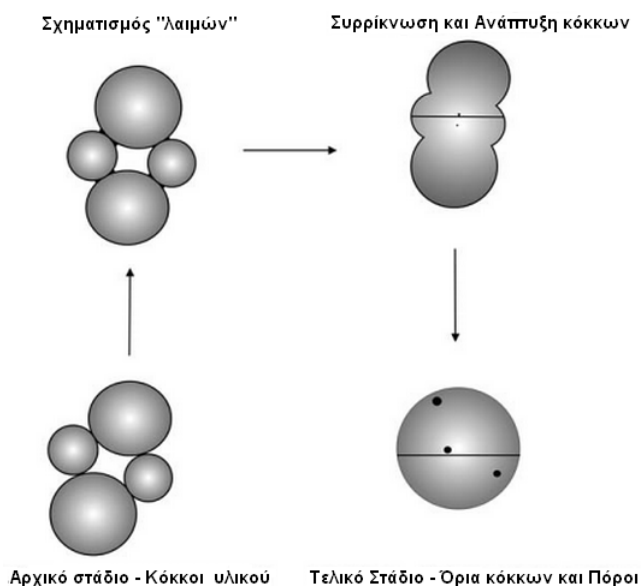


Εικόνα 3.8: Μεταφορά υλικού κατά την πυροσυσσωμάτωση (Shand, 2006).

Η διάχυση είναι θερμικά ενεργή, γεγονός που σημαίνει ότι κατά την έψηση του υλικού απαιτείται ένα ελάχιστο όριο ενέργειας ικανοποιητικό για τη μετακίνηση ιόντων ή ατόμων από τις αρχικές θέσεις τους σε άλλες διαθέσιμες θέσεις. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις διαφορές τάσεων και κατά συνέπεια τις διαφορές χημικού δυναμικού που αναπτύσσονται στη μάζα του υλικού προκαλεί μεταφορά μάζας που θα οδηγήσει στην πυροσυσσωμάτωση (Shand, 2006).

Η πυροσυσσωμάτωση μπορεί να γίνει με όλα τα συστατικά του συστήματος σε στερεή κατάσταση είτε με μερικά συστατικά σε υγρή κατάσταση. Στην πρώτη περίπτωση μπορούμε να διακρίνουμε τρία στάδια κατά την πορεία της πυροσυσσωμάτωσης (Εικόνα 3.9):

- Κατά το αρχικό στάδιο οι κρύσταλλοι σχηματίζουν "λαιμούς" (δεσμούς συγκόλλησης) στα σημεία επαφής τους ενώ πραγματοποιούνται συνεχώς καινούριες επαφές κρυστάλλων. Το πορώδες είναι μεγάλο και το σχήμα τους είναι ακανόνιστο ενώ το μέγεθος των κρυστάλλων δε διαφέρει πολύ από το αρχικό.
- Στο δεύτερο στάδιο, το μέγεθος των "λαιμών" αυξάνεται και σχηματίζεται μία δομή όπου οι πόροι είναι συνεχείς σε μορφή διαύλων μέσα στη μάζα του στερεού. Οι κρύσταλλοι έχουν αισθητά μεγαλύτερο μέγεθος από το αρχικό.
- Με την πρόοδο της πυροσυσσωμάτωσης οι μηχανισμοί διάχυσης κυριαρχούν με αποτέλεσμα τη χαρακτηριστική αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων και την απομόνωση των πόρων σε φυσαλίδες μέσα στη μάζα του υλικού. Σε αυτό το στάδιο το υλικό έχει μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα ενώ οι μεγεθυμένοι κρύσταλλοι είναι χημικώς αδρανείς.



Εικόνα 3.9: Στάδια της πυροσυσσωμάτωσης (Shand, 2006).

Η πυροσυσσωμάτωση ενός υλικού είναι ένα σύνθετο φαινόμενο κατά το οποίο μπορεί να λαμβάνουν χώρα διάφοροι μηχανισμοί ταυτόχρονα, με αποτέλεσμα την πυκνοποίηση και τη συρρίκνωση της δομής του υλικού αλλά και την αύξηση της σκληρότητας, της μηχανικής του αντοχής ή και της αντίστασής του σε χημική διάβρωση. Σε υψηλές θερμοκρασίες η πυροσυσσωμάτωση είναι πιο γρήγορη με αποτέλεσμα να απαιτείται μικρότερος χρόνος έψησης του υλικού και μικρότερο κόστος παραγωγής.

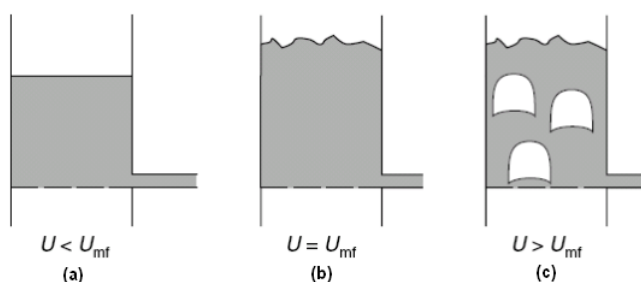
Εκτός από τη θερμοκρασία, το αρχικό μέγεθος των κρυστάλλων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την πρόοδο της πυροσυσσωμάτωσης. Έτσι, υλικό με μικρής διαμέτρου κρυστάλλους είναι πιο ενεργητικό και επιδεικνύει πιο γρήγορη ανάπτυξη δεσμών συγκόλλησης ενώ απαιτεί μικρότερο χρόνο έψησης ή χαμηλότερη θερμοκρασία έψησης. Αντιθέτως, στα χονδρόκοκα υλικά η μεταφορά μάζας που είναι η κινητήριος δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση, πρέπει να γίνει σε μεγαλύτερες αποστάσεις και για ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες ή παρατεταμένος χρόνος έψησης. Βέβαια είναι φανερό πως οι συνθήκες που εφαρμόζονται κάθε φορά είναι συνάρτηση του είδους του υλικού αλλά και των χρήσεών του για τις οποίες προορίζεται (Λαμπροπούλου, 2003).

3.5 Διαχωρισμός με ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (Air fluidized bed separation)

Η μετατροπή ενός στρώματος ακίνητων σωματιδίων σε στρώμα αιωρούμενων σωματιδίων υπό την επενέργεια ενός ρευστού (π.χ. αέρας) ονομάζεται ρευστοποίηση. Η ρευστοποίηση με αέρα παρατηρείται όταν μια συνεχής ανοδική ροή αέρα περνά διαμέσου ενός στρώματος τεμαχιδίων σε ένα κατάλληλο ρυθμό ροής. Τα τεμαχίδια που αρχικά είναι ακίνητα, οδηγούνται σε κίνηση λόγω της αντίστασης του ρευστού και των ενδοσωματιδιακών δυνάμεων (interparticle forces) που προκαλούνται από τα γειτονικά τεμαχίδια παρουσιάζοντας σύνθετες και διεγερμένες μορφές ροής, οι οποίες τελικά επηρεάζουν την ροή του αέρα. Αυτό συμβαίνει λόγω της αμοιβαίας αλληλεπίδρασης μεταξύ των τεμαχιδίων και της συνεχούς ροής αέρα που παρέχουν ιδανικές συνθήκες για άμεση μεταφορά θερμότητας και μάζας, καλή μίξη των στερεών και γρήγορη χημική αντίδραση μέσα σε ένα ρευστοποιημένο στρώμα.

Το στρώμα των αιωρούμενων σωματιδίων ονομάζεται ρευστοποιημένο στρώμα. Τα ρευστοποιημένα στρώματα με αέρα (gas-fluidized beds) αποτελούνται από λεπτόκοκκο υλικό (συνήθως μικρότερο από 5mm) το οποίο εκτίθεται σε ροή αέρα. Η ροή είναι αρκετά μεγάλη έτσι ώστε ο αέρας που μεταφέρεται στα τεμαχίδια να μπορεί να υπερνικήσει την βαρύτητα και τα τεμαχίδια να συμπεριφερθούν σαν ρευστό (van der Hoef, et al., 2006; Xu & Yu, 1997).

Στην ρευστοποιημένη κατάσταση, τα αιωρούμενα τεμαχίδια λειτουργούν αποτελεσματικά σαν ένας μίκτης που συντελεί στην κατανομή ενιαίας θερμοκρασίας και στον μεγάλο ρυθμό μεταφοράς μάζας, τα οποία είναι ευεργετικά για την αποτελεσματικότητα αρκετών φυσικών και χημικών διεργασιών. Για αυτό το λόγο, τα ρευστοποιημένα στρώματα αέρα εφαρμόζονται ευρέως στη χημική, πετροχημική, μεταλλουργική, περιβαλλοντική βιομηχανία και στη βιομηχανία ενέργειας σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας όπου απαιτείται ανάδευση στερεών, κοκκοποίηση, ξήρανση προϊόντος, πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων ή μεταφορά θερμότητας (van der Hoef, et al., 2006).



Εικόνα 3.10: Βασική αρχή ρευστοποιημένου στρώματος, (a) Στατικό, (b) Ρευστοποιημένο, (c) Αναβράζον στρώμα (Avidan, et al., 2000).

Η ταχύτητα του αερίου, που διέρχεται από το ρευστοποιημένο στρώμα όταν αυτό είναι κενό υλικού, καλείται ελεύθερη ταχύτητα U . Για χαμηλές ταχύτητες ροής αέρα, τα τεμαχίδια δεν κινούνται και αυτή η περίπτωση αποτελεί το στατικό στρώμα. Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα ροής αέρα, η πτώση πίεσης αυξάνεται έως ότου η δύναμη άνωσης πάνω στο κάθε σωματίδιο ξεπεράσει το βάρος αυτού. Σε αυτό το σημείο, το στρώμα υφίσταται ελάχιστη ρευστοποίηση και η συγκεκριμένη ταχύτητα ροής αέρα καλείται ταχύτητα ελάχιστης ρευστοποίησης, U_{mf} . Σε αυτή την περίπτωση, το στρώμα διαστέλλεται και τα τεμαχίδια είναι ελεύθερα να αιωρούνται (ρευστοποιημένο στρώμα). Καθώς η ταχύτητα αυξάνεται περαιτέρω, δημιουργούνται φυσαλίδες. Η αιώρηση των στερεών είναι περισσότερο έντονη και το στρώμα διαστέλλεται ακόμα περισσότερο, λόγω του όγκου των φυσαλίδων (αναβράζον στρώμα) (Εικόνα 3.10). Μετά την επίτευξη της ρευστοποίησης, το στρώμα τεμαχιδίων έχει συμπεριφορά ρευστού (Avidan, et al., 2000).

Μίγματα τεμαχιδίων διαφορετικού μεγέθους και/ή διαφορετικής πυκνότητας τείνουν να διαχωριστούν κατά την ρευστοποίηση. Κατά τον διαχωρισμό, το ένα μέρος του μίγματος βυθίζεται στο διασκορπιστή αέρα και το άλλο επιπλέει στην επιφάνεια του ρευστοποιημένου στρώματος αέρα. Η συμπεριφορά ως προς το διαχωρισμό των τεμαχιδίων είναι πρακτικής σημασίας λόγω του ότι η κατανομή των τεμαχιδίων στο ρευστοποιημένο στρώμα επηρεάζει την χημική αντίδραση, την διαστολή του στρώματος και διάφορες ιδιότητες μεταφοράς μάζας και θερμότητας. Έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί προσεγγίσεις Euler-Lagrange (E-L) σε ροή αερίου-στερεών που καθορίζει τα μεμονωμένα τεμαχίδια. Η κίνηση των μεμονωμένων τεμαχιδίων προσεγγίζεται από το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα και η συνεχής ροή της αέριας φάσης περιγράφεται από την εξίσωση Navier-Stokes. (Wang, et al., 2009; Xu & Yu, 1997).

3.5.1 Συσκευή ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για αυτή τη σειρά δοκιμών είναι μια δονούμενη συσκευή ρευστοποιημένου στρώματος αέρα, το οποίο δημιουργείται από τη ροή αέρα. Η συσκευή αυτή αποτελείται από δακτυλίους διαμέτρου 10 cm και πάχους 3 cm που τοποθετούνται ο ένας πάνω στον άλλο. Ο χαμηλότερος δακτύλιος φέρει έναν διασκορπιστή αέρα που διαχέει τον αέρα ομοιόμορφα (Εικόνα 3.11).



Εικόνα 3.11: Εργαστηριακός εξοπλισμός για ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (ο σωλήνας αέρα και ο διασκορπιστής).

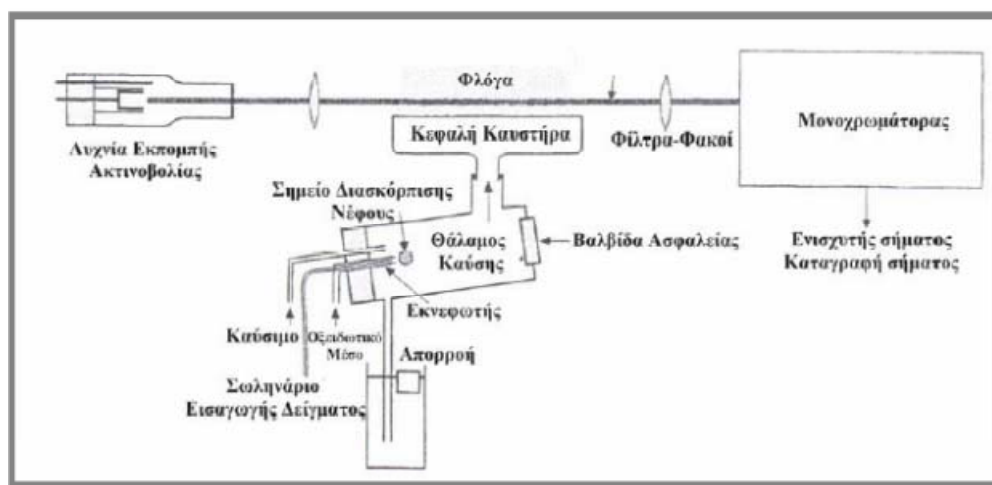
Η τροφή τοποθετείται στους δύο δακτυλίους πάνω από το διασκορπιστή. Ο αέρας εισάγεται στο κάτω μέρος της συσκευής, διαχέεται σε όλη την επιφάνεια του δακτυλίου και περνά διαμέσου του στρώματος του υλικού της τροφής που είναι ρευστοποιημένο (Εικόνα 3.12). Η συσκευή είναι τοποθετημένη πάνω σε μια δονούμενη πλάκα. Η ροή του αέρα μετρίεται στον κενό χώρο που υπάρχει πάνω από την τροφή, ενώ η συνολική πτώση πίεσης μετρίεται στην είσοδο του αέρα. Αν η ροή αέρα αυξηθεί πάνω από μια ορισμένη τιμή, ανάλογα με το ύψος και το φαινόμενο ειδικό βάρος της τροφής, το υλικό ρευστοποιείται και συμπεριφέρεται όπως ένα υγρό. Με αυτό τον τρόπο οι κόκκοι ρευστοποιούνται και συνεπώς διαχωρίζονται σύμφωνα με την πυκνότητά τους. Οι βαρύτεροι πηγαίνουν στο κατώτατο σημείο ενώ οι ελαφρύτεροι επιπλέουν πάνω από τους βαρύτερους. Αυτή η ρευστοποίηση ενισχύεται από τη κίνηση της δόνησης που δημιουργείται από την δονούμενη πλάκα.



Εικόνα 3.12: Δύο δακτύλιοι με ρευστοποιημένο υλικό πάνω από το διασκορπιστή.

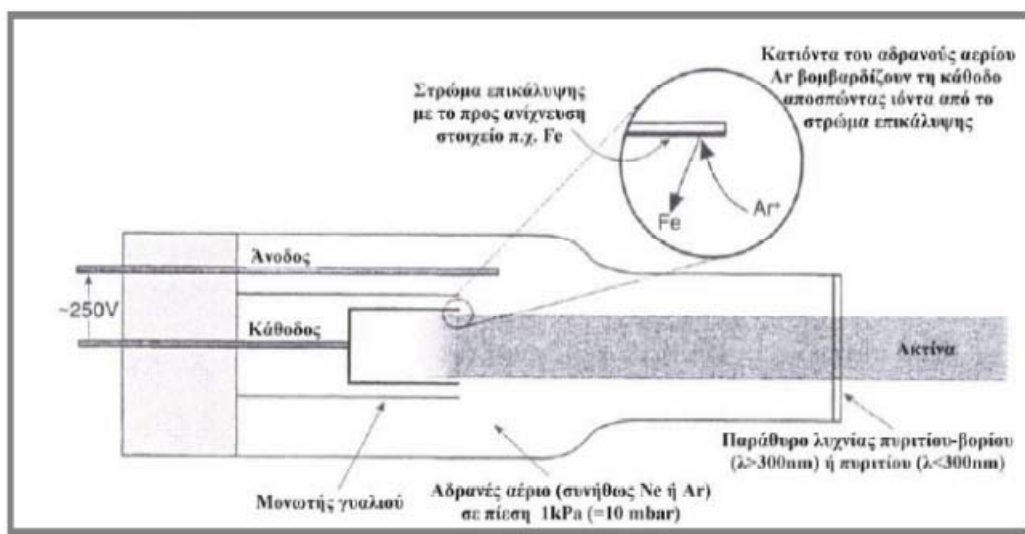
3.6 Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης, θεμελιώθηκε το 1955 και χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό πολλών μεταλλοϊόντων. Το μοντέλο της συσκευής του εργαστηρίου είναι Elmer A Analyst 100 (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993; Gill, 1997). Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζεται. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος και έναν ανιχνευτή μονοχρωμάτορα (Εικόνα 3.13).



Εικόνα 3.13: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993).

Η πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από μία λυχνία κοίλης καθόδου. Το εσωτερικό της καθόδου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που προσδιορίζουμε (Εικόνα 3.14). Για κάθε στοιχείο που προσδιορίζεται συνήθως απαιτείται διαφορετική λυχνία.



Εικόνα 3.14: Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993).

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (3.5)$$

Όπου, **A**: απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα, **P₀**: ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, **T**: διαπερατότητα, **b**: απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας, **ε**: μοριακή απορροφητικότητα, **c**: συγκέντρωση

Το ορατό φάσμα του περιβάλλοντος απομονώνεται ηλεκτρονικά. Η λυχνία εκπέμπει ακτινοβολία με ορισμένη συχνότητα (50-60 Hz) με την οποία είναι συγχρονισμένος ο ανιχνευτής ώστε να απορρίπτει τις ακτινοβολίες που δεν είναι στην

ίδια συχνότητα και προέρχονται από το περιβάλλον. Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N_2O). Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από $5\mu m$) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες.

Τη ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού τη ρυθμίζουμε ανάλογα το στοιχείο που ανιχνεύουμε. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Το ύψος του καυστήρα είναι κρίσιμο και ρυθμίζεται ανιχνεύοντας ταυτόχρονα την απορρόφηση.

Για τα στοιχεία που χρειάζεται μεγαλύτερη θερμοκρασία φλόγας (Si, Al, Sr, κ.α.) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό μέσο το πρωτοξείδιο του αζώτου (N_2O). Με τη χρήση μίγματος ακετυλενίου- N_2O χρησιμοποιείται καυστήρας με μικρότερο άνοιγμα ($50mm$) σε σύγκριση με αυτόν που χρησιμοποιείται στο μίγμα του ακετυλενίου-αέρα ($100mm$). Τα παραπάνω συμβαίνουν διότι το μίγμα ακετυλενίου- N_2O παρουσιάζει μεγάλη ταχύτητα ανάφλεξης και ο μικρότερος καυστήρας εμποδίζει περιπτώσεις ανάφλεξης προς το εσωτερικό του θαλάμου καύσης (flashback).

Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ιδιαίτερα όταν γίνεται χρήση του πρωτοξειδίου του αζώτου μπορεί να προκαλεί ιονισμό των ατόμων και τελικά μας οδηγεί σε υποεκτίμηση της ποσότητας του στοιχείου που μετράται. Για τον έλεγχο του ιονισμού προσθέτουμε τον κατάλληλο ιονιστή (K^+ , Na^+ , Cs^+ κ.α.). Ο ιονιστής πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε να έχει μικρότερο δυναμικό ιονισμού από το στοιχείο προς ανάλυση. Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς.

Τα παραπάνω είναι απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που ομοιάζουν στις φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε (Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας, 1993).

3.6.1 Χημική ανάλυση δείγματος

Η χημική ανάλυση του δείγματος παρέχει τη δυνατότητα της αναγνώρισης των οξειδίων που παρέχονται μέσα σε αυτό. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη μέθοδο ατομικής απορρόφησης, αφού πρώτα τα δείγματα διαλυτοποιήθηκαν με την επίδραση οξέων.

Ο τρόπος διεξαγωγής των αναλύσεων έγινε σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από το υλικό προς ανάλυση
- Λειοτρίβηση δείγματος σε μέγεθος $-0,075\text{mm}$ στη συσκευή του πλανητικού μύλου
- Λήψη $0,8\text{g}$ δείγματος, τοποθέτησή του σε ποτήρι ζέσεως 250mL και διαβροχή αυτού με $2\text{--}4\text{mL}$ απιονισμένου νερού
- Διαλυτοποίηση δείγματος με προσθήκη στη φιάλη 10mL πυκνού HNO_3 και 10mL πυκνού HCl και θέρμανσή του σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εκλυθούν λευκοί ατμοί
- Διήθηση σε ογκομετρική φιάλη των 250mL και λήψη του στερεού υπολείμματος
- Αραίωση και μέτρηση των στοιχείων Mg , Ca με την ατομική απορρόφηση
- Καύση των αδιάλυτων του ηθμού στους 950°C για 2 ώρες και λήψη του βάρους τους. Το βάρος αυτού του στερεού υπολείμματος αντιπροσωπεύει το περιεχόμενο σε SiO_2 , το οποίο δεν διαλύεται με τα οξέα HNO_3 και HCl . Οι ενώσεις του Si διασπώνται μόνο με την επίδραση HF .

Δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση για το Fe_2O_3 δεδομένου ότι η περιεκτικότητα του είναι κάτω από $0,1\%$ και όπως παρατηρήθηκε από την μικροσκοπική εξέταση δεν υπάρχει κανένα ορυκτό σιδήρου. Αντί αυτού, έγινε απώλεια πύρωσης (Loss On Ignition, LOI) που αντιστοιχεί στο CO_2 που προέρχεται από την έψηση του μαγνησίτη.

3.7 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X

Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1913 από τον Bragg και χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό κυρίως προσδιορισμό δειγμάτων που αποτελούνται από κρυσταλλικά σώματα. Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X βασίζεται στο

φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση των γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης.

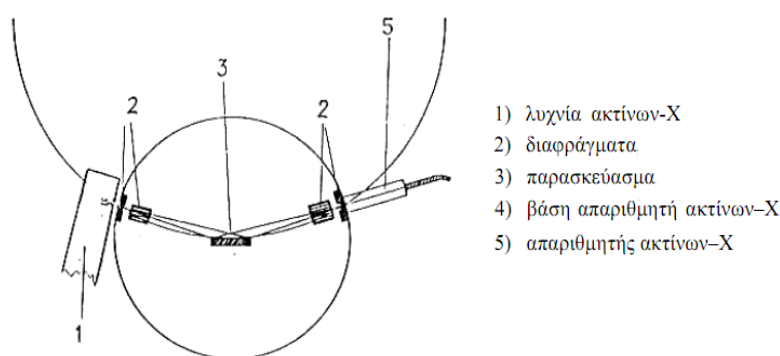
Το δείγμα βρίσκεται σε ένα μεταλλικό ή πλαστικό πλακίδιο με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το πλακίδιο αυτό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X. Ταυτόχρονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα και το επίπεδο του δείγματος με τη μισή τιμή της γωνιακής ταχύτητας του απαριθμητή. Η ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και η περιστροφή του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα ο πρώτος να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων-X της λυχνίας.

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων-X, που προέρχονται από τη λυχνία (Κωστάκης, 1999). Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X διέπεται από το νόμο του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.6)$$

Όπου, n : τάξη ανάκλασης, λ : μήκος κύματος, θ : γωνία πρόσπτωσης, d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου. Στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X, το ζητούμενο μέγεθος είναι το d , γνωστό μέγεθος το λ και μετρούμενο μέγεθος το 2θ .

Οι βασικές μονάδες ενός αυτοματοποιημένου συστήματος περιθλασιμετρίας ακτίνων-X είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία παραγωγής ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου καθοδηγείται ολόκληρο το σύστημα και αξιολογούνται τα δεδομένα (Εικόνα 3.15) (Κωστάκης, 1999).



Εικόνα 3.15: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού των ακτίνων-X (Κωστάκης, 1999).

3.7.1 Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων μαγνησίτη Zarghat έγινε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X (XRD, X-Ray-Diffraction Analysis). Παράλληλα, προετοιμάστηκαν στιλπνές τομές για την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων με τη βοήθεια μεταλλογραφικού μικροσκοπίου.

Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν έτσι ώστε να έχουν μέγεθος κόκκων $<45\mu\text{m}$, τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς και οι αναλύσεις τους έγιναν σε αυτοματοποιημένο σύστημα XRD τύπου D8 Advance της Bruker (Εικόνα 3.16). Όλοι οι δειγματοφορείς, πριν την ακτινοσκόπηση τους, παρέμεναν σε ξηραντήρα ώστε να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας από την ατμόσφαιρα.

Το περιθλασίμετρο συνδέεται με μονάδα ηλεκτρικού υπολογιστή τύπου IBM με τη βοήθεια του οποίου γίνεται όλη η διαδικασία μέτρησης των δειγμάτων. Οι συνθήκες μέτρησης για την ακτινοσκόπηση των δειγμάτων ήταν χρήση φίλτρου Ni, λυχνίας Cu με τάση 35 kV και ένταση 35 mA και καταμετρητή LynxEye. Η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων έγινε με βήμα 0,02, γωνία 2θ 4-70° και χρόνο 0,2 s/βήμα. Η αξιολόγηση γίνεται με τα υπάρχοντα διεθνή πρότυπα της ICPDS.



Εικόνα 3.16: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Το μέταλλευμα Zarghat είναι κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης και περιέχει μαγνησίτη με εγκλείσματα δολομίτη και χαλαζία, υπό μορφή μικρών φλεβών με μεταβλητό πάχος της τάξεως των μερικών χιλιοστών. Συγκεκριμένα, αποτελείται από λεπτές φλέβες δολομίτη και πολύ λεπτομερώς κατανεμημένο χαλαζία, όχι μόνο στις φλέβες δολομίτη, αλλά και στη μάζα του μαγνησίτη.

4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΡΧΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

4.1 Προέλευση

Το δείγμα στο οποίο αναφέρεται η παρούσα εργασία προέρχεται από τα κοιτάσματα μεταλλεύματος μαγνησίτη της Σαουδικής Αραβίας και συγκεκριμένα από την περιοχή Zarghat. Όπως παρατηρήθηκε, το δείγμα αυτό δεν αποτελεί υλικό τροφοδοσίας κάποιου εργοστασίου, αλλά προέρχεται από πτωχότερα μεταλλεύματα της περιοχής.

4.2 Κοκκομετρία

Το δείγμα παραλήφθηκε από το εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης σε δύο σάκους επανομαζόμενους 1^ο τέταρτο και 3^ο τέταρτο αντίστοιχα, έχοντας συνολικό βάρος 90 kg. Το υλικό των δύο σάκων ομογενοποιήθηκε και χωρίστηκε σε μικρότερα δείγματα συσσωρεύοντάς το σε κώνο και διαιρώντας το στα τέσσερα. Η κατανομή μεγέθους παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1, όπου φαίνεται ότι το λεπτομερές κλάσμα αφαιρέθηκε πριν από την αποστολή. Το 2^ο και το 4^ο μέρος του μεταλλεύματος υπάρχουν στην Σαουδική Αραβία ως αναφορά.

Πίνακας 4.1: Κατανομή μεγέθους του αρχικού δείγματος.

Μέγεθος κοσκίνου (mm)	Βάρος (%)	Αθροιστικώς διερχόμενο (%)
50	0,0	100,0
35	3,0	97,0
25	24,7	72,3
17,5	55,1	17,2
12,5	15,9	1,3
-12,5	1,3	
Σύνολο	100,0	



Εικόνα 4.1: Τυχαίοι κόκκοι μαγνησίτη με ορατές φλέβες δολομίτη.

Το δείγμα αποτελείται από άσπρους κόκκους μαγνησίτη με εγκλείσματα δολομίτη και χαλαζία, υπό μορφή μικρών φλεβών με μεταβλητό πάχος της τάξεως των μερικών χιλιοστών όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1. Δεν υπάρχει κανένας αποδεσμευμένος κόκκος μαγνησίτη, δολομίτη ή χαλαζία σε αυτή τη σειρά κλασμάτων.

4.3 Ορυκτολογική ανάλυση

Ένα μικρό μέρος του δείγματος χρησιμοποιήθηκε για περιθλασιμετρία ακτίνων-X προκειμένου να προσδιοριστούν τα υπάρχοντα ορυκτά και να ληφθεί μια ημιποσοτική ανάλυση. Το ακτινοδιάγραμμα παρουσιάζεται στο Παράρτημα 1, Εικόνα Α1.1.

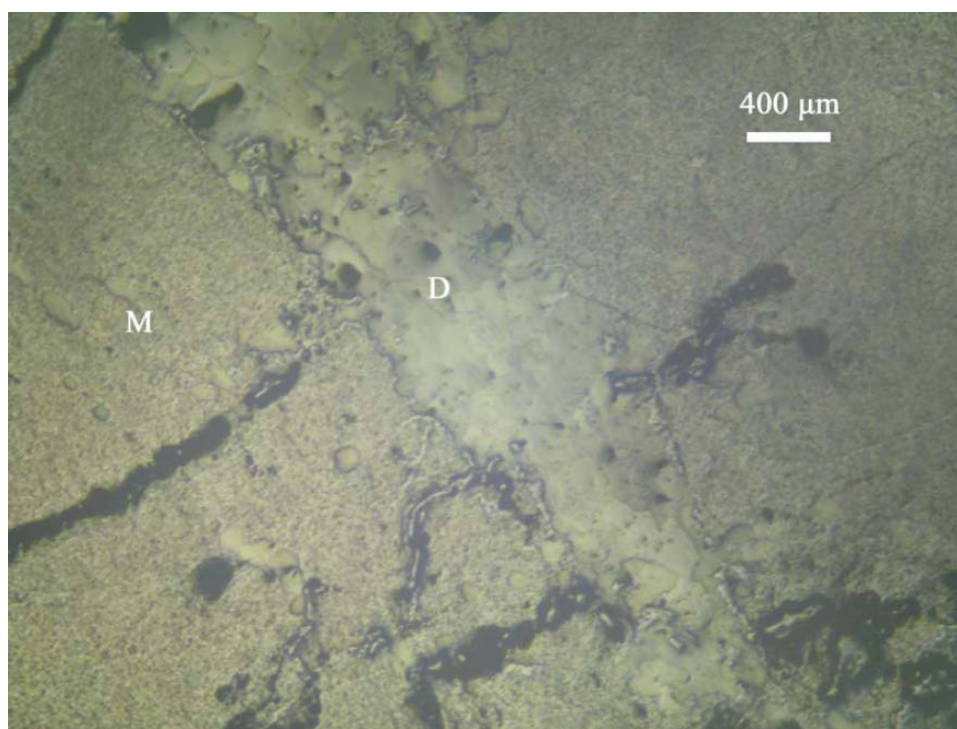
Οι χημικές αναλύσεις καθώς και η ορυκτολογική σύσταση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Όπως παρατηρείται, δεν υπάρχει κανένα ορυκτό σιδήρου και δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 είναι κάτω από 0,1%, οι αντίστοιχες αναλύσεις δεν πραγματοποιήθηκαν. Αντί αυτού, έγινε απώλεια πύρωσης (Loss On Ignition, LOI) που αντιστοιχεί στην ύπαρξη του CO_2 .

Πίνακας 4.2: Ορυκτολογική και χημική ανάλυση του μεταλλεύματος

Περιεκτικότητα Ορυκτών (%)		Περιεκτικότητα Οξειδίων (%)	
Μαγνησίτης	78	MgO	40
Δολομίτης	12	CaO	4
Χαλαζίας	10	SiO ₂	10
		LOI (CO ₂)	46

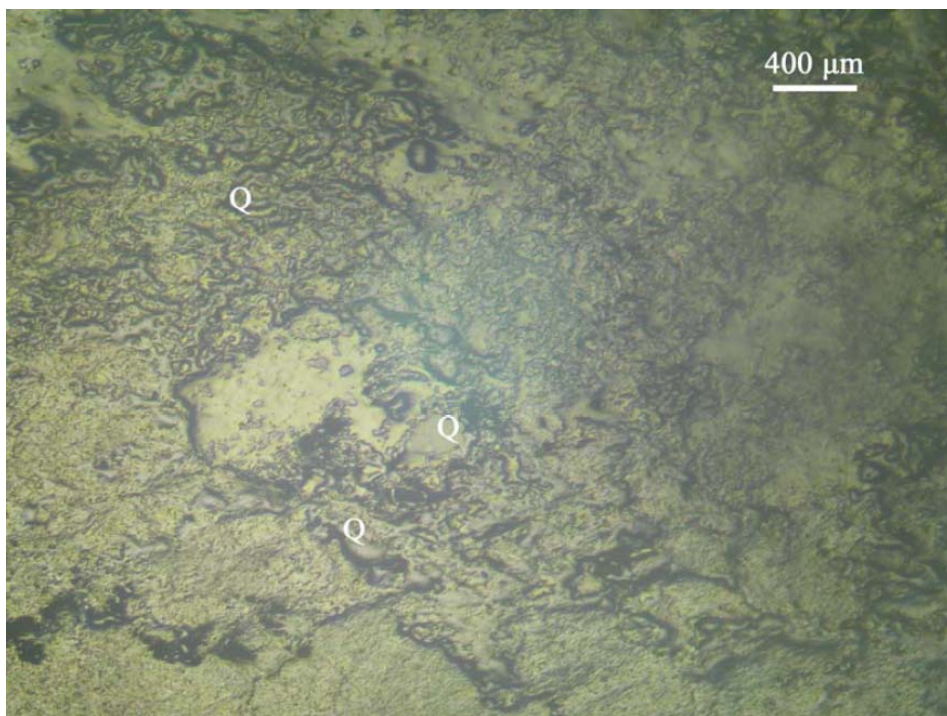
Επιλέχθηκαν τυχαίοι κόκκοι, χωρίστηκαν σε δύο μέρη και κάθε ένα χρησιμοποιήθηκε για να προετοιμαστεί μια λεπτή και μια στυλπνή τομή για τη μικροσκοπική εξέταση. Οι αντιπροσωπευτικές τομές παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.2 έως 4.7, που δίνουν μια ιδέα της σύμφυσης των ορυκτών. Είναι προφανές ότι προκειμένου να αποδεσμευτούν οι ορυκτολογικές φάσεις, το μετάλλευμα πρέπει να κατατμηθεί σε πολύ λεπτομερείς κόκκους.

Μετά την παραπάνω παρατήρηση, ένα μέρος του δείγματος έσπασε στα -6,3 mm, κοσκινίστηκε και αναλύθηκε, όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.3 και 4.4. Για την δίπτυρη μαγνησία υπολογίστηκε η αναμενόμενη περιεκτικότητα. Η περιεκτικότητα σε MgO της δίπτυρης μαγνησίας δείχνει την ποιότητά της. Το αναμενόμενο MgO του συνολικού δείγματος της δίπτυρης μαγνησίας είναι περίπου 80% και ο στόχος της παρούσας έρευνας είναι να αυξηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο, δεδομένης της δυσκολίας που παρουσιάζεται λόγω της σύμφυσης των ορυκτών.

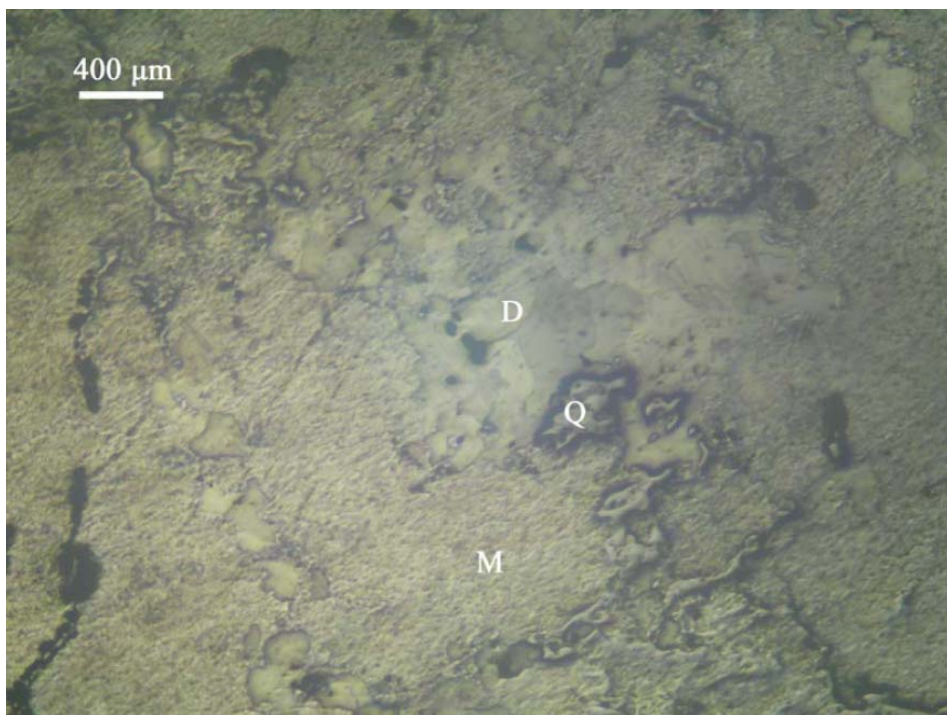


Εικόνα 4.2: Φλέβα δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης)

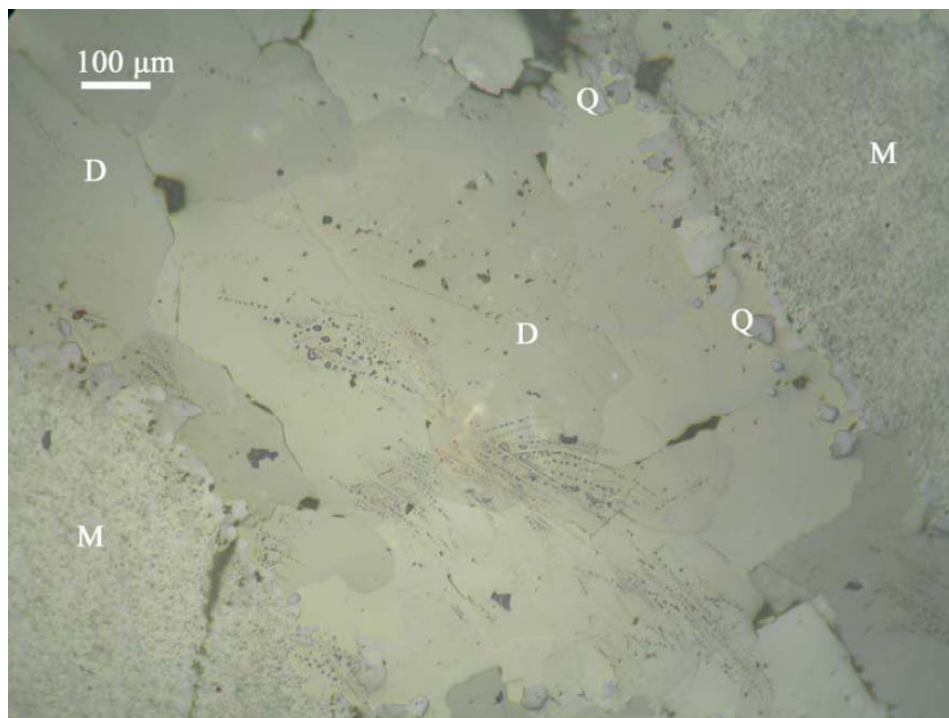
Ανακλώμενο φως, //Nic



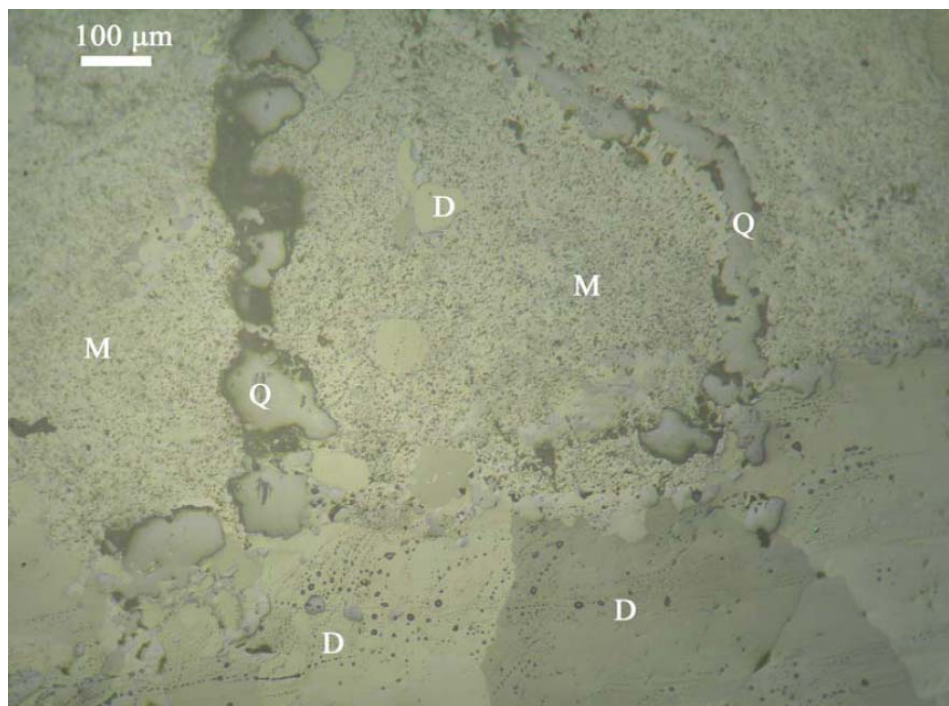
Εικόνα 4.3: Εγκλείσματα χαλαζία μέσα στον μαγνησίτη (Q=χαλαζίας)
Ανακλώμενο φως, //Nic



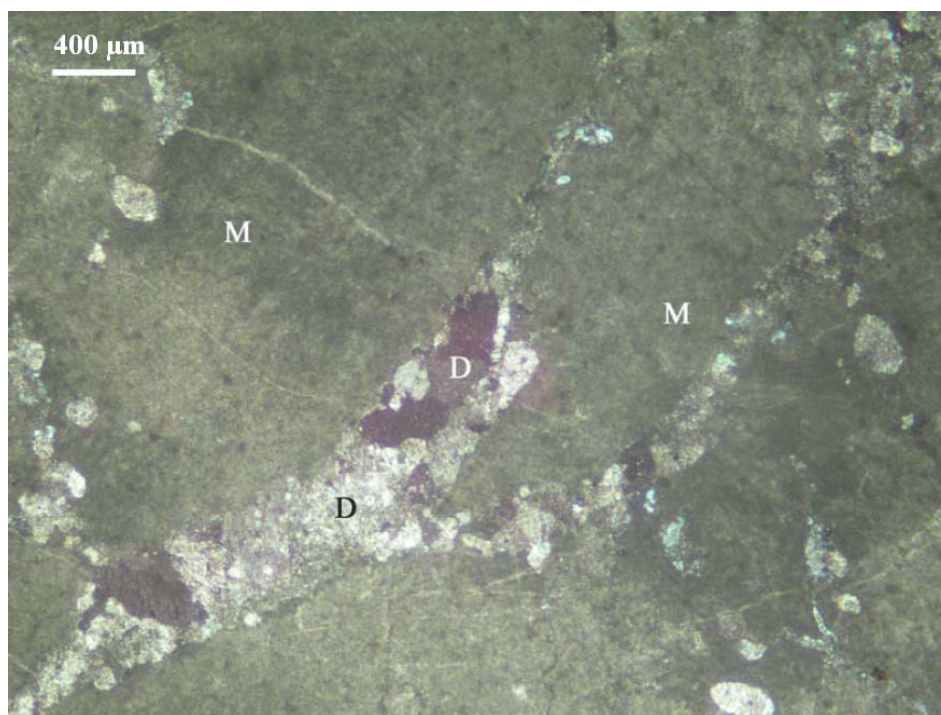
Εικόνα 4.4: Δολομίτης και χαλαζίας στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας)
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 4.5: Φλέβα δολομίτη με χαλαζία στα όρια (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας)
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 4.6: Λεπτομερείς κρύσταλλοι χαλαζία και δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης, Q=χαλαζίας)
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 4.7: Φλέβες δολομίτη στον μαγνησίτη (M=μαγνησίτης, D=δολομίτης)

Ανακλώμενο φως, x Nickols

Πίνακας 4.3: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του θραυσμένου προϊόντος.

Μέγεθος κοσκίνου (mm)	Βάρος (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
		SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
6,3	0							
1,75	75,5	7,6	2,2	47,3	43,0	14,3	4,2	81,5
0,425	16,8	7,7	2,4	47,5	42,4	14,7	4,5	80,8
0,106	4,5	9,0	3,3	47,2	40,5	17,0	6,3	76,7
-0,106	3,2	11,6	4,6	45,5	38,3	21,2	8,5	70,3
Σύνολο	100	7,8	2,3	47,2	42,6	14,7	4,4	80,8
Σύνολο	100	7,7	2,7	47,2	42,4	14,5	5,1	80,4
Σφάλμα (%)		0,7	7,0	0,0	0,3	0,7	7,0	-0,3

Πίνακας 4.4: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του αθροιστικώς διερχόμενου.

Αθροιστ. Διερχόμενο	Μέγεθος κοσκίνου (mm)	Βάρος (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
			SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
	6,3	100	7,8	2,3	47,2	42,6	14,7	4,4	80,8
	1,75	24,5	8,4	2,8	47,2	41,5	16,0	5,4	78,6
	0,425	7,7	10,1	3,9	46,5	39,6	18,8	7,2	74,0
	0,106	3,2	11,6	4,6	45,5	38,3	21,2	8,5	70,3

Πίνακας 4.5: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του αθροιστικώς παραμένουτος.

Αθροιστ. Παραμένον		Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος κοσκίνου (mm)	Βάρος (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
6,3	0							
1,75	75,5	7,6	2,2	47,3	43,0	14,3	4,2	81,5
0,425	92,3	7,6	2,2	47,3	42,9	14,4	4,2	81,4
0,106	96,8	7,7	2,3	47,3	42,8	14,5	4,3	81,2
0	100	7,8	2,3	47,2	42,6	14,7	4,4	80,8

Οι πίνακες 4.3 έως 4.5 παρουσιάζουν ότι ο χαλαζίας (SiO₂) και το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) αυξάνονται ελαφρώς στα λεπτομερή κλάσματα, δείχνοντας μια μικρή εκλεκτικότητα κατά τη διάρκεια της κατάρτισης. Προφανώς υπάρχει μια εκλεκτική θραύση στις διεπιφάνειες των ορυκτών (φλέβες) και κατά συνέπεια ο χαλαζίας και ο δολομίτης πηγαίνουν στα λεπτομερή κλάσματα.

4.4 Γενικές επισημάνσεις στις χημικές αναλύσεις

Όπως παρατηρείται από την ορυκτολογική μελέτη τα μόνα παρόντα ορυκτά είναι ο μαγνησίτης [MgCO₃], ο δολομίτης [(Mg,Ca)CO₃] και ο χαλαζίας [SiO₂]. Συνεπώς, τα κύρια στοιχεία είναι παρόντα υπό μορφή οξειδίων MgO, CaO, SiO₂ και CO₂. Το τελευταίο αναφέρεται ως απώλεια πύρωσης (LOI). Η συνολική περιεκτικότητα, MgO+CaO+SiO₂+LOI, αθροίζει στο 100. Αν και υπάρχουν ιχνοστοιχεία, είναι σε μικρότερες ποσότητες που δεν επηρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων.

Το Fe₂O₃, που συνήθως υπάρχει στα προϊόντα μαγνησίτη, είναι κάτω από 0,1%. Αντί αυτού, όπως προαναφέρθηκε, φάνηκε πιο χρήσιμο να καθοριστεί η απώλεια πύρωσης (LOI), προκειμένου να ελεγχθεί η συνολική ισορροπία οποιασδήποτε ανάλυσης προϊόντων. Στις επόμενες παραγράφους, μερικά προϊόντα θα καυστικοποιηθούν έτσι ώστε να γίνει σύγκριση της ποιότητας ενός ακατέργαστου προϊόντος με ένα καυστικοποιημένο. Για αυτόν τον λόγο, υπολογίζεται και η ισοδύναμη ποιότητα (περιεκτικότητα σε MgO) της αναμενόμενης δίπτυρης μαγνησίας.

5. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

5.1 Μελέτη αποδέσμευσης με βαρέα υγρά

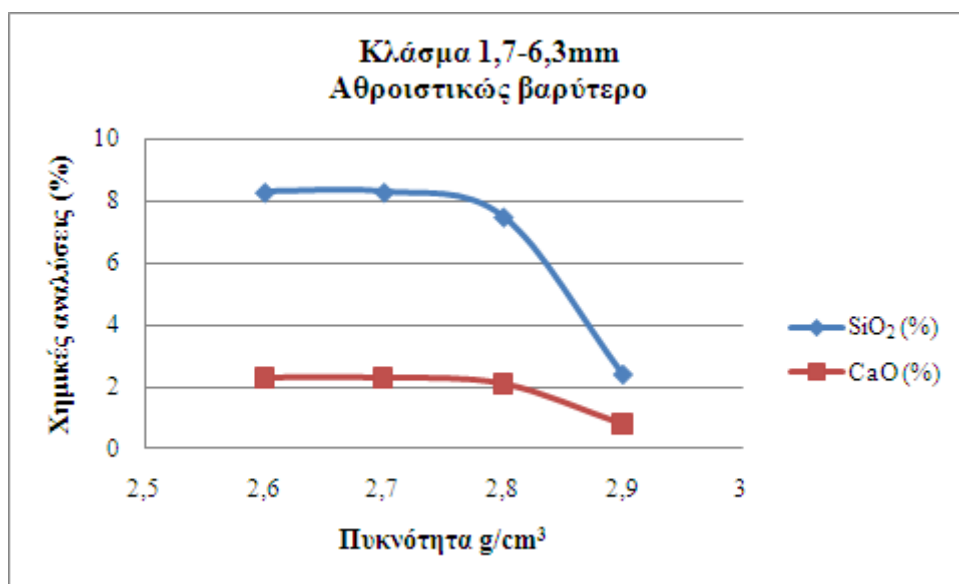
Αυτό το σύνολο δοκιμών πραγματοποιήθηκε προκειμένου να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά αποδέσμευσης του μεταλλεύματος στα διάφορα μεγέθη. Υπάρχει μια διαφορά πυκνότητας μεταξύ μαγνησίτη ($3,3 \text{ g/cm}^3$), δολομίτη ($2,85 \text{ g/cm}^3$) και χαλαζία ($2,65 \text{ g/cm}^3$) και συνεπώς, αν είναι αποδεσμευμένα αυτά τα ορυκτά θα μπορούν να διαχωριστούν. Τρία οργανικά βαρέα υγρά προετοιμάστηκαν με πυκνότητες 2,9, 2,8 και $2,7 \text{ g/cm}^3$ αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τετραχλωράνθρακα και τετραβρωμοαιθάνιο. Το θραυσμένο μετάλλευμα ταξινομήθηκε σε τρία κλάσματα μεγέθους (1,7 -6,3), (0,425 - 1,7), (0,106 -0,425) mm και κάθε κλάσμα μεγέθους εξετάστηκε χωριστά. Τα αποτελέσματα της δοκιμής των βαρέων υγρών παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.1 και 5.2.

Πίνακας 5.1: Χημικές αναλύσεις βαρυτομετρικών κλασμάτων μαγνησίτη.

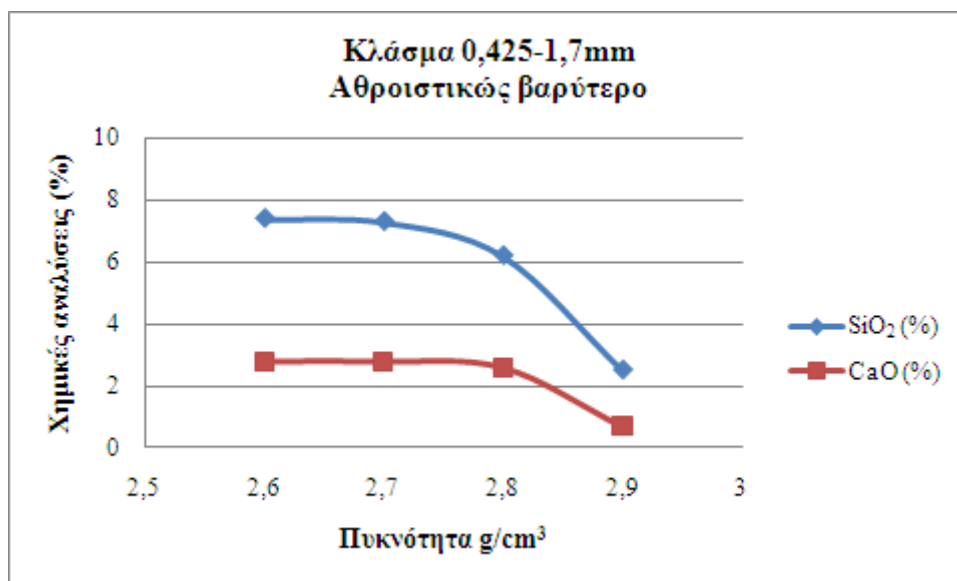
Μέγεθος κόκκων (mm)	Πυκνότητα (g/cm^3)	Βάρος κλάσματος (%)	Βάρος επί του αρχικού (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1,7 -6,3	2,9	21,4	16,2	2,4	0,8	50,2	46,6	4,9	1,6	93,5
	2,8	74,0	55,9	8,9	2,5	46,6	42,0	16,7	4,6	78,6
	2,7	4,6	3,5	24,7	6,9	38,0	30,4	39,9	11,2	49,0
	-2,7	0,0	0,0							
	Σύνολο	100,0	75,5	8,3	2,3	47,0	42,4	15,6	4,4	80,0
0,425 -1,7	2,9	38,1	6,4	2,5	0,7	50,6	46,2	5,0	1,5	93,5
	2,8	57,1	9,6	8,7	3,9	46,6	40,8	16,4	7,2	76,4
	2,7	4,6	0,8	29,2	6,9	35,3	28,6	45,1	10,7	44,2
	-2,7	0,2	0,0	47,9	8,5	26,7	16,9	65,3	11,7	23,0
	Σύνολο	100,0	16,8	7,4	2,8	47,6	42,2	14,1	5,4	80,6
0,106 -0,425	2,9	79,4	3,6	5,4	3,0	49,1	42,5	10,6	6,0	83,4
	2,8	18,7	0,8	15,8	8,8	43,0	32,4	27,8	15,4	56,9
	2,7	1,5	0,1	58,2	3,9	22,5	15,4	75,0	5,1	19,9
	-2,7	0,5	0,0	80,0	0,8	10,4	8,8	89,3	0,9	9,8
	Σύνολο	100,0	4,5	8,5	4,1	47,4	40,1	16,1	7,8	76,1
-0,106	Σύνολο	100,0	3,2	10,5	4,5	45,5	37,8	19,3	8,3	72,5
	Σύνολο		100,0	8,2	2,6	47,9	42,5	15,7	4,9	79,4

Πίνακας 5.2: Χημικές αναλύσεις των αθροιστικώς βαρύτερων βαρυτομετρικών κλασμάτων μαγνησίτη ως είχε και μετά την πύρωση.

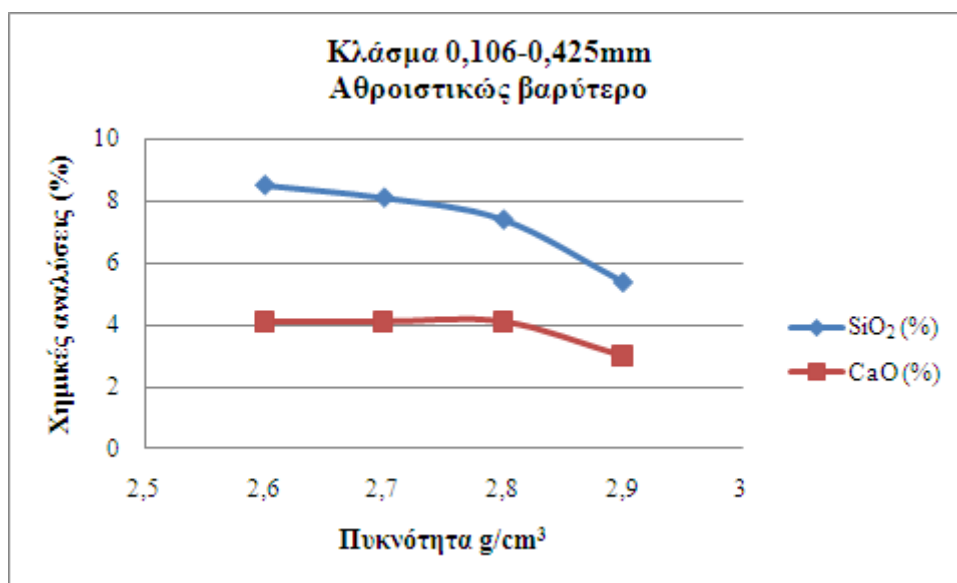
Μέγεθος κόκκων (mm)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Βάρος κλάσματος (%)	Βάρος επί του αρχικού (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1,7 -6,3	2,9	21,4	16,2	2,4	0,8	50,2	46,6	4,9	1,6	93,5
	2,8	95,4	72,0	7,5	2,1	47,4	43,0	14,2	4,0	81,8
	2,7	100,0	75,5	8,3	2,3	47,0	42,4	15,6	4,4	80,0
	2,6	100,0	75,5	8,3	2,3	47,0	42,4	15,6	4,4	80,0
0,425 -1,7	2,9	38,1	6,4	2,5	0,7	50,6	46,2	5,0	1,5	93,5
	2,8	95,2	16,0	6,2	2,6	48,2	43,0	12,0	5,0	82,9
	2,7	99,8	16,8	7,3	2,8	47,6	42,3	13,9	5,3	80,7
	2,6	100,0	16,8	7,4	2,8	47,6	42,2	14,1	5,4	80,6
0,106 -0,425	2,9	79,4	3,6	5,4	3,0	49,1	42,5	10,6	6,0	83,4
	2,8	98,1	4,4	7,4	4,1	47,9	40,6	14,2	7,9	77,9
	2,7	99,5	4,5	8,1	4,1	47,5	40,2	15,5	7,9	76,6
	2,6	100,0	4,5	8,5	4,1	47,4	40,1	16,1	7,8	76,1



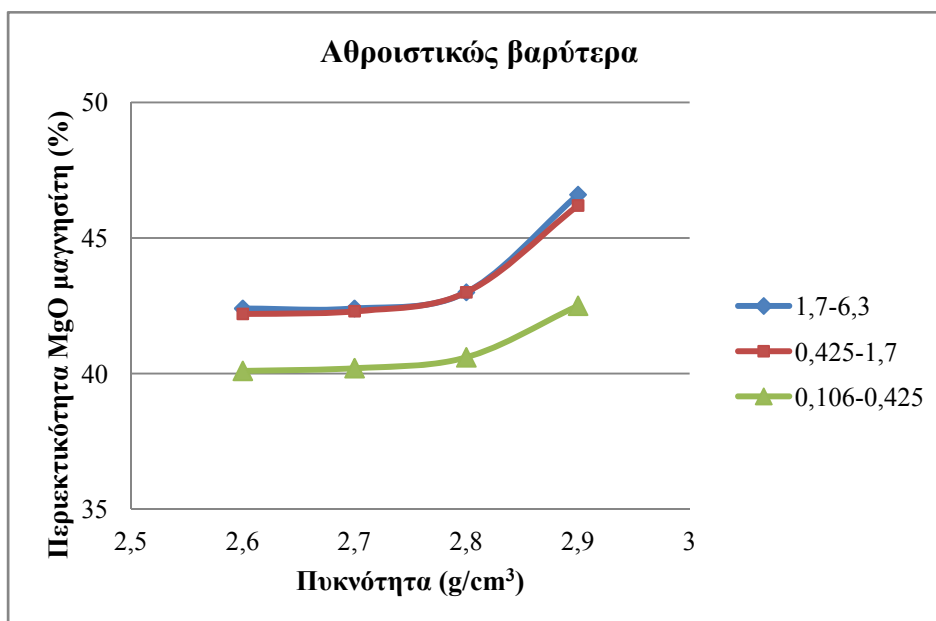
Εικόνα 5.1: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO₂ % και CaO % για το κλάσμα 1,7 -6,3mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.



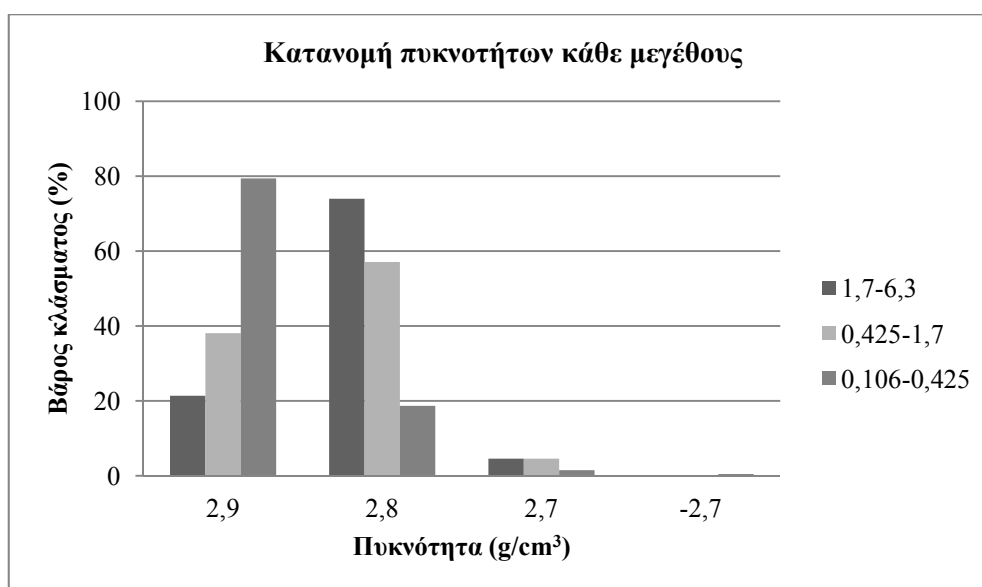
Εικόνα 5.2: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO₂ % και CaO % για το κλάσμα 0,425 -1,7mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.



Εικόνα 5.3: Περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε SiO₂ % και CaO % για το κλάσμα 0,106 -0,425mm στις διάφορες πυκνότητες διαχωρισμού.



Εικόνα 5.4: Περιεκτικότητα σε MgO % των αθροιστικώς βαρύτερων βαρυτομετρικών κλασμάτων του μαγνησίτη.



Εικόνα 5.5: Κατανομή πυκνοτήτων κάθε μεγέθους.

5.1.1 Συμπεράσματα δοκιμής βαρέων υγρών

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι οι περιεκτικότητες σε SiO₂ % και CaO % αυξάνονται στις χαμηλότερες πυκνότητες και συνεπώς ο χαλαζίας και ο δολομίτης πηγαίνουν σε αυτές τις ελαφριές πυκνότητες (Εικόνες 5.1 έως 5.3). Αντίθετα, ο μαγνησίτης πηγαίνει στη βαρύτερη πυκνότητα και αυτό υποδεικνύεται από την αυξημένη περιεκτικότητα σε MgO % στην πυκνότητα 2,9 g/cm³ (Εικόνα 5.4).

Κατά γενική ομολογία, η περιεκτικότητα σε MgO αυξάνεται στα βαρύτερα προϊόντα και η καλύτερη ποιότητα, που λαμβάνεται σε μια πυκνότητα μεγαλύτερη από $2,9 \text{ g/cm}^3$, έχει 93,5% MgO (υπολογισμένη περιεκτικότητα για τη δίπτυρη μαγνησία).

Στη βιομηχανική πρακτική, ένας διαχωρισμός βάσει της πυκνότητας (βαρυτομετρικός διαχωρισμός) εκτελείται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο βαρέων διαμέσων. Όμως, αυτή η μέθοδος είναι υγρή και συνεπώς αποκλείεται, γιατί στόχος της παρούσας εργασίας είναι ο εμπλουτισμός του μεταλλεύματος μαγνησίτη με ξηρές μεθόδους επεξεργασίας (λόγω μη ύπαρξης νερού κοντά στο εργοστάσιο εμπλουτισμού της εν λόγω εταιρείας). Εντούτοις, τα επιτευχθέντα αποτελέσματα είναι χρήσιμα δεδομένου ότι προσδιορίζουν τις ιδιότητες του συγκεκριμένου μεταλλεύματος.

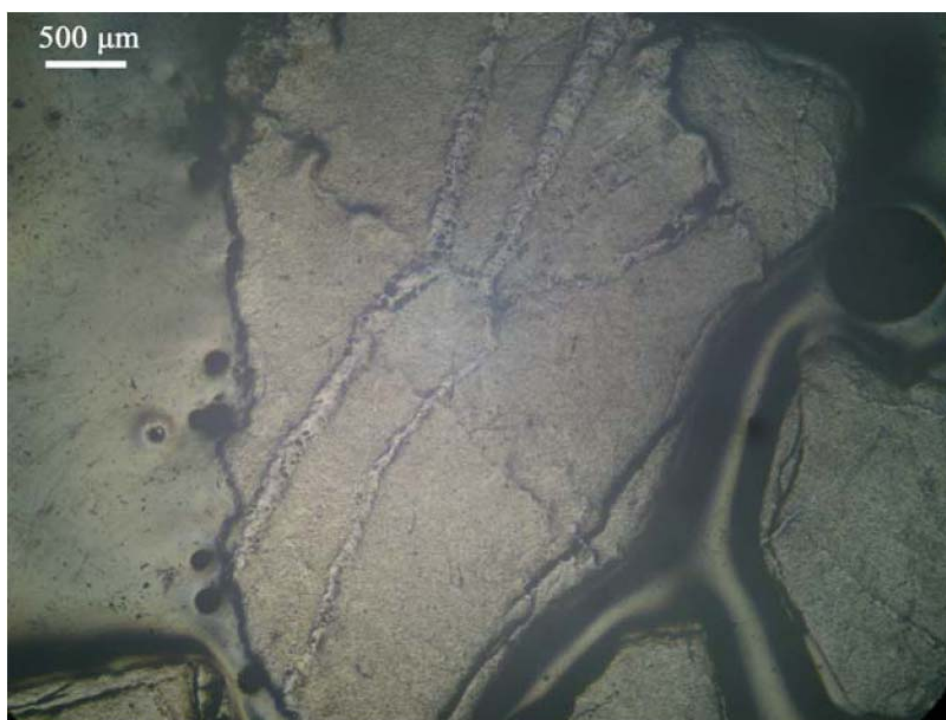
Τέλος, όπως παρατηρήθηκε, υπάρχουν δύο προβλήματα με το συγκεκριμένο μετάλλευμα:

- 1) Το μεγαλύτερο μέρος του υλικού είναι στην ενδιάμεση πυκνότητα $2,8 - 2,9 \text{ g/cm}^3$ και ο αναμενόμενος διαχωρισμός με οποιαδήποτε βαρυτομετρική μέθοδο δεν πρόκειται να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- 2) Η αποδέσμευση του μεταλλεύματος στα $-6,3 \text{ mm}$ δεν είναι ικανοποιητική και το ποσοστό του προϊόντος που είναι βαρύτερο από $2,9 \text{ g/cm}^3$ είναι μικρό. Η Εικόνα 5.5 παρουσιάζει την παραγωγή του $+2,9 \text{ g/cm}^3$ προϊόντος που λαμβάνεται στα διάφορα κλάσματα μεγέθους. Η παραγωγή είναι υψηλότερη στα λεπτομερή κλάσματα που δείχνει ότι το μετάλλευμα πρέπει να κατατμηθεί περαιτέρω.

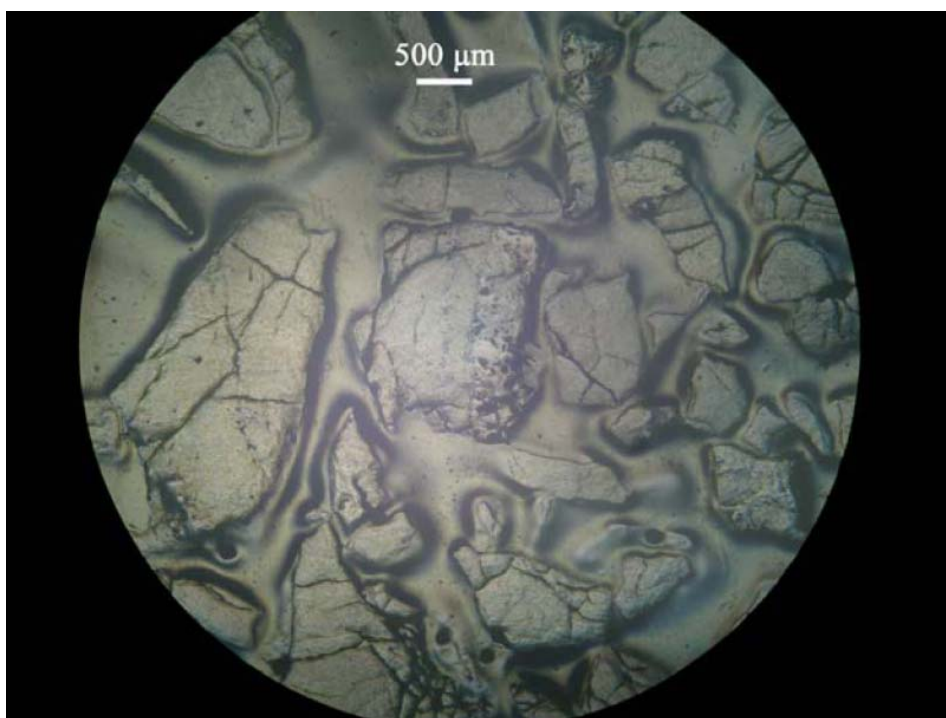
5.1.2 Ορυκτολογικές αναλύσεις από δοκιμή βαρέων υγρών

Η ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων από τη δοκιμή των βαρέων υγρών έγινε με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός μέσα από μικροσκοπική εξέταση στιλπνών τομών. Για το σκοπό αυτό, προετοιμάστηκε μία στιλπνή τομή για όλα τα κλασματικά μεγέθη του κάθε προϊόντος και ελήφθησαν μικροφωτογραφίες οι οποίες παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.6 έως 5.16. Οι παρατηρήσεις επί των τομών είναι οι ακόλουθες:

Τα καταβυθισθέντα προϊόντα της πυκνότητας $2,9 \text{ g/cm}^3$, που εξετάστηκαν για όλα τα κλασματικά μεγέθη, δείχνουν εγκλείσματα μικρών ποσοτήτων δολομίτη και χαλαζία στους κόκκους μαγνησίτη (Εικόνες 5.6 - 5.8). Παρατηρούνται επίσης αποδεσμευμένοι κόκκοι μαγνησίτη και η ποσότητα αυτών αυξάνεται στο λεπτομερές κλάσμα.



Εικόνα 5.6: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 1,75 -6,3 mm
Ανακλώμενο φως, //Nic

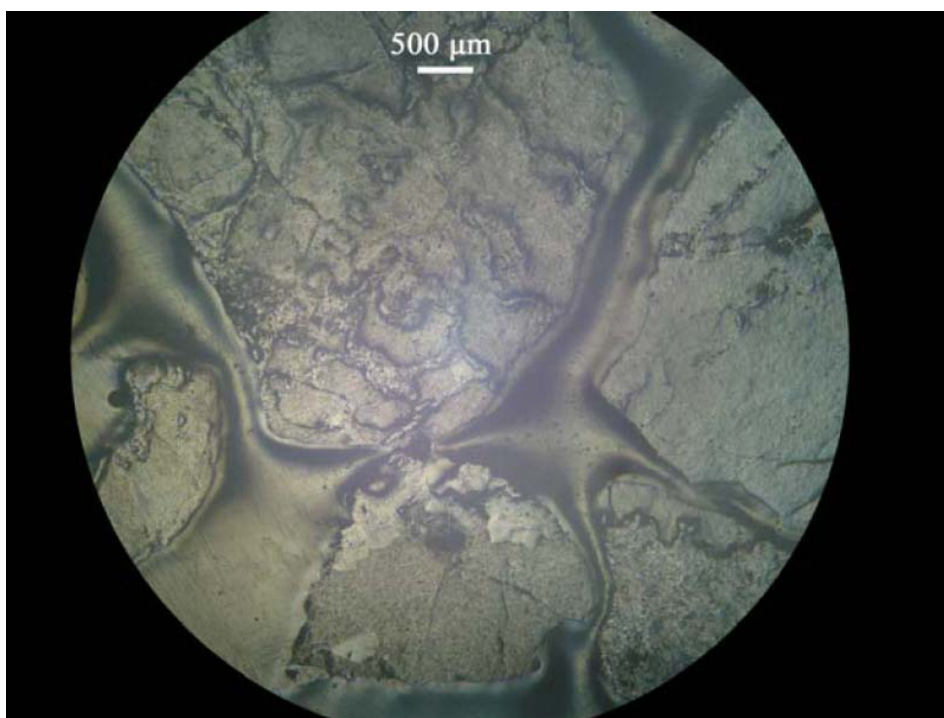


Εικόνα 5.7: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 0,425 -1,75 mm
Ανακλώμενο φως, //Nic



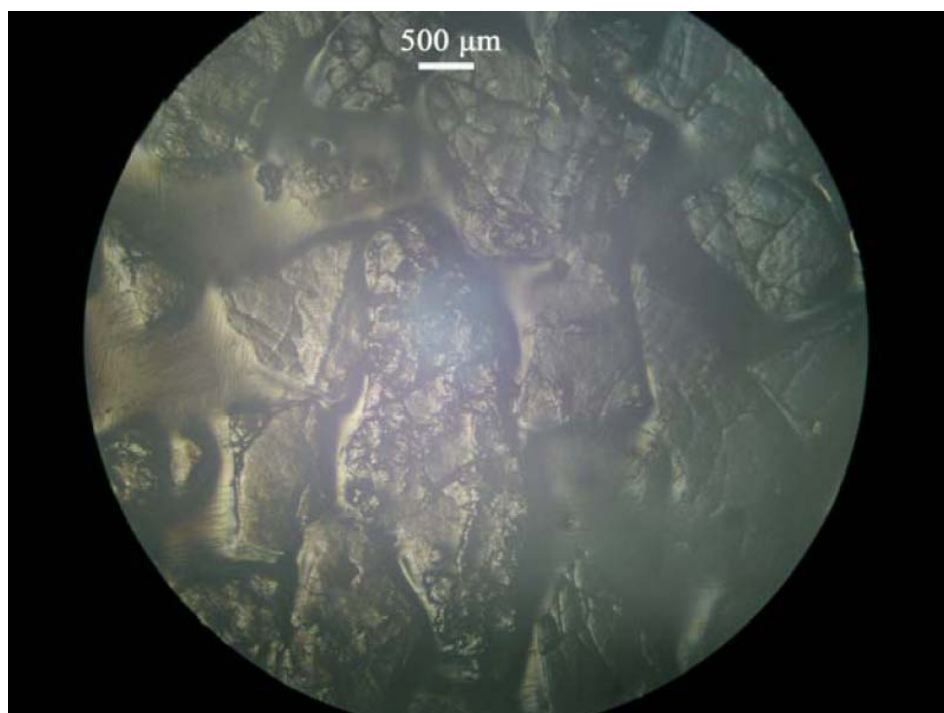
Εικόνα 5.8: Καταβυθισθέν 2,9, κλάσμα 0,106 -0,425 mm
Ανακλώμενο φως, //Nic

Στα καταβυθισθέντα προϊόντα της πυκνότητας $2,8 \text{ g/cm}^3$, που εξετάστηκαν για όλα τα κλασματικά μεγέθη, υπάρχουν λιγότεροι αποδεσμευμένοι κόκκοι μαγνησίτη, ενώ η αναλογία των εγκλεισμάτων δολομίτη και χαλαζία αυξάνεται (Εικόνες 5.9 - 5.11).



Εικόνα 5.9: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 1,75 -6,3 mm

Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 5.10: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 0,425 -1,75 mm

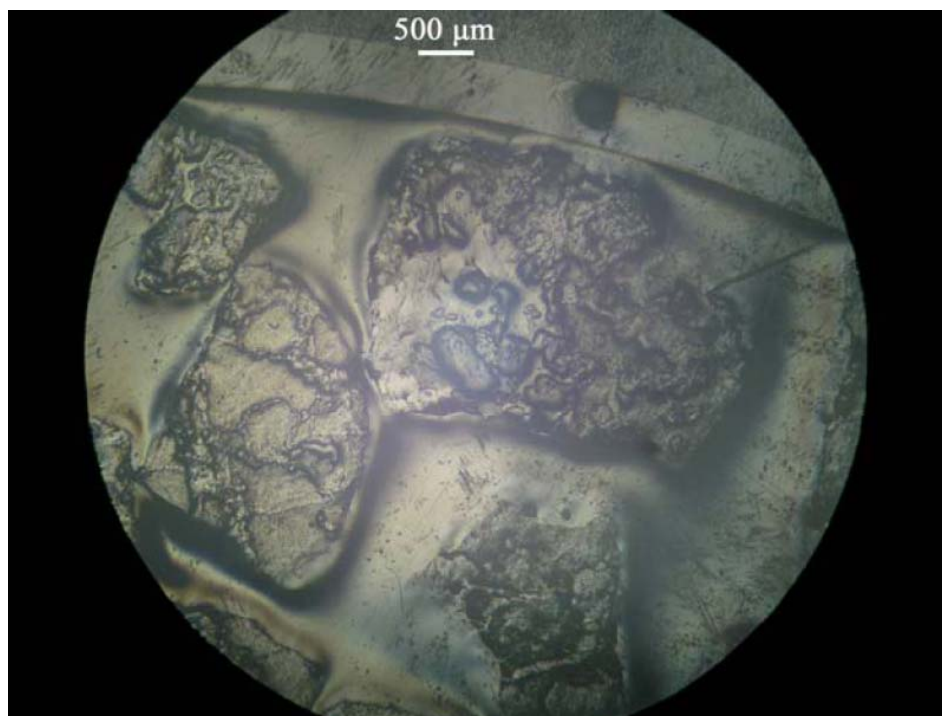
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 5.11: Καταβυθισθέν 2,8, κλάσμα 0,106 -0,425 mm

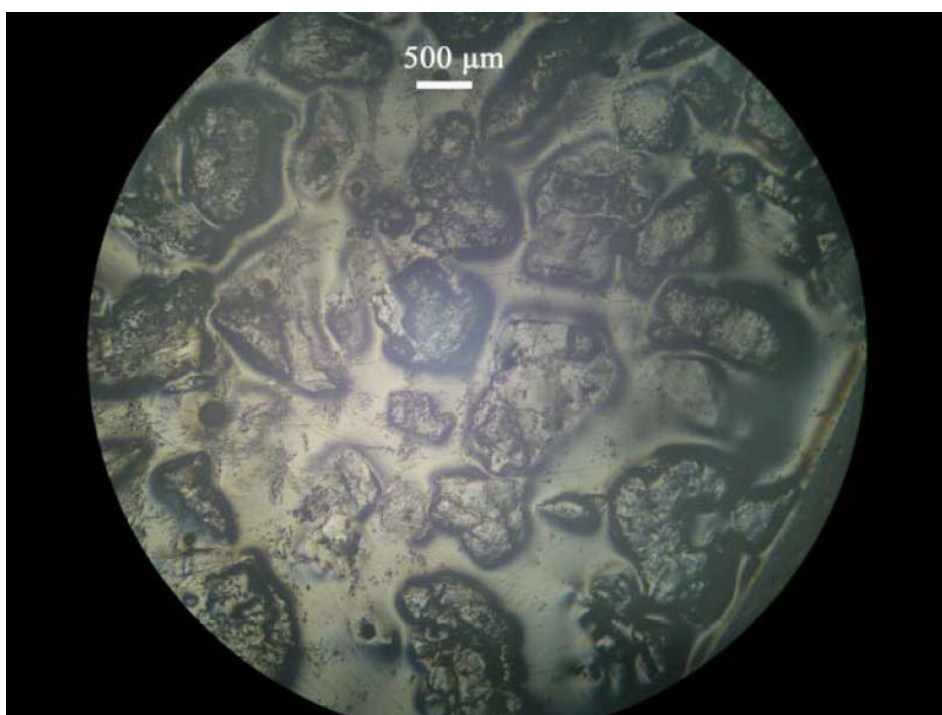
Ανακλώμενο φως, //Nic

Οι παραπάνω παρατηρήσεις ισχύουν και για τα καταβυθισθέντα προϊόντα της πυκνότητας $2,7 \text{ g/cm}^3$, σε μεγαλύτερο βαθμό (Εικόνες 5.12 - 5.14).



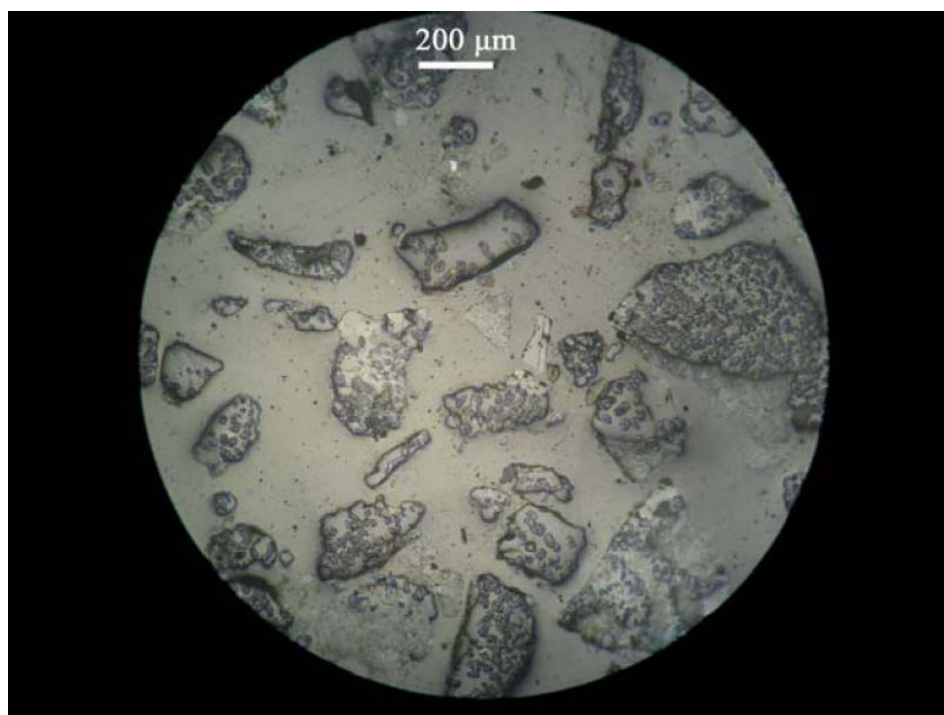
Εικόνα 5.12: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 1,75 -6,3 mm

Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 5.13: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 0,425 -1,75 mm

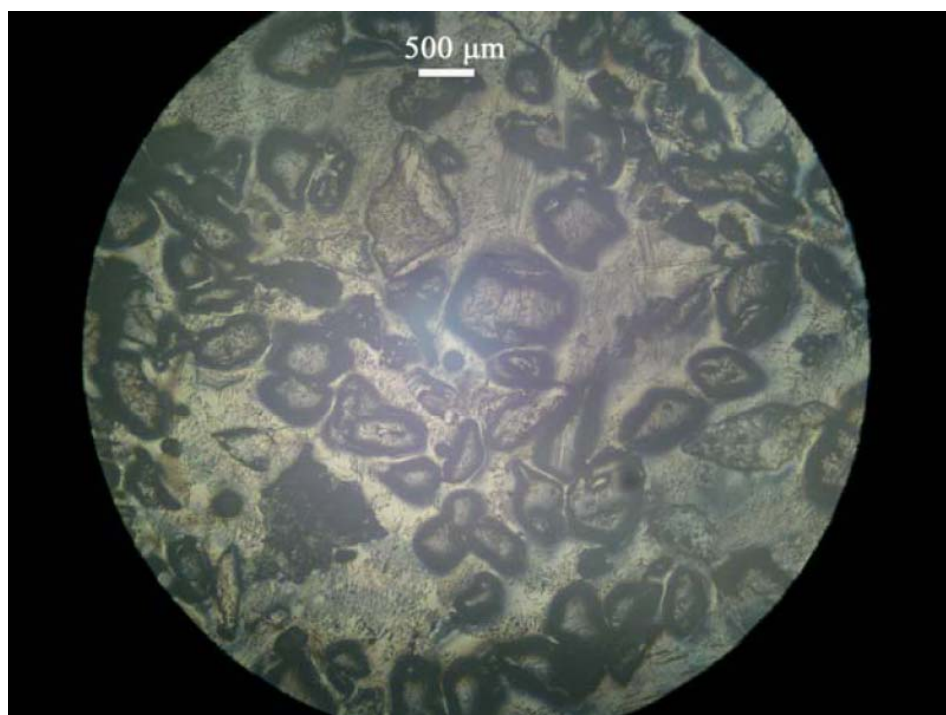
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 5.14: Καταβυθισθέν 2,7, κλάσμα 0,106 -0,425 mm

Ανακλώμενο φως, //Nic

Δεν υπάρχει κανένας επιπλεύσας κόκκος του χονδρού κλάσματος 1,75 -6,3 mm στην πυκνότητα 2,7 g/cm³. Για τα λεπτομερέστερα κλάσματα, το ποσοστό του υλικού που επιπλέει στην πυκνότητα 2,7 g/cm³ είναι μικρό, αλλά είναι πλούσιο σε χαλαζία, κυρίως οι αποδεσμευμένοι κόκκοι. Παρατηρούνται επίσης, σύμμικτοι κόκκοι χαλαζία με δολομίτη ή μαγνησίτη (Εικόνες 5.15, 5.16). Συνεπώς, για την πλήρη αποδέσμευση το μετάλλευμα πρέπει να λειοτριβηθεί κάτω από 100 μm, αλλά θα είναι πολύ λεπτομερές για ξηρή επεξεργασία.



Εικόνα 5.15: Επιπλεύσαν 2,7, κλάσμα 0,425 -1,75 mm
Ανακλώμενο φως, //Nic



Εικόνα 5.16: Επιπλεύσαν 2,7, κλάσμα 0,106 -0,425 mm
Ανακλώμενο φως, //Nic

5.2 Επίπλευση

Όπως προαναφέρθηκε, στην Εισαγωγή, είναι χρήσιμο να γίνει γνωστή η βέλτιστη ποιότητα του υλικού που μπορεί να παραχθεί από το συγκεκριμένο χαμηλής ποιότητας μετάλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Zarghat. Για αυτό τον λόγο, ένα δείγμα του θραυσμένου υλικού από ακατέργαστο (ωμό) μαγνησίτη λειοτριβήθηκε στον εργαστηριακό ραβδόμυλο, έτσι ώστε να εξεταστεί σε κελί επίπλευσης χρησιμοποιώντας αμίνη ως συλλέκτη. Σε αυτήν την μέθοδο εμπλουτισμού, το αντιδραστήριο προστίθεται σε δόσεις και κάθε φορά ένα μέρος των πυριτικών ορυκτών επιπλέει και συλλέγεται. Στο τέλος της δοκιμής, ο μαγνησίτης παραμένει στο κελί επίπλευσης και συλλέγεται χωριστά. Τα αποτελέσματα της επίπλευσης παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.3 έως 5.5.

Η δοκιμή της επίπλευσης επιλέχθηκε επειδή εκτελείται σε λεπτομερή μεγέθη (κάτω από 300 μm) που παράγονται από τη λειοτρίβηση και έτσι τα ορυκτά είναι καλύτερα αποδεσμευμένα. Όμως, αυτή η μέθοδος είναι υγρή και συνεπώς αποκλείεται, γιατί οι μέθοδοι εμπλουτισμού που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία θα είναι ξηρές.

Όπως παρατηρείται από τους Πίνακες 5.3 έως 5.5, η ποιότητα του μαγνησίτη του Zarghat που λαμβάνεται από την επίπλευση δεν είναι η αναμενόμενη και η ανάκτηση είναι πολύ χαμηλή. Αυτό, προφανώς, οφείλεται στη λεπτομερή κατανομή του χαλαζία μέσα στο μαγνησίτη, όπως είχε παρατηρηθεί και παραπάνω στην ορυκτολογική εξέταση. Έτσι, το καλύτερο προϊόν που λαμβάνεται αν καυστικοποιηθεί και μετατραπεί σε δίπυρη μαγνησία έχει χημική ανάλυση $\text{MgO} = 95\%$, $\text{SiO}_2 = 2,9\%$ και $\text{CaO} = 2\%$.

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα δοκιμής επίπλευσης.

Στάδιο	Προϊόν	Προσθήκη Αντιδραστ (kg/ton)	B (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO_2 (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	MgO (%)
0										
1	Επιπλεύσαν 1	2	50,6	14,8	1,9	44,5	38,8	26,7	3,4	69,9
2	Επιπλεύσαν 2	2	14,9	5,1	2,9	49,4	42,7	10,1	5,6	84,3
3	Επιπλεύσαν 3	1	10,2	3,5	2,8	50,2	43,5	7,0	5,5	87,4
4	Επιπλεύσαν 4	1	9,8	2,7	2,7	50,3	44,3	5,5	5,4	89,2
5	Επιπλεύσαν 5	1	7,9	2,1	2,2	50,8	44,9	4,2	4,4	91,3
	Παραμένον		6,6	1,4	1,0	51,1	46,5	2,9	2,0	95,0
	Σύνολο		100	9,1	2,2	47,3	41,4	17,3	4,1	78,5

Πίνακας 5.4: Χημικές αναλύσεις αθροιστικώς επιπλεύσαντος (απόρριμμα).

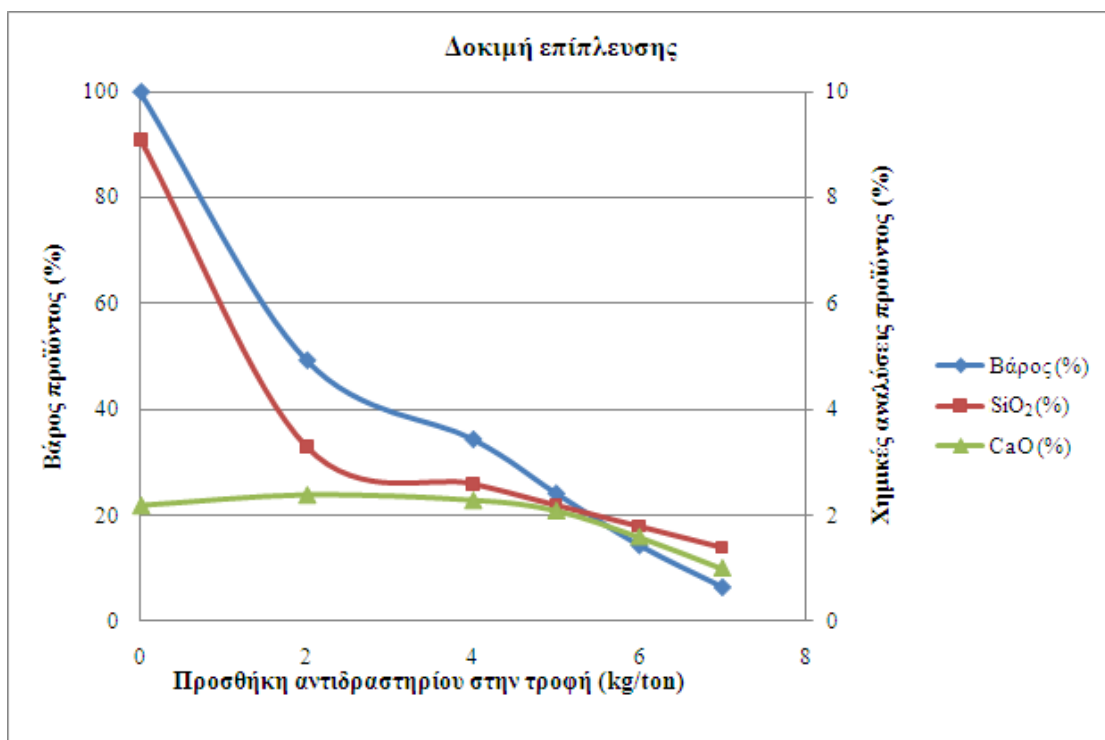
Στάδιο	Αθροιστικώς επιπλεύσαν (απόρριμμα)	Αντιδραστ. kg/ton τροφή	Βάρος (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
0										
1	1	2	50,6	14,8	1,9	44,5	38,8	26,7	3,4	69,9
2	1+2	4	65,5	12,6	2,1	45,6	39,7	23,2	3,9	72,9
3	1+2+3	5	75,7	11,4	2,2	46,2	40,2	21,1	4,1	74,7
4	1+2+3+4	6	85,5	10,4	2,3	46,7	40,7	19,5	4,2	76,3
5	1+2+3+4+5	7	93,4	9,7	2,3	47,0	41,0	18,3	4,3	77,5

Πίνακας 5.5: Χημικές αναλύσεις παραμένοντος (προϊόν).

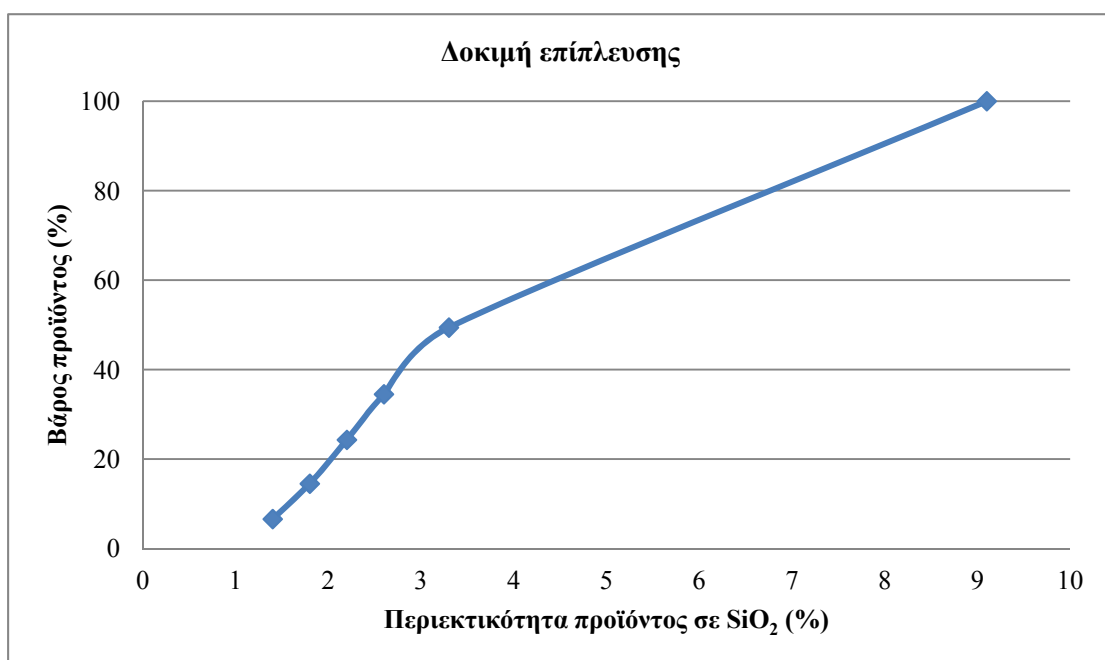
Στάδιο	Παραμένον (προϊόν)	Αντιδραστ. kg/ton τροφή	Βάρος (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
0	Τροφή	0	100,0	9,1	2,2	47,3	41,4	17,3	4,1	78,5
1	Παραμένον 1	2	49,4	3,3	2,4	50,2	44,0	6,7	4,9	88,4
2	Παραμένον 2	4	34,5	2,6	2,3	50,5	44,6	5,2	4,6	90,3
3	Παραμένον 3	5	24,3	2,2	2,1	50,7	45,1	4,4	4,2	91,4
4	Παραμένον 4	6	14,5	1,8	1,6	50,9	45,6	3,6	3,3	93,0
5	Παραμένον 5	7	6,6	1,4	1,0	51,1	46,5	2,9	2,0	95,0

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται, επίσης, στις Εικόνες 5.17 και 5.18, όπου οι χημικές αναλύσεις αντιστοιχούν στα προϊόντα ακατέργαστου μαγνησίτη. Στην Εικόνα 5.18, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η παραγωγή προϊόντων πέφτει δραστικά όσο η περιεκτικότητα σε SiO₂% πέφτει κάτω από 4%. Αυτό οφείλεται στη σύμφυση του λεπτομερή χαλαζία με τον μαγνησίτη.

Το συμπέρασμα είναι ότι δεν αναμένονται καλύτερα προϊόντα από αυτά που λαμβάνονται από την επίπλευση και για αυτό το λόγο άλλωστε πραγματοποιήθηκε. Σε αυτήν τη μέθοδο, το προϊόν είναι λειοτριβημένο πολύ λεπτομερές έτσι ώστε να αυξηθεί η αποδέσμευση και η εκλεκτικότητα του διαχωρισμού είναι πολύ καλύτερη από οποιαδήποτε άλλη γνωστή μέθοδο, σε τέτοια μεγέθη κλασμάτων.



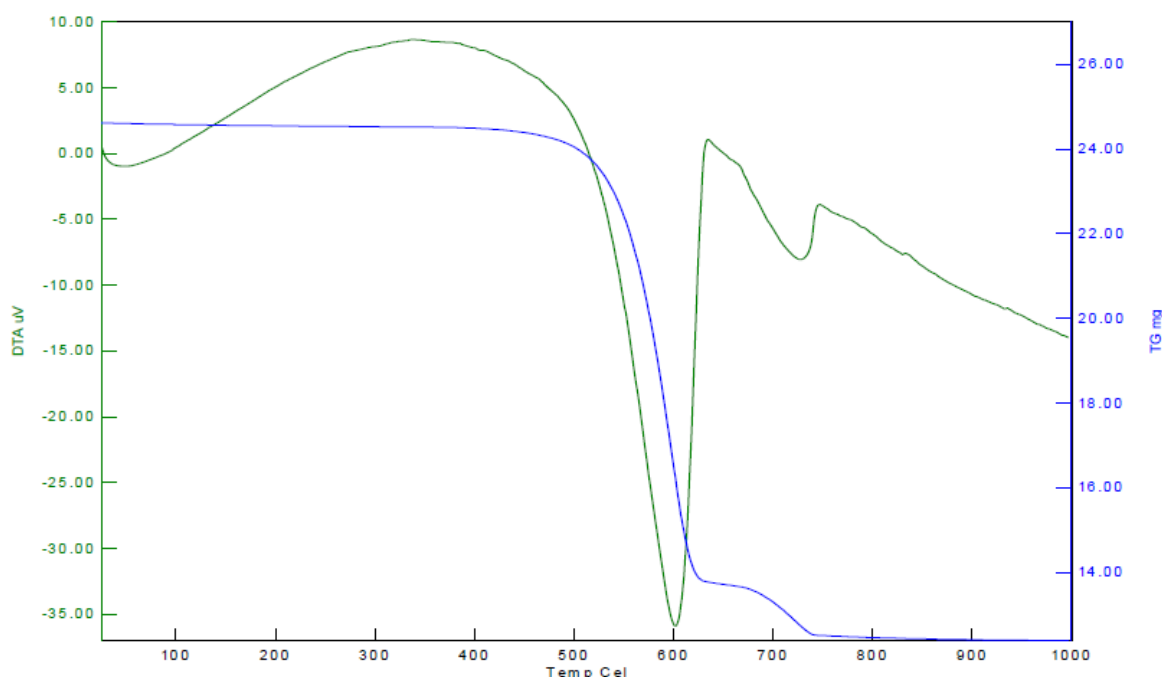
Εικόνα 5.17: Ανάκτηση βάρους και χημικές αναλύσεις συναρτήσει της προσθήκης αντιδραστηρίου.



Εικόνα 5.18: Παραγωγή προϊόντος συναρτήσει της περιεκτικότητας σε SiO₂%

5.3 Καυστικοποίηση

Το δείγμα εξετάστηκε με Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) προκειμένου να καθοριστεί η συμπεριφορά του υπό θερμική επεξεργασία. Το διάγραμμα που προέκυψε παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.19. Όπως παρατηρείται, υπάρχουν δύο ενδοθερμικές κορυφές (πράσινη γραμμή), η μια στους 600°C περίπου αντιστοιχεί στη διάσπαση του μαγνησίτη και η άλλη στους 750°C αντιστοιχεί στη διάσπαση του δολομίτη.

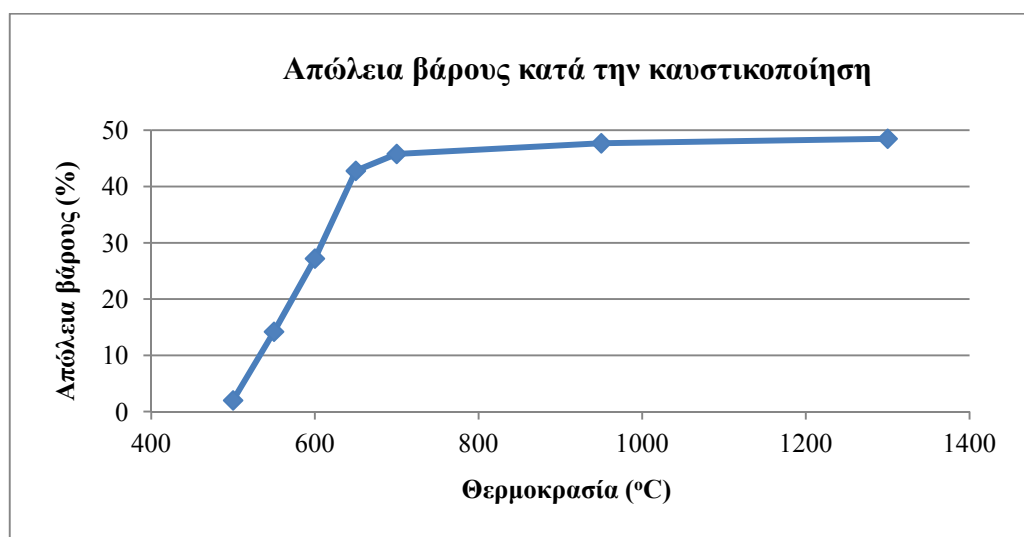


Εικόνα 5.19: Διάγραμμα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης

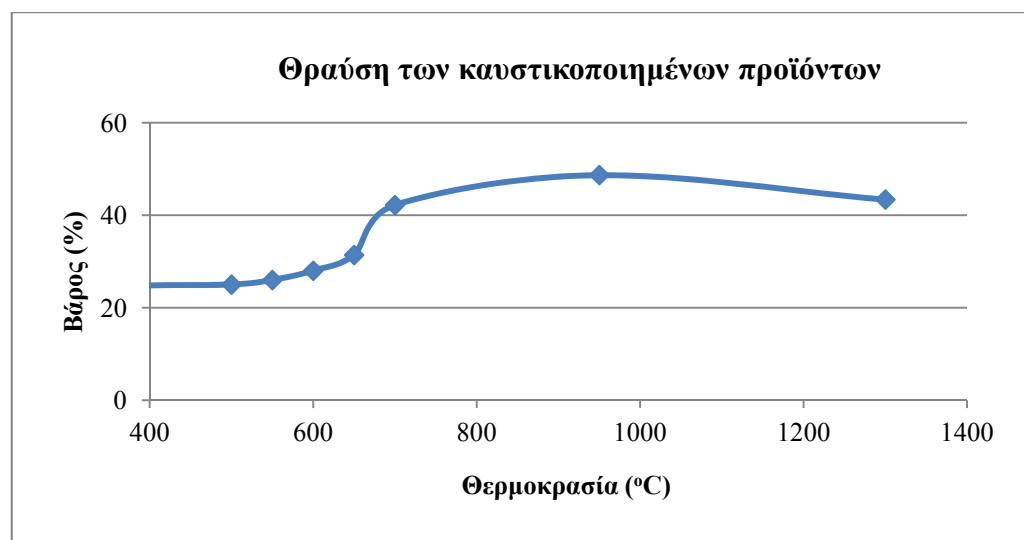
Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν και περαιτέρω δοκιμές καυστικοποίησης χρησιμοποιώντας δείγματα των 2 kg την φορά και θερμαίνοντας τα σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 8 ώρες. Σε κάθε περίπτωση ζυγίστηκε το βάρος του υπολείμματος του καυστικοποιημένου προϊόντος και υπολογίστηκε η χημική του ανάλυση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα συναρτήσεως της θερμοκρασίας στις Εικόνες 5.20 έως 5.23. Όπως είναι προφανές, το βάρος του υπολείμματος μειώνεται με τη θερμοκρασία έως ότου όλο το CO₂ απομακρυνθεί από το μαγνησίτη και το δολομίτη. Έτσι, εφόσον το βάρος του υπολείμματος μειώνεται, λόγω της απώλειας των πτητικών συστατικών, η περιεκτικότητα σε SiO₂, CaO και MgO αυξάνεται αντίστοιχα.

Πίνακας 5.6: Χημικές αναλύσεις του υπολείμματος για το κλάσμα -1,75 mm.

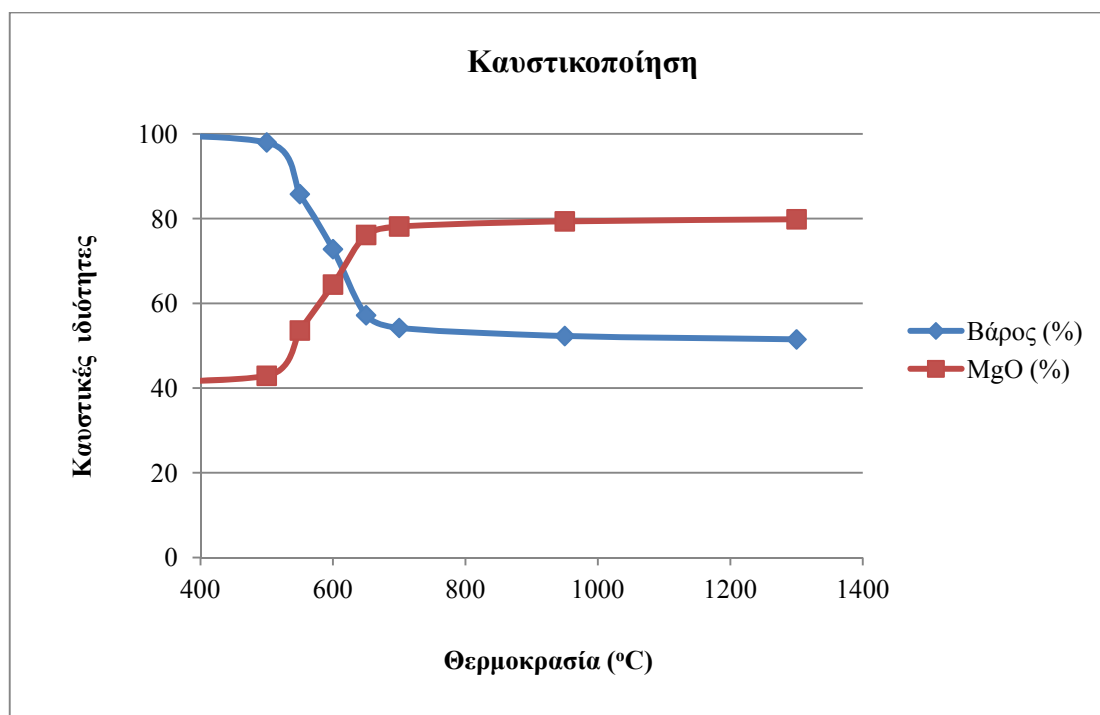
Θερμοκρασία (°C)	Βάρος (%) -1,75 mm	Απώλεια βάρους (%)	Υπόλειμμα βάρους (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
100	24,5	0	100	7,7	2,7	48,5	41,1	14,9	5,2	79,9
500	25	2	98	7,8	2,8	46,5	42,9	14,6	5,1	80,2
550	26	14,2	85,8	8,9	3,1	34,3	53,6	13,6	4,8	81,6
600	28	27,2	72,8	10,5	3,7	21,3	64,4	13,4	4,7	81,9
650	31,4	42,8	57,2	13,4	4,7	5,7	76,2	14,2	5,0	80,8
700	42,2	45,8	54,2	14,2	5,0	2,7	78,2	14,6	5,1	80,3
950	48,7	47,7	52,3	14,7	5,2	0,8	79,4	14,8	5,2	80,0
1300	43,4	48,5	51,5	14,9	5,2	0,0	79,9	14,9	5,2	79,9
							Σύνολο	14,4	5,1	80,6



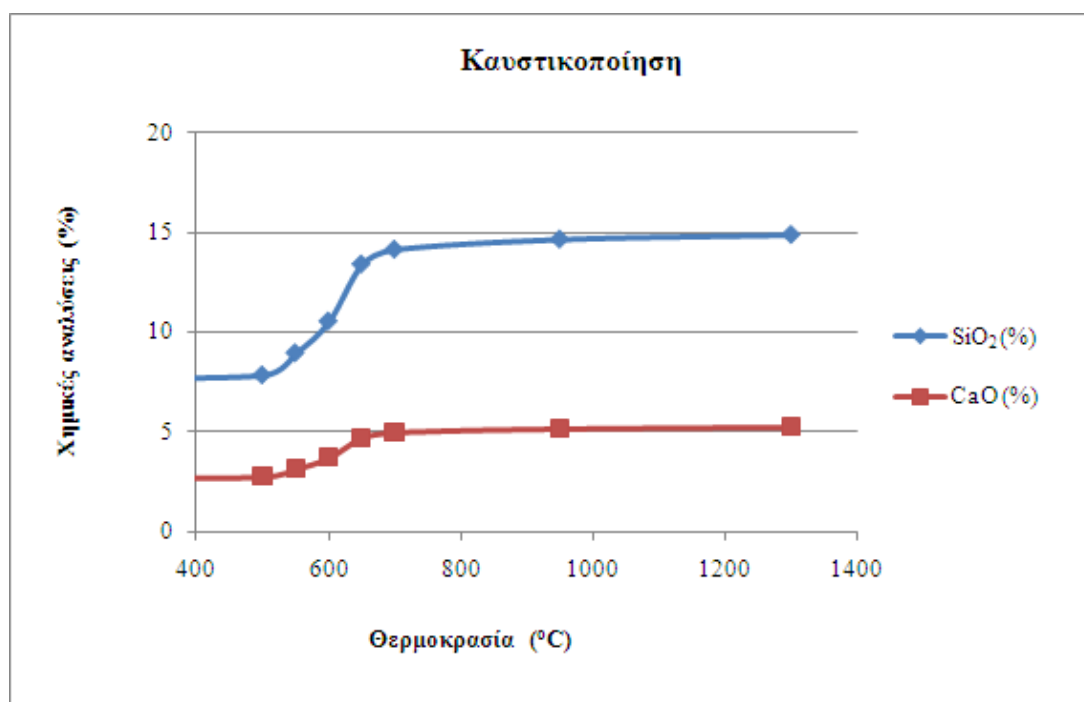
Εικόνα 5.20: Απώλεια βάρους κατά την διάρκεια της καυστικοποίησης.



Εικόνα 5.21: Βάρος των καυστικοποιημένων προϊόντων έπειτα από θράυση σε -1,75mm.



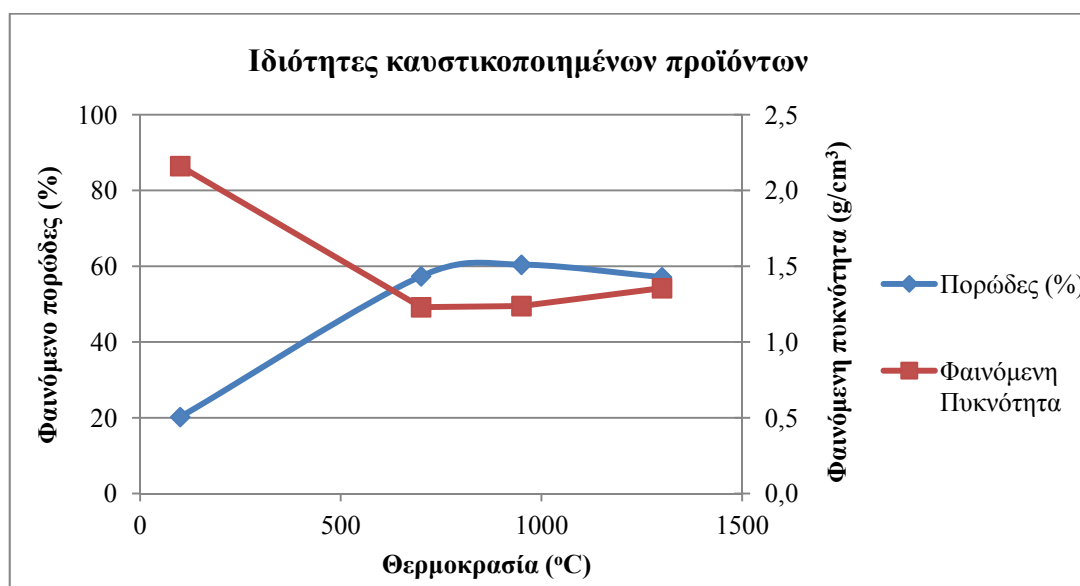
Εικόνα 5.22: Περιεκτικότητα σε MgO και βάρος του υπολείμματος.

Εικόνα 5.23: Περιεκτικότητα σε SiO₂ και CaO του στερεού υπολείμματος.

Τα συγκεκριμένα δείγματα καυστικοποιήθηκαν στους 700 °C, 950 °C και 1300 °C και εξετάστηκαν με ποροσιμετρία υδραργύρου και περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD). Τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας φαίνονται στην Εικόνα 5.24 και στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας.

Θερμοκρασία (°C)	Φαινόμενο πορώδες (%)	Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)
100	20,21	2,16
700	57,36	1,23
950	60,40	1,24
1300	57,13	1,36



Εικόνα 5.24: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας.

Το φαινόμενο πορώδες των καυστικοποιημένων προϊόντων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι τους 1000 °C περίπου, όπου έχει απελευθερωθεί όλο το CO₂. Μετά από αυτή τη θερμοκρασία, το φαινόμενο πορώδες μειώνεται ενώ το δείγμα συρρικνώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και συνεπώς αρχίζει η πυροσυσσώματωση (sintering) του προϊόντος. Το αντίθετο συμβαίνει με την φαινόμενη πυκνότητα (apparent density) του καυστικοποιημένου υλικού, μειώνεται μέχρι τους 1000 °C και έπειτα αρχίζει να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή τη μείωση της φαινόμενης πυκνότητας κατά τη διάρκεια της καυστικοποίησης θα εκμεταλλευτούμε στην ακόλουθη εργαστηριακή δοκιμή, για να διαχωρίσουμε το ορυκτό που διασπάται γρηγορότερα από αυτά που διασπώνται με πιο αργούς ρυθμούς ή δεν διασπώνται καθόλου.

Η διάσπαση των ορυκτών απεικονίζεται καλύτερα στα ακτινογραφήματα περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) των καυστικοποιημένων προϊόντων, τα οποία παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1 (Εικόνες A1.2 - A1.4). Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που εμφανίζονται σε κάθε θερμοκρασία (Πίνακα 5.8).

Πίνακας 5.8: Ορυκτολογικές φάσεις σε κάθε θερμοκρασία.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Θερμοκρασία καυστικοποίησης (°C)			
		100	700	950	1300
Χαλαζίας	SiO ₂	+	+	+	
Χριστοβαλίτης	SiO ₂				+
Μαγνησίτης	MgCO ₃	+			
Ασβεσίτης	CaCO ₃		+	+	
Περίκλαστο	MgO		+	+	+
Δολομίτης	(Mg,Ca)CO ₃	+	+		
Άσβεστος (Lime)	CaO		+	+	+
Πορτλανδίτης	Ca(OH) ₂		+	+	+
Φορστερίτης	2MgO.SiO ₂				+

- Ο χαλαζίας εμφανίζεται μέχρι τους 1100 °C και πάνω από αυτή τη θερμοκρασία μετασχηματίζεται σε χριστοβαλίτη.
- Ο χριστοβαλίτης εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες ως μετασχηματισμός του χαλαζία.
- Ο μαγνησίτης αρχίζει να διασπάται πάνω από τους 600 °C και δίνει MgO και CO₂.
- Το περίκλαστο είναι το υπόλειμμα του MgO (μαγνησία) από τη διάσπαση του μαγνησίτη και του δολομίτη.
- Ο δολομίτης αρχίζει να διασπάται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από του μαγνησίτη. Αρχικά διασπάται σε MgO, CO₂ και CaCO₃ και με την αύξηση της θερμοκρασία το CaCO₃ διασπάται σε CaO και CO₂.
- Ο ασβεσίτης είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν της διάσπασης του δολομίτη.
- Η άσβεστος είναι ένα προϊόν της διαδοχικής διάσπασης του δολομίτη.
- Ο πορτλανδίτης είναι ένα δευτερογενές ορυκτό και προέρχεται από την άσβεστο (lime) που είναι πολύ υδροσκοπική.
- Ο φορστερίτης είναι ένα προϊόν πυροσυσσωμάτωσης (sintering product) και σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες από την αντίδραση MgO και SiO₂.

Η καλύτερη εκλεκτική καυστικοποίηση του μαγνησίτη συγκριτικά με του δολομίτη επιτυγχάνεται στους 650 °C. Στις ακόλουθες δοκιμές του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα έγινε προσπάθεια να διαχωριστεί ο δολομίτης και ο χαλαζίας, τα οποία διατηρούν την αρχική τους πυκνότητα, από το MgO που παράγεται από την καυστικοποίηση του μαγνησίτη και είναι πολύ ελαφρύτερο.

5.4 Εκλεκτική θραύση

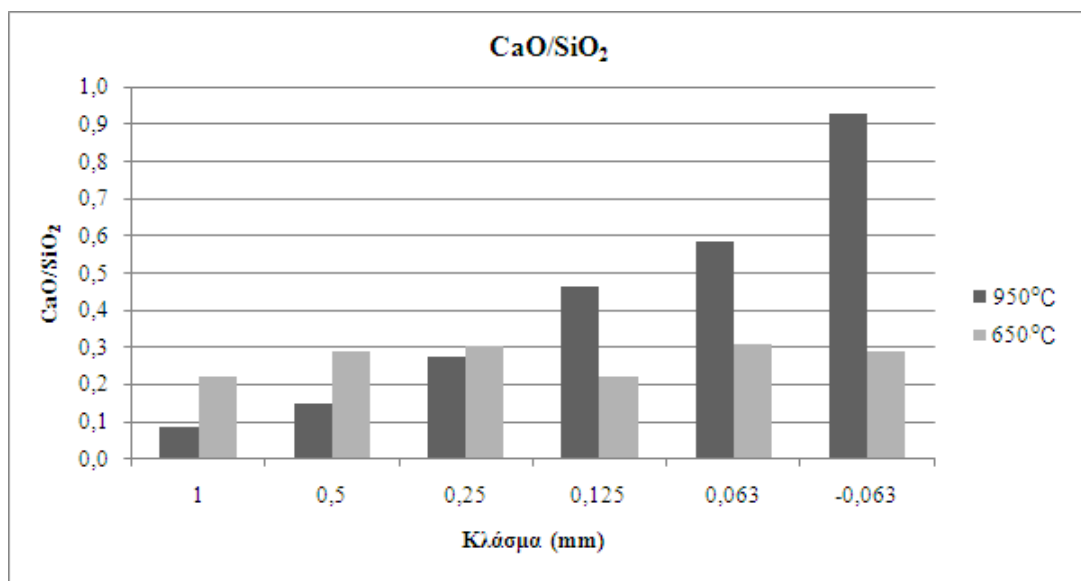
Τα οξείδια MgO και CaO, που παράγονται από την καυστικοποίηση του μαγνησίτη και του δολομίτη, είναι ελαφρύτερα από τα αρχικά ορυκτά. Έτσι, μετά την καυστικοποίηση, ακολούθησε εκλεκτική κατάτμηση της μαγνησίας. Τα καυστικοποιημένα προϊόντα στους 650 °C και 950 °C υποβλήθηκαν σε κατάτμηση στα -2 mm προκειμένου να καθοριστεί κάποιο εκλεκτικό σχέδιο θραύσης των παρόντων ορυκτών. Στους 650 °C τα παρόντα ορυκτά είναι το περίκλαστο, ο δολομίτης και ο χαλαζίας, ενώ στους 950 °C υπάρχει άσβεστος (lime) και κάποιο υπόλειμμα ασβεστίτη. Η κοκκομετρική ανάλυση και οι χημικές αναλύσεις των θραυσμένων προϊόντων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9, 5.10 και στην Εικόνα 5.26.

Πίνακας 5.9: Χημικές αναλύσεις του καυστικοποιημένου κλάσματος -2mm, 650 °C.

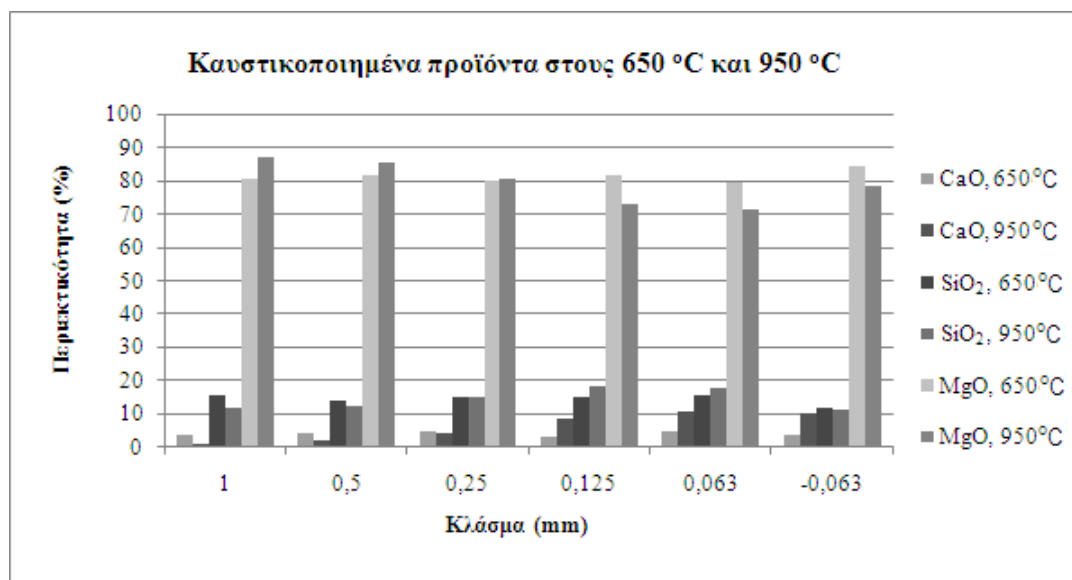
Κλάσμα (mm)	B (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά πύρωσης		
		SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	34,9	13,8	3,1	12,3	70,8	15,8	3,5	80,7
0,5	26,6	12,3	3,6	12,1	72,0	14,0	4,1	81,9
0,25	16,0	13,3	4,0	12,2	70,4	15,2	4,6	80,2
0,125	10,2	13,2	2,9	12,7	71,2	15,1	3,4	81,6
0,063	5,9	13,5	4,1	12,9	69,5	15,4	4,7	79,8
-0,063	6,4	10,5	3,0	11,2	75,3	11,8	3,4	84,7
Σύνολο	100,0	13,0	3,4	12,2	71,3	14,9	3,9	81,3

Πίνακας 5.10: Χημικές αναλύσεις του καυστικοποιημένου κλάσματος -2mm, 950 °C.

Κλάσμα (mm)	B (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά πύρωσης		
		SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	24,7	11,6	1,0	0,9	86,5	11,7	1,0	87,4
0,5	23,9	12,3	1,8	1,2	84,8	12,4	1,8	85,7
0,25	16,2	14,7	4,0	1,9	79,5	15,0	4,1	81,0
0,125	13,1	17,6	8,2	3,4	70,9	18,2	8,4	73,4
0,063	9,4	17,2	10,1	4,1	68,6	18,0	10,5	71,5
-0,063	12,7	10,7	9,9	4,5	75,0	11,1	10,4	78,5
Σύνολο	100,0	13,4	4,6	2,2	79,8	13,8	4,7	81,6



Εικόνα 5.25: Αναλογία CaO προς SiO₂ στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα.



Εικόνα 5.26: Χημικές αναλύσεις των καυστικοποιημένων προϊόντων στους 650°C και στους 950°C.

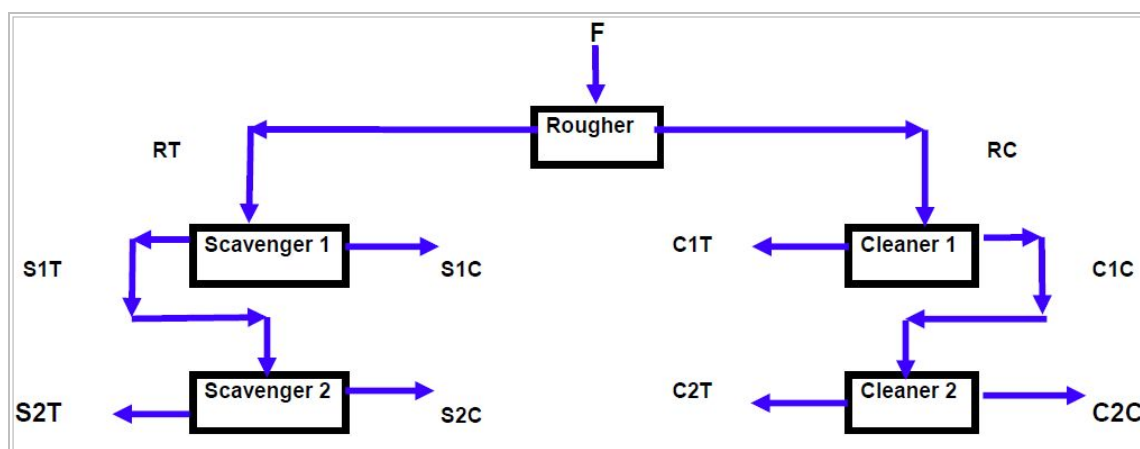
5.4.1 Παρατηρήσεις από την κατάτμηση

Στους 650 °C, το MgO είναι το μαλακότερο από τα υπόλοιπα παρόντα ορυκτά και κατανέμεται εκλεκτικά στο λεπτομερέστερο κλάσμα. Ενώ στους 950 °C, η άσβεστος (lime) είναι το μαλακότερο ορυκτό που προέρχεται από τη διάσπαση του δολομίτη και κατανέμεται εκλεκτικά στα λεπτομερέστερα κλάσματα (Εικόνα 5.25). Όπως είναι ήδη γνωστό από την ορυκτολογική ανάλυση, το μεγαλύτερο μέρος του χαλαζία συνδέεται με το δολομίτη παρά με το μαγνησίτη και επομένως το SiO₂ κατανέμεται επίσης στα λεπτομερέστερα κλάσματα.

5.5 Διαχωρισμός με ρευστοποιημένο στρώμα αέρα (Air-fluidized bed seperation)

Η τροφή αυτών των δοκιμών είναι μέταλλευμα μαγνησίτη που έχει καυστικοποιηθεί στους 650 °C για 8 ώρες και κατατμηθεί σε -2 mm προκειμένου να επιτευχθεί κάποια λογική αποδέσμευση. Τα κλάσματα που εξετάστηκαν είναι τα 0,5 -1 mm και 1 -2 mm. Ο στόχος αυτών των δοκιμών είναι ο διαχωρισμός του MgO (περίκλαστο) από το χαλαζία και το δολομίτη που είναι παρόντα στους 650 °C χρησιμοποιώντας μια εργαστηριακή δονούμενη συσκευή ρευστοποιημένου στρώματος αέρα (air-fluidized bed).

Τα ρευστοποιημένα προϊόντα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη δοκιμή συλλέχθηκαν στους δύο δακτυλίους και αναλύθηκαν ως προς τη χημική τους σύσταση. Όμως, κάθε δακτύλιος είναι ο μισός του συνολικού όγκου της τροφής και σε περίπτωση που ένα ορυκτό συμβάλλει λιγότερο από το μισό στην αρχική τροφή, τότε ο αντίστοιχος δακτύλιος περιέχει επίσης ένα σημαντικό ποσοστό του άλλου ορυκτού. Έτσι, για να ληφθεί ένα καθαρό προϊόν από κάθε ορυκτό, ακολουθήθηκε το διάγραμμα ροής που παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.27. Αυτό το διάγραμμα έχει ένα στάδιο χονδροειδούς διαχωρισμού (rougher), δύο στάδια καθαρισμού (cleaners) και δύο στάδια συλλογής υπολειμμάτων (scavengers). Κατά αυτόν τον τρόπο, το τελικό καθαρό προϊόν είναι το ελαφρύτερο μέρος της τροφής, που αντιστοιχεί στο 1/8 του αρχικού όγκου και το τελικό απόρριμμα είναι το βαρύτερο μέρος της τροφής, που αντιστοιχεί στο 1/8 του αρχικού όγκου. Τα αποτελέσματα αυτής της δοκιμής για τα κλάσματα 0,5 -1mm και 1 -2 mm παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.11 και 5.12 αντίστοιχα.



Εικόνα 5.27: Διάγραμμα ροής των δοκιμών.

Το τελικό προϊόν είναι το ελαφρύ κλάσμα (C2C) και περιέχει κυρίως MgO που προέρχεται από τη διάσπαση του μαγνησίτη στους 650 °C και είναι ελαφρύτερο από το αρχικό ανθρακικό άλας. Η καλύτερη ποιότητα προϊόντος λαμβάνεται για το μέγεθος 0,5 - 1 mm που έχει περιεκτικότητα 92,1% MgO και πιθανώς οφείλεται στην καλύτερη αποδέσμευση. Από τους δύο παρακάτω πίνακες (Πίνακες 5.11 και 5.12) παρατηρείται ότι το βαρύτερο προϊόν είναι το (S2T) που είναι εμπλουτισμένο σε SiO₂ και CaO. Γενικά στο στάδιο χονδροειδούς διαχωρισμού (rougher) και στα στάδια καθαρισμού (cleaners) διαχωρίζεται η καυστική μαγνησία από το χαλαζία και το δολομίτη, ενώ στα στάδια συλλογής υπολειμμάτων (scavengers) υπάρχει μια τάση να διαχωριστεί ο χαλαζίας από το δολομίτη. Ο δολομίτης είναι ελαφρώς βαρύτερος από το χαλαζία.

Ο χαλαζίας και ο δολομίτης που δίνουν το SiO₂ και το CaO αντίστοιχα, δεν διασπώνται στη θερμοκρασία καυστικοποίησης των 650 °C και συνεπώς διατηρούν την αρχική τους πυκνότητα. Ενώ, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο μαγνησίτης διασπάται παράγοντας καυστική μαγνησία (MgO), η οποία είναι πολύ ελαφρύτερη και μπορεί να διαχωριστεί μέσω της βαρύτητας από το ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα. Αν η αρχική τροφή καυστικοποιηθεί στους 950 °C τότε θα διασπαστεί και ο δολομίτης και θα συμπεριληφθεί στο ελαφρύ προϊόν, μειώνοντας έτσι την ποιότητά του.

Πίνακας 5.11: Αποτελέσματα δοκιμής ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.

Προϊόν	Όγκος (mL)	Φαιν. Πυκνότητα (g/mL)	B (g)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
F	2000	0,943	1885	10,9	3,4	20,1	65,6	13,6	4,2	82,2
RC	1000	0,799	799	8,8	1,7	9,4	80,1	9,7	1,8	88,5
RT	1000	1,120	1120	12,6	5,0	29,7	52,6	17,9	7,2	74,9
C1C	500	0,778	389	7,7	1,4	8,2	82,7	8,4	1,5	90,1
C1T	500	0,864	432	9,3	1,8	10,1	78,9	10,3	2,0	87,7
S1C	500	0,979	490	13,9	3,8	23,1	59,2	18,1	4,9	77,0
S1T	500	1,204	602	12,1	6,3	36,5	45,1	19,1	9,9	71,0
C2C	250	0,784	196	6,1	1,2	7,3	85,4	6,6	1,3	92,1
C2T	250	0,796	199	9,1	1,5	8,9	80,5	9,9	1,7	88,4
S2C	250	1,140	285	13,1	5,7	33,7	47,5	19,7	8,6	71,7
S2T	250	1,275	319	11,2	6,8	38,8	43,2	18,3	11,1	70,6

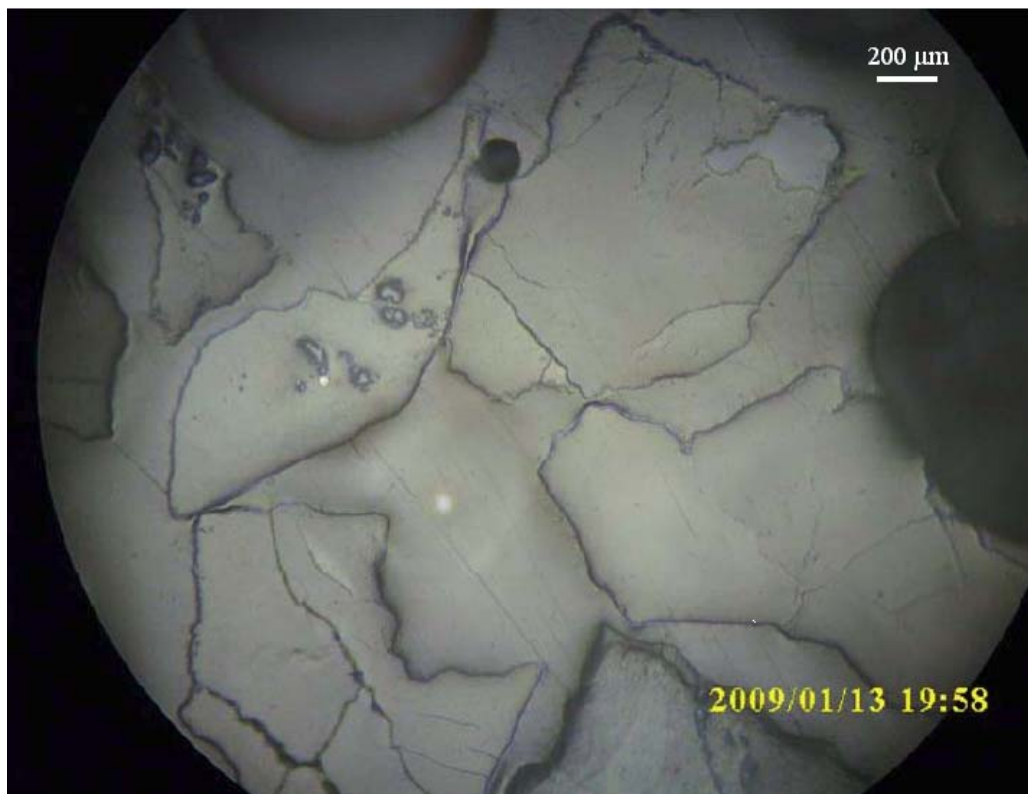
Πίνακας 5.12: Αποτελέσματα δοκιμής ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα, Κλάσμα 1 -2 mm.

Προϊόν	Όγκος (mL)	Φαιν. Πυκνότητα (g/mL)	B (g)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
				SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
F	2000	0,963	1927	11,1	3,3	22,5	63,1	14,4	4,2	81,4
RC	1000	0,814	814	11,0	2,3	12,6	74,1	12,6	2,6	84,8
RT	1000	1,103	1103	11,8	3,5	33,5	51,2	17,7	5,3	77,0
C1C	500	0,787	393	9,4	1,7	8,2	80,7	10,2	1,8	87,9
C1T	500	0,828	414	12,7	2,9	17,1	67,4	15,3	3,5	81,2
S1C	500	1,055	528	11,9	3,1	26,8	58,1	16,3	4,3	79,5
S1T	500	1,189	595	11,3	3,7	38,4	46,6	18,4	6,0	75,6
C2C	250	0,784	196	8,9	1,5	6,7	82,9	9,5	1,6	88,9
C2T	250	0,790	198	9,9	1,9	9,6	78,6	11,0	2,1	87,0
S2C	250	1,189	297	11,9	3,8	36,3	48,1	18,6	5,9	75,5
S2T	250	1,215	304	10,6	3,6	39,6	46,3	17,5	6,0	76,6

Όπως παρατηρείται, το τελικό αποτέλεσμα από αυτή τη δοκιμή, όσον αφορά την περιεκτικότητα σε MgO (92,1%), είναι πολύ κοντά σε αυτό που λαμβάνεται από την επίπλευση (MgO = 95%), αν και το τελικό μέγεθος στη διαδικασία επίπλευσης είναι πολύ λεπτομερέστερο. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα δεν μπορεί να λειτουργήσει με την αρχική πρώτη ύλη (ακατέργαστος μαγνησίτης), επειδή η διαφορά πυκνότητας μεταξύ του χαλαζία, του δολομίτη και του μαγνησίτη δεν είναι επαρκής ώστε να δώσει εκλεκτική ρευστοποίηση. Η δοκιμή του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα θα μπορούσε να δώσει πολύ καλύτερα αποτελέσματα με ένα καλά αποδεσμευμένο υλικό. Όμως, η σύμφυση (intergrowth) των ορυκτών στο συγκεκριμένο δείγμα μεταλλεύματος είναι υπεύθυνη για τη δυσκολία απόκτησης ενός προϊόντος πρώτης ποιότητας.

5.5.1 Ορυκτολογική ανάλυση ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα

Στις Εικόνες 5.28 και 5.29 παρουσιάζονται οι στιλπνές τομές του προϊόντος και του απορρίμματος αντίστοιχα, που λαμβάνονται από το διαχωρισμό με το ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα του κλάσματος 0,5 -1 mm. Το προϊόν παρουσιάζει αποδεσμευμένους και μη αποδεσμευμένους κόκκους περικλάστου με εγκλείσματα χαλαζία και δολομίτη (Εικόνα 5.28). Το απόρριμμα παρουσιάζει μη αποδεσμευμένους κόκκους δολομίτη, μαγνησίτη και χαλαζία, τα οποία είναι τα βαριά ορυκτά (Εικόνα 5.29).



Εικόνα 5.28: Συμπύκνωμα από το δεύτερο στάδιο καθαρισμού της δοκιμής ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.



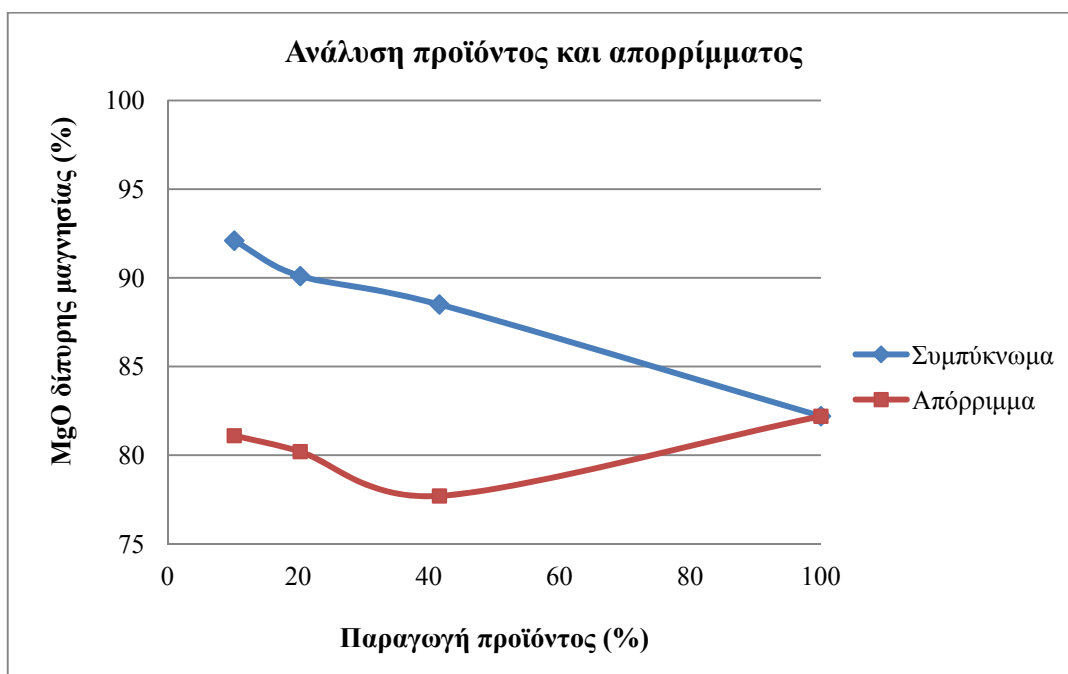
Εικόνα 5.29: Απόρριμμα από το δεύτερο στάδιο καθαρισμού της δοκιμής ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα, Κλάσμα 0,5 -1 mm.

Οι χημικές αναλύσεις που ελήφθησαν κατά αυτόν τον τρόπο για το τελικό συμπύκνωμα και το τελικό απόρριμμα είναι οι βέλτιστες που αναμένονταν από αυτήν την διαδικασία. Εντούτοις, προκειμένου να αποκτηθούν οι τελικές χημικές αναλύσεις και το ακριβές ισοζύγιο μάζας έπρεπε να εκτελεστεί κύκλος δοκιμών (cycle tests) με περισσότερο υλικό και να γίνει κάποια τροποποίηση στον εξοπλισμό που χρησιμοποιήθηκε.

Έτσι, στην παρούσα εργασία, αρκεί να θεωρηθεί ως προϊόν το ισοδύναμο υλικό που λήφθηκε σε κάθε στάδιο της διαδικασίας και να υπολογιστεί η παραγωγή προϊόντος και η αντίστοιχη χημική ανάλυση, υποθέτοντας ότι το υπόλοιπο του υλικού απορρίπτεται ως απόρριμμα χωρίς καμία επανακυκλοφορία. Αυτή η εργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.13 και απεικονίζεται στην Εικόνα 5.30.

Πίνακας 5.13: Ισοζύγιο μάζας προϊόντος και απορρίμματος.

Συμπύκνωμα	B (%)	MgO (%)	Απόρριμμα	B (%)	MgO (%)
F	100,0	82,2	F	0,0	82,2
RC	41,6	88,5	RT	58,4	77,7
C1C	20,3	90,1	S1T	79,7	80,2
C2C	10,2	92,1	S2T	89,8	81,1



Εικόνα 5.30: Χημικές αναλύσεις προϊόντος και απορρίμματος.

Είναι εμφανές από την Εικόνα 5.30 ότι εάν απαιτείται ένα υψηλής ποιότητας προϊόν η παραγωγή μειώνεται, ενώ η περιεκτικότητα του απορρίμματος σε MgO αυξάνεται. Συνεπώς, ένα μέρος του MgO χάνεται. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πρέπει να πραγματοποιηθεί κύκλος δοκιμών (επαναλαμβανόμενες δοκιμές) για να ερευνηθεί πως μπορεί να αυξηθεί η ανάκτηση του MgO.

Μια καλύτερη αξιολόγηση του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα λαμβάνεται από την ορυκτολογική ανάλυση των προϊόντων που λαμβάνεται από την περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.14. Στα δείγματα τροφής των δύο κλασματικών μεγεθών φαίνεται ότι μετά την καυστικοποίηση υπάρχει κάποια ποσότητα υπολείμματος του μαγνησίτη που είναι βαρύτερη από το MgO. Και στα δύο κλασματικά μεγέθη, το κύριο ορυκτό στο τελικό προϊόν (cleaner 2 concentrates, C2C) είναι το ελαφρύ ορυκτό MgO (περίκλαστο). Αντίθετα, τα κύρια ορυκτά στο τελικό απόρριμμα (scavenger 2 tailing, S2T) είναι τα βαρύτερα, τα οποία είναι ο μαγνησίτης, ο δολομίτης και ο χαλαζίας.

Είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα θα ήταν καλύτερα αν η καυστικοποίηση στους 650°C γινόταν για περισσότερη ώρα, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης διάσπαση του μαγνησίτη. Αυτό σημαίνει ότι σε μελλοντική εργασία οι συνθήκες καυστικοποίησης πρέπει να είναι βελτιστοποιημένες.

Πίνακας 5.14: Ορυκτολογική σύσταση των προϊόντων από το ρευστοποιημένο στρώμα με αέρα.

Μέγεθος	Προϊόν	Χαλαζίας SiO ₂	Δολομίτης CaMg(CO ₃) ₂	Μαγνησίτης MgCO ₃	Περίκλαστο MgO
1-2 mm	Τροφή	12	9	21	58
	C2C	8	3	2	87
	S2T	14	13	52	21
0,5-1 mm	Τροφή	12	9	17	62
	C2C	6	1	2	91
	S2T	14	21	45	20

5.6 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός

Το υλικό τροφοδοτείται στην κορυφή του θαλάμου μέσω ενός χαλύβδινου ή PVC σωλήνα με αναρρόφηση αέρα. Κατά τη διάρκεια του περάσματος υπάρχει τριβή μεταξύ των κόκκων και του υλικού του σωλήνα και φορτίζονται αναλόγως. Οι αρνητικά φορτισμένοι κόκκοι έλκονται από το θετικό ηλεκτρόδιο του θαλάμου και αντίστροφα, και συλλέγονται σε διαφορετικές θήκες δειγμάτων. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το κλάσμα -850 μm και η κοκκομετρική του ανάλυση παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.15.

Πίνακας 5.15: Κοκκομετρική ανάλυση και χημικές αναλύσεις του κλάσματος -850 μm .

Μέγεθος (μm)	B (%)	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
		SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
425	32,7	11,7	2,2	47,6	38,5	22,3	4,2	73,5
106	37,0	9,7	3,1	47,5	39,7	18,4	5,9	75,7
10	9,6	17,0	4,5	45,8	32,7	31,3	8,3	60,4
-10	20,7	16,0	4,7	45,0	34,3	29,1	8,5	62,4
Σύνολο	100,0	12,3	3,3	46,9	37,5	23,2	6,2	70,6

Τα κλάσματα μεγέθους που εξετάστηκαν είναι τα 425-850 μm , 106-425 μm , και 10-106 μm . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.16 για το χαλύβδινο σωλήνα και στον Πίνακα 5.17 για το PVC σωλήνα. Από αυτούς τους πίνακες παρατηρείται ότι ο διαχωρισμός και συνεπώς τα αποκτηθέντα προϊόντα δεν είναι ικανοποιητικά. Εκτός αυτού, δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά είτε χρησιμοποιηθεί χαλύβδινος είτε PVC σωλήνας.

Πίνακας 5.16: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός ακατέργαστου μαγνησίτη, χαλύβδινος σωλήνας, 20 kV.

Χάλυβας			Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος (μm)	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
425 -850	αρνητικό	41,4	9,9	2,4	47,4	40,3	18,8	4,6	76,6
	θετικό	58,6	11,3	2,3	46,9	39,6	21,2	4,3	74,5
	Σύνολο	100,0	10,7	2,3	47,1	39,9	20,2	4,4	75,4
106 -425	αρνητικό	52,6	9,2	3,4	47,8	39,6	17,7	6,5	75,8
	θετικό	47,4	11,4	2,6	46,8	39,1	21,5	4,9	73,6
	Σύνολο	100,0	10,3	3,0	47,4	39,4	19,5	5,8	74,8
10 -106	αρνητικό	49,2	21,5	3,5	44,6	30,5	38,7	6,3	55,0
	θετικό	50,8	15,9	6,2	46,8	31,1	29,9	11,7	58,5
	Σύνολο	100,0	18,6	4,88	45,7	30,8	34,3	9,0	56,7

Πίνακας 5.17: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός ακατέργαστου μαγνησίτη, PVC σωλήνας, 20 kV.

PVC			Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος (μm)	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
425 -850	αρνητικό	35,8	15,0	1,8	48,4	34,8	29,1	3,4	67,5
	θετικό	64,2	11,3	2,3	47,9	38,5	21,8	4,4	73,9
	Σύνολο	100,0	12,7	2,1	48,1	37,2	24,4	4,0	71,6
106 -425	αρνητικό	43,6	6,9	3,5	47,8	41,8	13,2	6,7	80,0
	θετικό	56,4	10,8	2,9	47,6	38,7	20,6	5,5	73,9
	Σύνολο	100,0	9,1	3,1	47,7	40,0	17,4	6,0	76,6
10 -106	αρνητικό	61,4		4,1	45,1	34,3	30,1	7,4	62,5
	θετικό	38,6	13,4	4,3	47,1	35,3	25,3	8,0	66,7
	Σύνολο	100,0	15,3	4,1	45,9	34,7	28,3	7,7	64,0

Τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται για κάθε κλασματικό μέγεθος χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί το ποσοστό του σχετικού σφάλματος που προκύπτει από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε, το οποίο περιλαμβάνει και το πειραματικό και το αναλυτικό σφάλμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.18.

Πίνακας 5.18: Σχετικό σφάλμα (%).

	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Κλάσμα (μm)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
425-850	8,4	5,4	1,0	3,5	9,3	4,4	2,6
106-425	5,9	1,8	0,4	0,9	5,6	2,2	1,2
10-106	9,8	8,2	0,2	5,9	9,6	8,0	6,1
Μέσος όρος	8,0	5,1	0,5	3,4	8,2	4,9	3,3

5.6.1 Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός της καυστικής μαγνησίας

Η καυστική μαγνησία που παρήχθη στους 650°C υποβλήθηκε σε κατάτμηση σε -2 mm και εξετάστηκε με τριβο-ηλεκτροστατικό διαχωρισμό σε τρία κλασματικά μεγέθη χρησιμοποιώντας τον χαλύβδινο και τον PVC σωλήνα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.19 και 5.20 αντίστοιχα.

Πίνακας 5.19: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός καυστικής μαγνησίας, χαλύβδινος σωλήνας, 17,5kV.

Χάλυβας			Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος (μm)	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
250-500	αρνητικό	44,2	7,9	3,7	17,4	71,0	9,5	4,5	86,0
	θετικό	55,8	12,5	4,2	23,5	59,8	16,3	5,5	78,2
	Σύνολο	100,0	10,4	4,0	20,8	64,8	13,2	5,0	81,8
125-250	αρνητικό	55,2	8,0	4,1	17,4	70,5	9,7	4,9	85,4
	θετικό	44,8	15,4	5,4	25,5	53,7	20,6	7,2	72,1
	Σύνολο	100,0	11,3	4,7	21,0	63,0	14,3	5,9	79,8
63-125	αρνητικό	56,4	8,73	3,7	15,8	71,8	10,4	4,4	85,3
	θετικό	43,6	14,1	5,1	22,1	58,7	18,1	6,6	75,4
	Σύνολο	100,0	11,1	4,3	18,5	66,1	13,6	5,3	81,1

Πίνακας 5.20: Τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός καυστικής μαγνησίας, PVC σωλήνας, 17,5kV.

PVC			Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος (μm)	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
250-500	αρνητικό	44,2	8,0	3,9	17,4	70,6	9,7	4,8	85,6
	θετικό	55,8	13,2	4,3	24,0	58,4	17,4	5,7	76,9
	Σύνολο	100,0	10,9	4,2	21,1	63,8	13,8	5,3	80,9
125-250	αρνητικό	55,2	7,9	4,1	17,5	70,5	9,6	4,9	85,5
	θετικό	44,8	14,3	5,3	24,4	56,0	18,9	7,1	74,0
	Σύνολο	100,0	10,8	4,6	20,6	64,0	13,6	5,8	80,6
63-125	αρνητικό	56,4	8,1	3,4	15,5	73,0	9,6	4,0	86,4
	θετικό	43,6	16,1	5,8	24,0	54,1	21,2	7,6	71,2
	Σύνολο	100,0	11,6	4,4	19,2	64,7	14,4	5,5	80,2

Είναι προφανές από τα αποτελέσματα ότι η καυστική μαγνησία έχει καλύτερη συμπεριφορά από τον ακατέργαστο (ωμό) μαγνησίτη αλλά το τελικό προϊόν ακόμα δεν είναι ικανοποιητικό. Πρέπει να πραγματοποιηθεί κύκλος δοκιμών (επαναλαμβανόμενες δοκιμές) ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης. Είναι επίσης προφανές ότι δεν υπάρχει καμία σημαντική διαφορά από τη χρήση είτε του χαλύβδινου είτε του PVC σωλήνα.

Τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται για κάθε κλασματικό μέγεθος χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί το ποσοστό του σχετικού σφάλματος που προκύπτει από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε, το οποίο περιλαμβάνει το πειραματικό και το αναλυτικό σφάλμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.21, όπου παρατηρείται ότι το σφάλμα είναι ικανοποιητικό και τα αποτελέσματα είναι αξιόπιστα.

Πίνακας 5.21: Σχετικό σφάλμα (%).

	Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Μέγεθος (μm)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
250-500	2,16	2,28	0,67	0,72	2,34	2,45	0,54
125-250	2,45	0,17	1,13	0,81	2,75	0,46	0,51
63-125	2,38	1,40	1,84	1,04	2,81	1,83	0,61
Μέσος όρος	2,33	1,28	1,21	0,86	2,63	1,58	0,56

5.6.2 Σύγκριση δοκιμών τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού

Τα γενικά αποτελέσματα από τον τριβο-ηλεκτροστατικό διαχωρισμό δεν είναι πολύ ικανοποιητικά και για αυτό το λόγο αποφασίστηκε να γίνει ένα ακόμα σύνολο δοκιμών που ποικίλει ανάλογα με τη θέση της λεπίδας διαχωρισμού. Θεωρείται ότι ο κύριος λόγος των μη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων αποτελεί η κακή αποδέσμευση του υλικού. Έτσι, για τις ανάγκες της δοκιμής δημιουργήθηκαν σύνθετα δείγματα χρησιμοποιώντας αποδεσμευμένο χαλαζία, υψηλής ποιότητας μαγνησίτη, υψηλής ποιότητας καυστική μαγνησία και ασβεστίτη που υπήρχαν στο εργαστήριο, και τη καυστική μαγνησία Zarghat. Για όλες τις δοκιμές, το κλασματικό μέγεθος ήταν το 0,125 - 0,250 mm, με χρήση σωλήνα από PVC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.22 έως 5.25.

Πίνακας 5.22: Ασβεστίτης – χαλαζίας.

	ασβεστίτης – χαλαζίας		Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
Θέση Λεπίδας	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	αρνητικό	60,8	7,8	42,9	40,0	9,3	13,0	71,5	15,5
	θετικό	39,2	11,1	45,1	38,5	5,3	18,1	73,4	8,6
	Σύνολο	100,0	9,1	43,8	39,4	7,7	15,0	72,3	12,7
2	αρνητικό	58,8	7,0	46,7	40,5	5,8	11,7	78,5	9,8
	θετικό	41,2	13,3	44,5	37,8	4,4	21,4	71,5	7,1
	Σύνολο	100,0	9,6	45,8	39,3	5,3	15,8	75,5	8,7
3	αρνητικό	44,2	4,8	44,6	41,6	9,1	8,2	76,3	15,5
	θετικό	55,8	13,7	36,9	35,9	13,5	21,4	57,5	21,1
	Σύνολο	100,0	9,8	40,3	38,4	11,5	15,9	65,4	18,7
	Συνολικός Μέσος Όρος		9,5	43,3	39,1	8,2	15,6	71,1	13,4
	Τυπική απόκλιση		0,5	4,0	0,8	4,5	0,7	7,3	7,2
	Σφάλμα (%)		5,3	9,1	2,0	54,8	4,4	10,3	53,6

Πίνακας 5.23: Καθαρός μαγνησίτης – χαλαζίας.

Θέση Λεπίδας	καθαρός μαγνησίτης - χαλαζίας		Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	αρνητικό	63,7	8,5	1,7	45,5	44,3	15,7	3,1	81,2
	θετικό	36,3	14,2	1,1	42,9	41,8	24,9	1,9	73,2
	Σύνολο	100,0	10,6	1,5	44,6	43,4	19,1	2,6	78,2
2	αρνητικό	43,9	5,5	1,9	48,5	44,1	10,7	3,8	85,6
	θετικό	56,1	14,2	0,9	43,3	41,6	25,0	1,6	73,5
	Σύνολο	100,0	10,4	1,3	45,6	42,7	19,0	2,5	78,5
3	αρνητικό	31,5	5,1	2,2	48,7	44,0	9,9	4,4	85,8
	θετικό	68,5	13,4	1,1	44,5	41,0	24,2	1,9	74,0
	Σύνολο	100,0	10,8	1,4	45,8	42,0	19,9	2,6	77,5
	Συνολικός Μέσος Όρος		10,6	1,4	45,3	42,7	19,3	2,6	78,1
	Τυπική απόκλιση		0,3	0,1	1,0	1,0	0,7	0,1	0,7
	Σφάλμα (%)		2,8	6,1	2,1	2,3	3,5	5,1	1,0

Πίνακας 5.24: Καθαρή καυστική μαγνησία – χαλαζίας.

Θέση Λεπίδας	Καυστική μαγνησία - χαλαζίας		Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	αρνητικό	66,5	12,9	2,6	7,3	77,2	13,9	2,8	83,3
	θετικό	33,5	23,7	1,7	6,0	68,7	25,2	1,8	73,0
	Σύνολο	100,0	16,5	2,3	6,9	74,3	17,7	2,5	79,8
2	αρνητικό	53,1	10,8	2,8	7,7	78,8	11,6	3,0	85,3
	θετικό	46,9	23,0	1,6	6,2	69,2	24,5	1,7	73,8
	Σύνολο	100,0	16,5	2,2	7,0	74,3	17,7	2,4	79,9
3	αρνητικό	37,4	7,7	2,9	8,1	81,3	8,4	3,2	88,5
	θετικό	62,6	21,9	2,0	16,2	59,9	26,1	2,4	71,4
	Σύνολο	100,0	16,6	2,4	13,2	67,9	19,1	2,7	78,2
	Συνολικός Μέσος Όρος		16,5	2,3	9,0	72,2	18,2	2,5	79,3
	Τυπική απόκλιση		0,1	0,1	5,1	5,2	1,1	0,2	1,3
	Σφάλμα (%)		0,4	3,8	56,4	7,2	6,1	9,2	1,7

Πίνακας 5.25: Καυστική μαγνησία Zarghat.

Θέση Λεπίδας	Καυστική μαγνησία Zarghat		Ανάλυση ως είχε				Ανάλυση μετά την πύρωση		
	ηλεκτρόδιο	B (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	LOI (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
1	αρνητικό	79,5	9,8	4,3	27,4	58,6	13,5	5,9	80,6
	θετικό	20,5	15,6	5,7	19,0	59,7	19,3	7,0	73,7
	Σύνολο	100,0	11,0	4,6	25,6	58,8	14,8	6,2	79,1
2	αρνητικό	62,2	9,8	4,3	19,8	66,2	12,2	5,3	82,5
	θετικό	37,8	12,7	4,8	22,5	60,0	16,4	6,2	77,4
	Σύνολο	100,0	10,9	4,5	20,8	63,9	13,8	5,6	80,6
3	αρνητικό	53,1	10,8	4,1	18,6	66,5	13,3	5,1	81,7
	θετικό	46,9	12,8	4,8	22,5	59,9	16,5	6,2	77,3
	Σύνολο	100,0	11,8	4,4	20,4	63,4	14,8	5,6	79,7
	Συνολικός Μέσος Όρος		11,2	4,5	22,3	62,0	14,4	5,8	79,8
	Τυπική απόκλιση		0,7	0,1	4,1	4,0	0,8	0,5	1,1
	Σφάλμα %		6,0	2,6	18,6	6,4	5,8	8,1	1,4

Το αναμενόμενο ήταν ότι ο καλύτερος διαχωρισμός θα επιτυγχανόταν χρησιμοποιώντας τα σύνθετα δείγματα που είχαν πλήρη αποδεσμευμένο χαλαζία με ανθρακικά ή με καυστικοποιημένα ορυκτά, παρά από το δείγμα του μαγνησίτη Zarghat που δεν ήταν καλά αποδεσμευμένο. Είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται για την καυστική μαγνησία Zarghat είναι καλύτερα από των άλλων υλικών που βασίζονται στον διαχωρισμό του SiO₂. Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός δεν είναι πολύ αποδοτική διαδικασία.

Η μικροσκοπική εξέταση των προϊόντων δείχνει ότι ο λόγος, που συμβαίνει το παραπάνω, θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα λεπτομερή τεμαχίδια των ανθρακικών καλύπτουν την επιφάνεια των μεγαλύτερων τεμαχιδίων του χαλαζία και εξαλείφουν τη διαφορά της ηλεκτρικής φόρτισης. Η καλύτερη θέση της λεπίδας διαχωρισμού ήταν στον αριθμό 2. Τα αποτελέσματα των δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την εύρεση του σχετικού σφάλματος και παρουσιάζεται στους ίδιους πίνακες.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Ανακεφαλαίωση

Η παρούσα εργασία διερευνά τη δυνατότητα εμπλουτισμού του μεταλλεύματος μαγνησίτη της περιοχής Zarghat της Σαουδικής Αραβίας με φυσικές διεργασίες. Το δείγμα του μεταλλεύματος είναι κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης με λεπτές φλέβες δολομίτη της τάξης των μερικών χιλιοστών. Συγκεκριμένα, αποτελείται από λεπτές φλέβες δολομίτη και πολύ λεπτομερώς κατανεμημένο χαλαζία, όχι μόνο στις φλέβες δολομίτη, αλλά και στη μάζα του μαγνησίτη. Η σύμφυση αυτών των ορυκτών κάνει την αποδέσμευση πολύ δύσκολη, η οποία είναι απαραίτητη ώστε να επιτευχθεί ένας ικανοποιητικός διαχωρισμός τους.

Οι περιορισμοί που έπρεπε να αντιμετωπιστούν ήταν κατά πρώτον η δυσκολία αποδέσμευσης που παρουσιάζει το δείγμα μαγνησίτη Zarghat, η οποία οφείλεται στη φύση του μεταλλεύματος και συγκεκριμένα στην σύμφυση των ορυκτών του, και δεύτερον η έλλειψη νερού στην περιοχή Zarghat. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, παρά τις προαναφερόμενες δυσκολίες και περιορισμούς, εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι των βαρέων υγρών, της επίπλευσης, του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού, του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα, καθώς και η καυστικοποίηση.

Σκοπός της εργασίας, σε πρώτο στάδιο, είναι η εύρεση της βέλτιστης ποιότητας του προϊόντος που θα μπορούσε να αποδώσει το συγκεκριμένο δείγμα. Έτσι, οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για το στάδιο αυτό, είναι τα βαρέα υγρά και η επίπλευση. Αυτές οι μέθοδοι, αν και εμπίπτουν στο δεύτερο περιορισμό λόγω του ότι αποτελούν υγρές μεθόδους επεξεργασίας, εφαρμόστηκαν ώστε να εκτιμηθεί η βέλτιστη ποιότητα, η οποία χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης για τις ξηρές μεθόδους.

Σε δεύτερο στάδιο, έγινε προσπάθεια εκλεκτικής αποδέσμευσης των ορυκτών. Κατά αυτό τον τρόπο, αρχικά πραγματοποιήθηκε καυστικοποίηση του δείγματος ώστε να διασπαστεί εκλεκτικά ο μαγνησίτης. Με την καυστικοποίηση στους 650°C ο μαγνησίτης μετατρέπεται σε καυστική μαγνησία (MgO) έχοντας το μισό της αρχικής του πυκνότητας, ενώ η δομή του χαλαζία και του δολομίτη παραμένει αμετάβλητη διατηρώντας την αρχική τους πυκνότητα. Επομένως, η μαγνησία είναι ελαφρύτερη από ότι ήταν αρχικά ο μαγνησίτης και μπορεί να αποδώσει εκλεκτική θραύση που βελτιώνει την αποδέσμευση. Έτσι, στη συνέχεια, το καυστικοποιημένο δείγμα υποβλήθηκε σε κατάτμηση ώστε να

επιτευχθεί εκλεκτική αποδέσμευση των ορυκτών και τελικά να είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους με την εφαρμογή των δοκιμών του τριβο-ηλεκτροστατικού διαχωρισμού και του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα.

6.2 Συμπεράσματα δοκιμών εμπλουτισμού

Από το σύνολο των δοκιμών εμπλουτισμού που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Η μελέτη αποδέσμευσης με τη μέθοδο των βαρέων υγρών έδειξε ότι δεν είναι δυνατό να αποκτηθεί μια επαρκής αποδέσμευση και συνεπώς ένα καλό προϊόν στη σειρά κλασμάτων που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες αυτής της βαρυτομετρικής μεθόδου. Ακόμα και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τα κοκκομετρικά μεγέθη κάτω από 0,3mm από τη δοκιμή της επίπλευσης με χρήση αμινών δεν ήταν ικανοποιητικά. Παρόλο που σαν μέθοδος χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των πυριτικών ορυκτών από τον μαγνησίτη. Ο λόγος για τον οποίο η επίπλευση δεν ήταν αποτελεσματική αποδίδεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του λεπτομερώς κατανεμημένου χαλαζία στη μάζα του μαγνησίτη είναι πολύ μεγάλη. Όμως, οι δύο προαναφερθείσες μέθοδοι πραγματοποιήθηκαν αποκλειστικά για την εκτίμηση της ποιότητας του προϊόντος που μπορεί να ανακτηθεί υπό βέλτιστες συνθήκες.

Οι ξηρές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός και ο διαχωρισμός με τη δονούμενη συσκευή ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα. Ο τριβο-ηλεκτροστατικός διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε και για τον ακατέργαστο μαγνησίτη και για την καυστική μαγνησία στους 650°C. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν για τον ακατέργαστο μαγνησίτη έδειξαν ότι η διαδικασία δεν είναι αποτελεσματική, ενώ για την καυστική μαγνησία ήταν καλύτερα αλλά και πάλι μη ικανοποιητικά. Ίσως πρέπει να γίνει διερεύνηση καλύτερων συνθηκών λειτουργίας.

Ο διαχωρισμός ρευστοποιημένου στρώματος αέρα με δόνηση που εκτελέστηκε σε εργαστηριακά κατασκευασμένη συσκευή έδωσαν ικανοποιητικό αποτέλεσμα. Αυτό το αποτέλεσμα θα ήταν ακόμα καλύτερο για τα μέρη του μεταλλεύματος μαγνησίτη Zarghat που ήταν καλύτερα αποδεσμευμένα. Η δοκιμή του ρευστοποιημένου στρώματος με αέρα είναι μια ξηρή βαρυτομετρική μέθοδος και απαιτεί μια ουσιώδη διαφορά στην πυκνότητα μεταξύ των προς διαχωρισμό ορυκτών. Δυστυχώς, αν πραγματοποιηθεί σε ακατέργαστο μέταλλευμα, η διαφορά των πυκνοτήτων μεταξύ του μαγνησίτη, χαλαζία και δολομίτη

δεν είναι επαρκής και σε συνδυασμό με την κακή αποδέσμευση δεν παρέχουν τις κατάλληλες συνθήκες για ένα καλό διαχωρισμό.

6.3 Προτάσεις

Έχοντας ως βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας, θα μπορούσε να διερευνηθεί ο εμπλουτισμός του μαγνησίτη με βέλτιστες συνθήκες εμπλουτισμού καθώς και με την χρήση άλλων μεθόδων που δεν χρησιμοποιήθηκαν.

Μια παρατήρηση που θα είναι χρήσιμο να εξεταστεί σε περαιτέρω έρευνα είναι η εκλεκτική κατανομή των οξειδίων CaO και SiO_2 στα λεπτομερέστερα κοκκομετρικά κλάσματα όταν το μέταλλευμα καυστικοποιείται στους 950°C όπου διασπάται και ο δολομίτης. Έτσι, η παραγόμενη καυστική μαγνησία θα μπορούσε να καταταμηθεί στο μέγεθος αποδέσμευσης και έπειτα να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός με τη δοκιμή ρευστοποιημένου στρώματος αέρα. Το ισοζύγιο μάζας και οι χημικές αναλύσεις του τελικού προϊόντος και του απορρίμματος που λήφθηκαν από το ρευστοποιημένο στρώμα αέρα χρειάζονται επίσης περαιτέρω μελέτη εφαρμόζοντας κύκλο δοκιμών για την καυστική μαγνησία που παράγεται στους 650°C και 950°C .

Προκειμένου να επιτευχθεί η πλήρης αποδέσμευση του μεταλλεύματος μαγνησίτη Zarghat, το υλικό πρέπει να καταταμηθεί σε λεπτομερή κλάσματα. Όμως, τα λεπτόκοκκα προϊόντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή δίπτυρης μαγνησίας και συνεπώς, πρέπει να ερευνηθεί η επιλογή της συσσωμάτωσης (briquetting) του υλικού μετά την καυστικοποίησή του στην κάμινω. Η διαδικασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε εκμεταλλεύσεις μαγνησίτη στην Ελλάδα και την Αυστραλία καθώς επίσης και στις περισσότερες επιχειρήσεις παραγωγής σύνθετης μαγνησίας π.χ. Ιαπωνία, Ιρλανδία, Ολλανδία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Avidan, A., King, D., Knowlton, T., & Pell, M. (2000). Fluidization. In A. Avidan, D. King, T. Knowlton, & M. Pell, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1-35). John Wiley & Sons, Inc.
- British Geological Survey. (2010). *World mineral production 2004-2008*. Keyworth, Nottingham: British Geological Survey.
- British Geological Survey. (2011). *World Mineral Production 2005-2009*. Keyworth, Nottingham: British Geological Survey .
- Dwari, R., & Rao, K. (2006). Tribo-electrostatic behaviour of high ash non-coking Indian thermal coal. *International Journal of Mineral Processing* , 81 (2), pp. 93–104.
- Gill, R. (1997). *Modern Analytical Geochemistry*. London: Addison Wesley Longman Ltd.
- Kramer, D. (2010). *Minerals Yearbook 2009. Magnesium Compounds*. Reston, Virginia: U.S.Geological Survey.
- Lee, J., & Shin, J. (2003). Design and Performance Evaluation of Triboelectrostatic Separation System for the Separation of PVC and PET Materials using a Fluidized Bed Tribocharger. *Korean Journal of Chemical Engineering* , 20 (3), pp. 572-579.
- Maps of World. (2003). *World magnesite producers*. Retrieved 01 24, 2011, from <http://www.mapsofworld.com/minerals/world-magnesite-producers.html>
- Pantelaki, O., & Stamboliadis, E. (2008). Beneficiation of a hydrothermal magnesite ore from the province of Macedonia in Northern Greece. *Mineral Wealth* , 2008 (148), pp. 35-44.
- Pohl, W. (1990). Genesis of magnesite deposits - models and trends. *Geologische Rundschau* , 79 (2), pp. 291-299.
- Shand, M. (2006). *The Chemistry and Technology of Magnesia*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc.
- Soong, Y., Link, T., Schoffstall, M., Turčániová, L., Baláž, P., Marchant, S., et al. (1998). Triboelectrostatic Separation of Mineral Matter from Slovakian Coals. *Acta Montanistica Slovaca, Ročník* , 3 (3), pp. 393-400.

Stamboliadis, E. (2008). Impact of preconcentration on the efficiency of magnesite reverse flotation. *Canadian metallurgical Quarterly* , 47 (1), pp. 1-8.

U.S.Geological Survey. (2009). *Mineral Commodity Summaries 2009*. Washington: United States Government Printing Office.

U.S.Geological Survey. (2010). *Mineral Commodity Summaries 2010*. Washington: United States Government Printing Office.

van der Hoef, M., Ye, M., van Sint Annaland, M., Andrews IV, A., Sundaresan, S., Kuipers, J., et al. (2006). Multi-scale modeling of gas-fluidized beds. *Advances in Chemical Engineering* , 31, pp. 65-149.

Wang, S., Lu, H., Li, X., Wang, J., Zhao, Y., & Ding, Y. (2009). Discrete particle simulations for flow of binary particle mixture in a bubbling fluidized bed with a transport energy weighted averaging scheme. *Chemical Engineering Science* , 64 (8), pp. 1707-1718.

Xu, B., & Yu, A. (1997). Numerical simulation of the gas-solid flow in a fluidized bed by combining discrete particle method with computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science* , 52 (16), pp. 2785-2809.

Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας. (1993). *Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης*. Ανάκτηση 2011, από <http://www.mred.tuc.gr/p0132011.htm>

Ζαμπετάκης, Θ., & Καρατζοβάλης, Δ. (2003, 02 01). *Ερευνητικό κέντρο, Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Ε.* Ανάκτηση 2011, από Η καυστική μαγνησία σε περιβαλλοντικές εφαρμογές: <http://www.grecianmagnesite.com>

Καρανίκας, Α., & Φραγκίσκος, Α. (1996). Συμβολή στην επίπλευση του μαγνησίτη. *Ορυκτός πλούτος* , 1996 (100), σσ. 37-44.

Κοντόπουλος, Α. (1983). *Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά*. Αθήνα: Επιστημονικές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Κωστάκης, Γ. (2003). *"Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών"*, Σημειώσεις μαθήματος. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Κωστάκης, Γ. (1999). *"Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων"*, Σημειώσεις μαθήματος. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Λαμπροπούλου, Π. (2003). *Ορυκτολογική μελέτη και ιδιότητες βασικών πυριμάχων και νέων μαγνησιοσπινελικών συνθέσεων που παρήχθησαν από μαγνησίτη της Β. Εύβοιας*. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λόης, Λ., & Αθανασιάδης, Δ. (1993). Η καυστική μαγνησία στην Τεχνολογία του Περιβάλλοντος. *Πρακτικά 3ου Συνεδρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας (06-09/09)*. Μόλυβδος Λέσβου.

Παντελάκη, Ό. (1993). *Εργαστηριακή διερεύνηση αξιοποίησης μεταλλεύματος μαγνησίτη περιοχής Γερακινής Χαλκιδικής*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Σταμπολιάδης, Η. (2008). *Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων*. Χανιά.

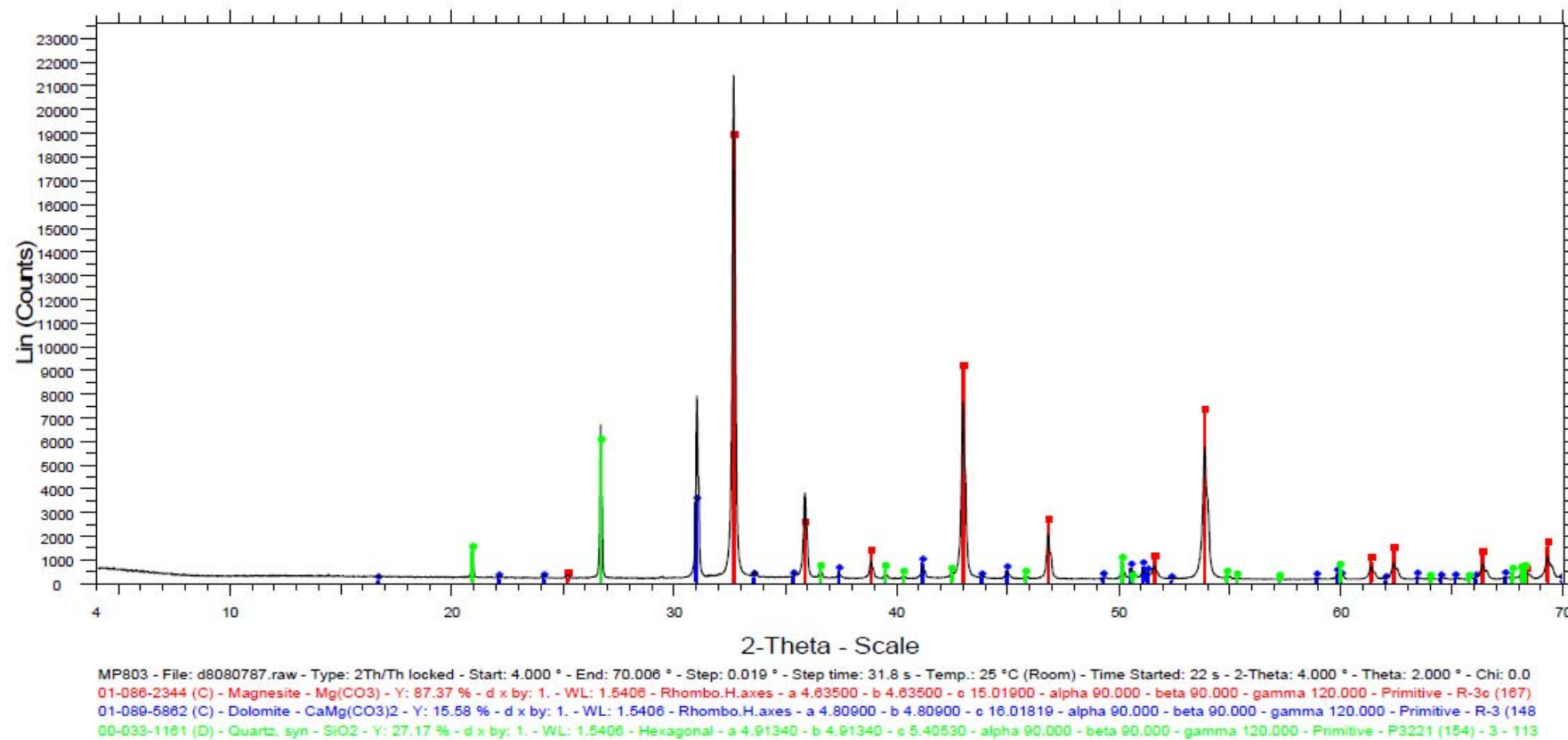
Τζεφέρη, Π. (2009). Η εξορυκτική / μεταλλουργική δραστηριότητα στην Ελλάδα. Στατιστικά δεδομένα 2007-2008. *Ορυκτός Πλούτος*, 2009 (153), σσ. 1-16.

Τράπεζα πληροφοριών ΤΕΕ. (2001, 03 19). *3ο Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου, Ενημερωτικό δελτίο ΤΕΕ, Τεύχος 2143*. Ανάκτηση 01 20, 2011, από <http://www.tee.gr/online/afieromata/2001/2143/index.shtml>

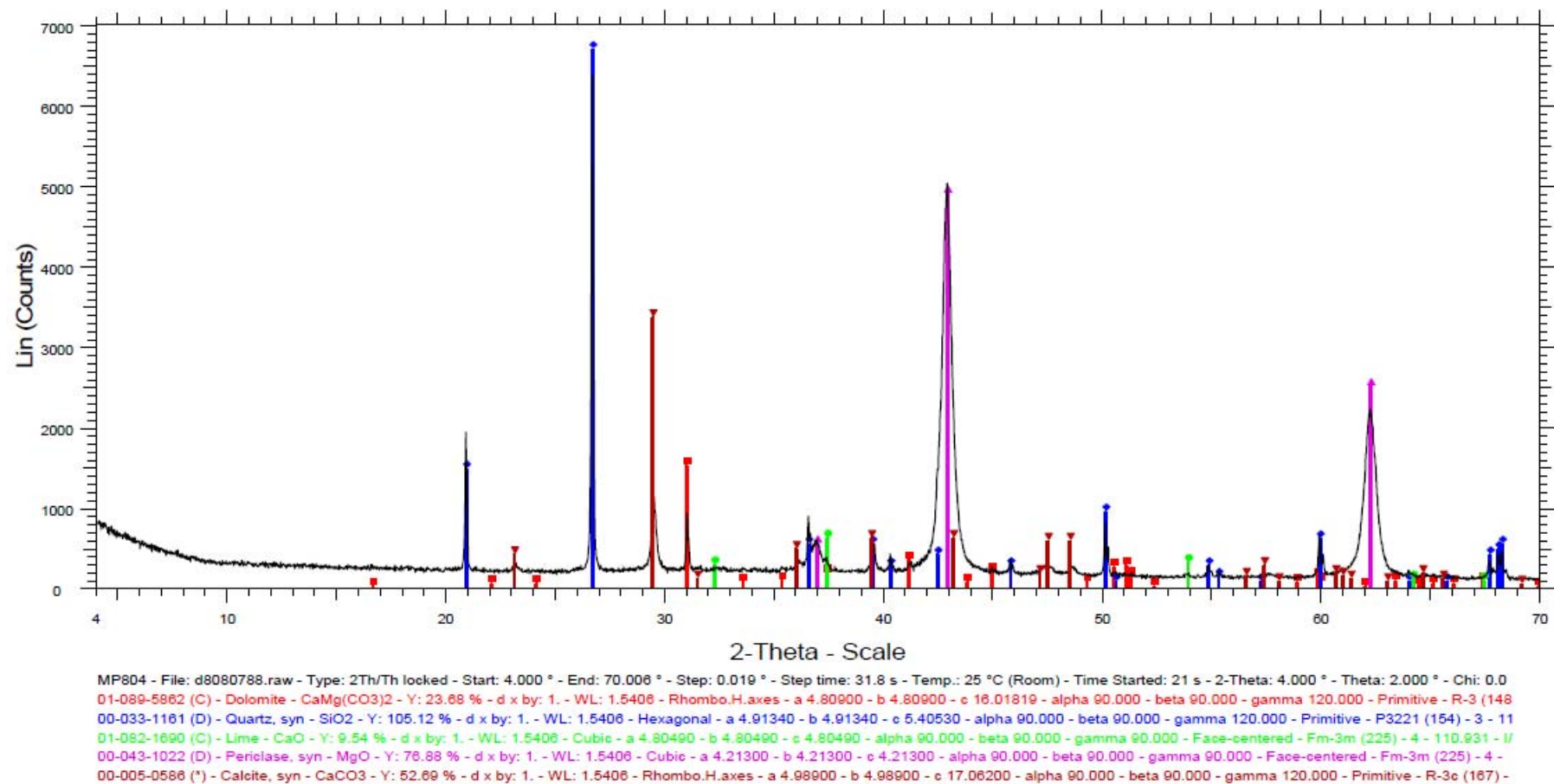
Χρηστίδης, Γ. (2002). *Κοιτασματολογία II*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

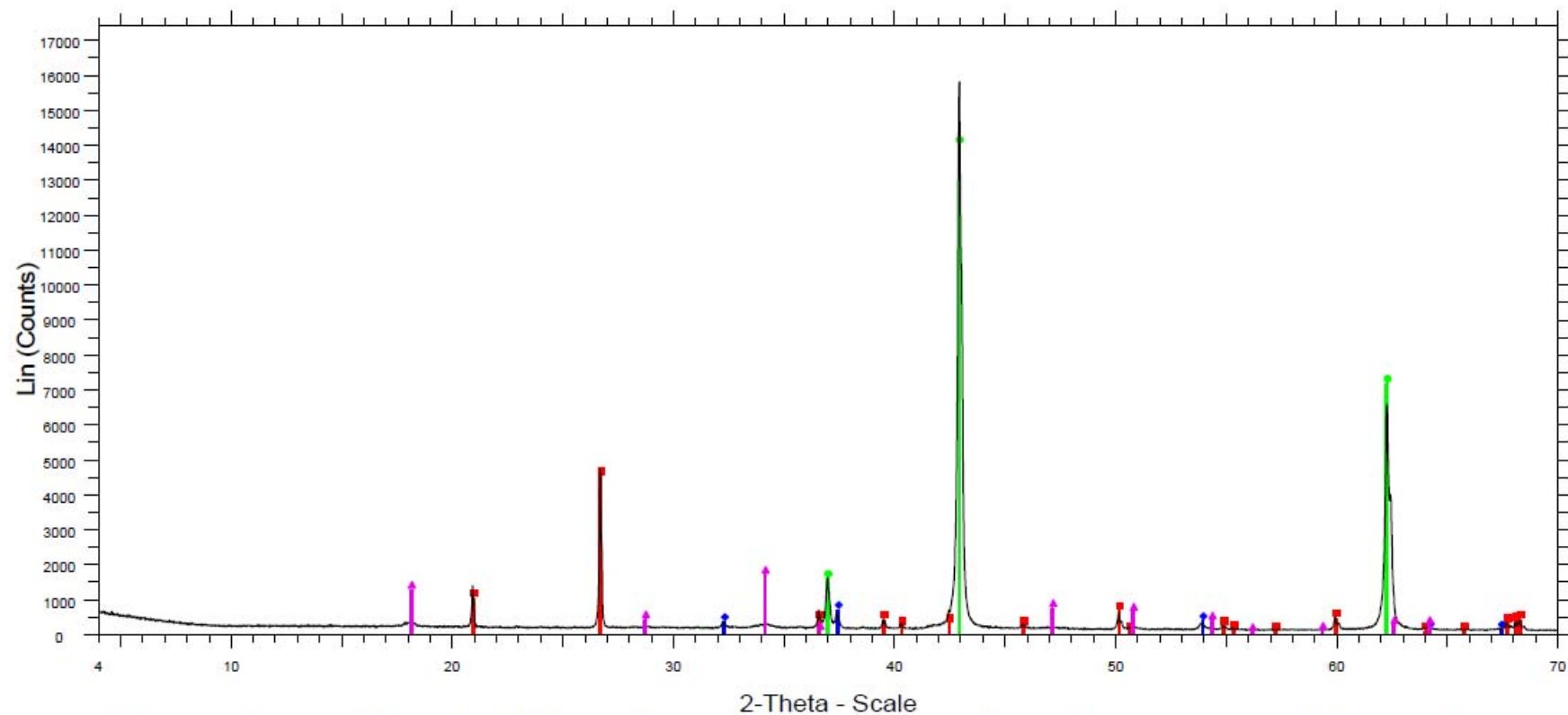
1. Ακτινοδιαγράμματα από το περιθλασίμετρο (XRD)



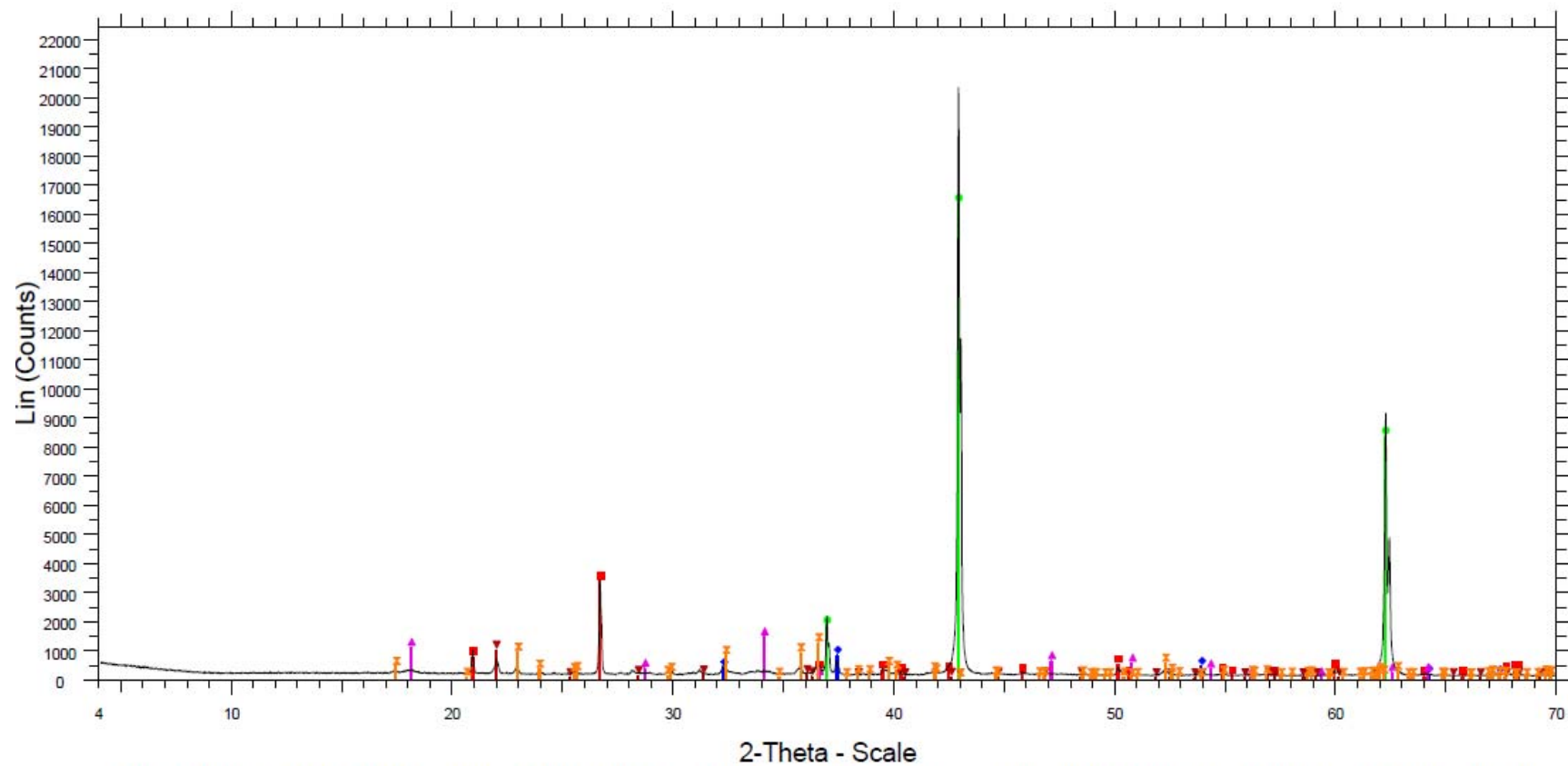
Εικόνα Α1.1: Ακατέργαστο δείγμα έπειτα από ξήρανση στους 100°C



Εικόνα Α1.2: Καυστικοποιημένο δείγμα στους 700°C



Εικόνα Α1.3: Καυστικοποιημένο δείγμα στους 950°C



MP806 - File: d8080790.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.006 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.0

00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 16.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113

01-082-1690 (C) - Lime - CaO - Y: 3.84 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.80490 - b 4.80490 - c 4.80490 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 110.931 - I/

00-043-1022 (D) - Periclase, syn - MgO - Y: 80.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.21300 - b 4.21300 - c 4.21300 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 -

00-004-0733 (I) - Portlandite, syn - Ca(OH)₂ - Y: 6.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 3.59300 - b 3.59300 - c 4.90900 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-3m1 (164) -

01-076-0936 (A) - Cristobalite low - SiO₂ - Y: 4.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.98230 - b 4.98230 - c 6.96380 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 17

01-084-1402 (C) - Forsterite, syn - Mg₂SiO₄ - Y: 5.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 4.75490 - b 10.19850 - c 5.97920 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pbnm (62) -

Εικόνα Α1 4: Κανστικοποιημένο δείγμα στους 1300°C