



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ  
ΣΤΕΙΡΟΥ ΑΠΟ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΕΚΛΕΚΤΙΚΗΣ  
ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ**

**ΜΠΙΜΠΙΛΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ – ΜΙΧΑΗΛ**  
**Μηχανικός Μεταλλείων - Μεταλλουργός Ε.Μ.Π**

**ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2020**

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω για την στήριξη, την επίβλεψη και την εμπύχωση που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια τον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κ. Γεώργιο Αναστασάκη, χωρίς τον οποίο κυριολεκτικά δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί η παρούσα διατριβή.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κα Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη και τον καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κ. Θεόδωρο Θεοδώρου.

Ακόμα, ευχαριστώ την εταιρία BIOMAGN (σήμερα ΓΕΚ ΤΕΡΝΑ) για την παραχώρηση του φυσικού υλικού.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω

- τον κ. Ηλία Σαμμά, Ε.ΔΙ.Π. Α' βαθμίδας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, για την βοήθεια και την συνεργασία που είχαμε αυτά τα χρόνια
- τον κ. Αντώνιο Πέππα, Ε.ΔΙ.Π. Α' βαθμίδας Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών, για τις μετρήσεις με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA)
- καθώς και τον καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κ. Κωνσταντίνο Τσακαλάκη, για την βοήθεια που μου προσέφερε σε προσωπικό και επαγγελματικό επίπεδο και που ήταν αναγκαία για να συνεχίσω χωρίς άγχος την παρούσα διατριβή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ηθική βοήθεια και την υπομονή που επέδειξε όλον αυτόν τον καιρό.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας διαχωρισμού πολύ λεπτομερών τεμαχιδίων στείρου από μαγνησίτη.

Στις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε υλικό που προερχόταν από απόρριμμα εμπλουτισμού μαγνησίτη της περιοχής του Μαντουδίου Ευβοίας, με σκοπό την παραγωγή εμπορεύσιμου προϊόντος.

Η ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X- (XRD), έδειξε ότι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του προς διερεύνηση υλικού είναι μαγνησίτης ( $MgCO_3$ ), σερπεντίνης με τη μορφή χρυσοτίλη [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ], ολιβίνης με τη μορφή φορστερίτη ( $Mg_2SiO_4$ ) και ιλμενίτης ( $FeTiO_3$ ) ενώ σε μικρή ποσότητα συναντάται τάλκης [ $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ], δολομίτης [ $CaMg(CO_3)_2$ ], σεπίόλιθος [ $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ ], καθώς επίσης και μικρή ποσότητα ασβεσίτη ( $CaCO_3$ ) και χαλαζία ( $SiO_2$ ).

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε τα εξής δύο στάδια: α) εκλεκτική συσσωμάτωση των στείρων ορυκτών, κάποια από τα οποία έχουν μαγνητικές ιδιότητες, και β) διαχωρισμό των συσσωματωμάτων από αυτά που δεν έχουν συσσωματωθεί, με καθίζηση ή μαγνητικό διαχωρισμό. Κατ' αρχήν, έγιναν προκαταρκτικές δοκιμές σε καθαρά ορυκτά, στη συνέχεια σε τεχνητά μίγματα, και τέλος στο απόρριμμα του εμπλουτισμού.

Σε όλες τις δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε φυσικό μετάλλευμα μαγνησίτη. Ακόμα και στις προκαταρκτικές δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν μεμονωμένα ορυκτά ή τεχνητά μίγματα, αυτά προερχόντουσαν από το φυσικό μετάλλευμα και είχαν διαχωριστεί οπτικά με χειροδιαλογή.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συσσωμάτωσης με ελαϊκό νάτριο σε πολύ λεπτομερή καθαρό μαγνησίτη και στείρο, το οποίο περιείχε χρυσοτίλη, ιλμενίτη και φορστερίτη. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: το ελαϊκό νάτριο ( $C_{17}H_{33}COONa$ ), ως ανιονικός συλλέκτης, ενώ για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν, κατά περίπτωση, αραιά διαλύματα  $NaOH$  και  $HCl$ . Στις δοκιμές που έγιναν, οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν το pH, η ποσότητα του ελαϊκού νατρίου, ο χρόνος προοδοποίησης και ο χρόνος καθίζησης. Για κάθε σειρά δοκιμών μεταβαλλόταν ένας μόνο παράγοντας ενώ οι υπόλοιποι παρέμεναν σταθεροί.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι τόσο ο μαγνησίτης όσο και τα ορυκτά του στείρου, παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με το ελαϊκό νάτριο στην περιοχή pH=7-12. Το ελαϊκό νάτριο προσροφείται στην επιφάνεια και των δυο παραπάνω συστατικών περίπου στον ίδιο βαθμό. Αυτό έχει ως συνέπεια να συσσωματώνονται στον ίδιο περίπου βαθμό και τα δυο συστατικά (μαγνησίτης, στείρο) και να μην υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού με συσσωμάτωση ή σε συνδυασμό με άλλη μέθοδο.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συσσωμάτωσης με αμίνη. Οι δοκιμές έγιναν πρώτα σε καθαρά ορυκτά, στη συνέχεια σε μείγματα ορυκτών σε συγκεκριμένες αναλογίες, και τέλος σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: δωδεκυλαμίνη ( $C_{12}H_{25}NH_2$ ), η οποία είναι πρωτοταγής αμίνη με ευθεία υδρογονανθρακική αλυσίδα, και κηροζίνη, ενώ για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν, κατά περίπτωση, αραιά διαλύματα NaOH και HCl.

Στις δοκιμές που έγιναν σε καθαρό μαγνησίτη και στείρο, οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν το pH και η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης. Ο χρόνος προοδοποίησης και ο χρόνος καθίζησης διατηρήθηκαν σταθεροί σε όλες τις δοκιμές και ίσοι με 180 sec και 60 sec αντίστοιχα. Για κάθε σειρά δοκιμών μεταβαλλόταν ένας μόνο παράγοντας ενώ οι υπόλοιποι παρέμεναν σταθεροί.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών στα καθαρά ορυκτά έδειξαν ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά σε σημαντικό βαθμό στα στείρα που αποτελούνται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη ενώ έχει μηδενική ή πολύ μικρή επίδραση στον καθαρό μαγνησίτη, ανάλογα με το pH. Τέλος, έχει ενδιάμεση επίδραση σε στείρο που αποτελείται από μαγνησίτη, δολομίτη και χρυσοτίλη. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται δυνατός ο διαχωρισμός του μαγνησίτη από στείρο που αποτελείται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη.

Η δωδεκυλαμίνη επιδρά σε σημαντικό βαθμό στα στείρα που αποτελούνται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη ενώ έχει μηδενική ή μικρή επίδραση στον καθαρό μαγνησίτη για ποσότητες μεταξύ 500 και 3000 g/t. Για τις παραπάνω ποσότητες, έχει ενδιάμεση επίδραση σε στείρο που αποτελείται από μαγνησίτη, δολομίτη και χρυσοτίλη. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι η αυξημένη ποσότητα της δωδεκυλαμίνης επιδρά θετικά στον διαχωρισμό, καθώς

διευρύνεται η διαφορά μεταξύ βάρους στείρου και βάρους μαγνησίτη που καθιζάνουν ως συσσωματώματα.

Ο συνδυασμός δωδεκυλαμίνης και κηροζίνης φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βάρους του υλικού που καθιζάνει. Η κηροζίνη παρουσιάζει μεγαλύτερη επίδραση στα στείρα σε σχέση με τον μαγνησίτη. Μικροσκοπικές παρατηρήσεις των συσσωματωμάτων με και χωρίς κηροζίνη, έδειξαν ότι η δομή των συσσωματωμάτων των στείρων, επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη κηροζίνης, δεδομένου ότι αυτά είναι μεγαλύτερα και συγκρατούνται πολύ πιο ισχυρά σε σχέση με τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μόνο με δωδεκυλαμίνη. Αντίθετα, για τον μαγνησίτη δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά με ή χωρίς κηροζίνη.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε μείγματα ορυκτών έδειξαν ότι παρατηρείται μια τάση διαχωρισμού των υλικών (μαγνησίτης, στείρο) σε όλη την περιοχή pH μεταξύ 7 και 11, με τον μαγνησίτη να συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στο αιώρημα και το στείρο στο συσσωματωμένο υλικό, όπως προκύπτει από τις περιεκτικότητες των προϊόντων.

Στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 9, παρατηρείται σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  κατά 10 με 15 μονάδες (μέγιστη στο pH =7), όμως η ανάκτηση του μαγνησίτη στο αιώρημα, γενικά, κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές (μικρότερες από 30%), με εξαίρεση την ανάκτηση σε τιμή pH=7, που είναι περίπου 56%.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών στο απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού δεν ήταν σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα σε συνθετικά μίγματα. Στις δοκιμές με το απόρριμμα, παρατηρήθηκε αύξηση στην περιεκτικότητα του αιωρήματος σε  $MgCO_3$  μόνο για pH=9, αλλά με μικρή ανάκτηση μαγνησίτη. Για τιμές pH 7 και 8, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  στο αιώρημα ή στο συσσωματωμένο προϊόν.

Αντίθετα, σε pH = 11, η περιεκτικότητα του αιωρούμενου υλικού σε  $MgCO_3$  ήταν αρκετά μικρότερη από αυτή του συσσωματωμένου, γεγονός που υποδηλώνει ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά και στον μαγνησίτη, με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση και την καθίζησή του.

Το γενικό συμπέρασμα από τις παραπάνω δοκιμές είναι ότι τα παραπάνω συστατικά δεν μπορούν να διαχωριστούν με εκλεκτική συσσωμάτωση και καθίζηση με

δωδεκυλαμίνη, είτε λόγω ταυτόχρονης συσσωμάτωσης, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με την τιμή του pH, και των δυο υλικών (μαγνησίτης, μίγμα στείρων) είτε λόγω παγίδευσης του ενός υλικού στα συσσωματώματα του άλλου.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι ορισμένα από τα στείρα ορυκτά έχουν μαγνητικές ιδιότητες, έγιναν προσπάθειες να διαχωριστεί ο μαγνησίτης από τα στείρα ορυκτά με συνδυασμό εκλεκτικής συσσωμάτωσης και μαγνητικού διαχωρισμού. Σκοπός των δοκιμών ήταν να επιτευχθεί εγκλεισμός των μη μαγνητικών στείρων στα μαγνητικά συσσωματώματα και να ακολουθήσει η απομάκρυνσή τους με μαγνητικό διαχωρισμό.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε καθαρά στείρα ορυκτά καθώς και στο απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού (με και χωρίς την παρουσία δωδεκυλαμίνης). Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στα στείρα ορυκτά, παρατηρήθηκε ότι κάποια από τα ορυκτά περιέχουν μαγνησίτη σε μικρή ποσότητα (7-14%). Στα στείρα που περιέχουν μαγνησίτη δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα των προϊόντων, πιθανόν λόγω εγκλωβισμού, ταυτόχρονης συσσωμάτωσης του μαγνησίτη ή μη πλήρους αποδέσμευσής του από το στείρο. Αντίθετα, στο στείρο με κύριο συστατικό τον μαγνησίτη σχεδόν όλο το βάρος του συγκεντρώθηκε στο μη μαγνητικό προϊόν.

Οι δοκιμές σε απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού έδειξαν ότι χωρίς συλλέκτη ο μαγνητικός διαχωρισμός επιφέρει μια μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  (περίπου 2-5 μονάδες), ενώ η προσθήκη δωδεκυλαμίνης βελτιώνει σημαντικά την περιεκτικότητα του μη μαγνητικού προϊόντος (κατά 10-13 μονάδες) στην βασική τιμή του pH. Επίσης, τα προϊόντα που παράγονται είναι εμπορεύσιμα καθώς έχουν περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$  από 84% έως 91% για ποσότητες δωδεκυλαμίνης από 2 kg/t έως 5 kg/t μεταλλεύματος.

Η πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας σε σχέση με τις μέχρι τώρα έγκειται στην ταυτόχρονη, εκλεκτική και καθολική συσσωμάτωση των στείρων ορυκτών του μαγνησίτη, ορισμένα από τα οποία έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Αυτό το γεγονός επιτρέπει τον επακόλουθο διαχωρισμό των μαγνητικών συσσωματωμάτων των στείρων από τον λεπτομερή (μη μαγνητικό) μαγνησίτη με εφαρμογή μαγνητικού διαχωρισμού. Επίσης, η παραπάνω διαδικασία μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες

παρόμοιες περιπτώσεις διαχωρισμού πολύ λεπτομερών τεμαχιδίων ορυκτών με μαγνητικές ιδιότητες.

## ABSTRACT

The objective of the current research is to investigate the possibility of separating very fine gangue particles from magnesite of similar size.

Magnesite tailing from the area of Mantoudi (Euboea) was used throughout the tests, with ultimate goal the production of marketable product.

X-ray diffraction (XRD) analysis showed that the major mineral components of the material to be investigated are: magnesite ( $\text{MgCO}_3$ ), serpentine in the form of chrysotile [ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], olivine in the form of forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) and ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), while the minor minerals are talc [ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ], dolomite [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], sepiolite [ $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ).

To meet the target, the processing scheme included the following two stages: a) Selective agglomeration of the gangue minerals, some of which have magnetic properties, and b) separation of the agglomerated minerals from the non-agglomerated ones by sedimentation or magnetic separation.

Initially, preliminary tests were performed on pure minerals; then, tests were carried out on artificial mixtures of the minerals, and, finally, on the tailing from magnesite processing.

In all tests, natural magnesite ore was used. Even in the preliminary tests, the pure minerals or artificial mixtures originated from magnesite natural ore and had been visually separated by hand sorting.

Initially, agglomeration tests were performed with sodium oleate using very fine particles of pure magnesite and gangue, which contained chrysotile, ilmenite and forsterite.

In these tests, sodium oleate ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ) was used as anionic collector; also, dilute solutions of NaOH and HCl were used as pH regulators. The effect of the following parameters was examined: pH, sodium oleate dose, conditioning time and sedimentation time. For each series of tests, only one parameter changed while the rest remained constant.



The results of the tests showed that both magnesite and gangue minerals show the same behavior in relation to sodium oleate in the pH range 7-12. Sodium oleate is absorbed on the surface of both components to, approximately, the same degree. This results in the agglomeration of both components (magnesite and gangue) of the same degree and in the absence of selective separation by agglomeration or in combination with another method.

Amine agglomeration tests were then performed. The tests were performed first on pure minerals, then on mineral mixtures in certain proportions and, finally, on tailing from magnesite processing.

The reagents used were: dodecylamine ( $C_{12}H_{25}NH_2$ ), which is a primary amine with straight hydrocarbon chain and kerosene, while dilute solutions of NaOH and HCl were used as pH regulators. In the tests performed both on pure magnesite and gangue minerals, the parameters examined were the pH and dodecylamine dose. The conditioning and the sedimentation time were maintained constant in all tests, and equal to 180 sec and 60 sec respectively. For each series of tests, only one parameter changed while the rest remained constant.

The results of the tests on pure minerals showed that dodecylamine significantly affects gangue minerals, consisting of forsterite, chrysotile, ilmenite and/or talc, while it has zero or very small effect on pure magnesite, depending on pH. Finally, it has an intermediate effect on gangues consisting of magnesite, dolomite and chrysotile. Based on these results, it seems possible to separate magnesite from gangue consisting of forsterite, chrysotile, ilmenite and/or talc.

In regard to dodecylamine dose, it has a significant effect on gangue minerals consisting of forsterite, chrysotile, ilmenite and/or talc while it has zero or very small effect on pure magnesite for dose between 500 and 3,000 g/t. It also has an intermediate effect on gangues consisting of magnesite, dolomite and chrysotile. Based on the above results, it appears that the increased amount of dodecylamine has a positive effect on the separation as the weight difference between agglomerated gangues and magnesite broadens.

The combination of dodecylamine and kerosene appears to result in an increase of the settled material weight. Kerosene has a greater effect on the gangues than on magnesite. Microscopic observations of the agglomerates, with and without kerosene,

show that the structure of gangue agglomerates is significantly affected by the addition of kerosene, as they are larger and are held much stronger than the agglomerates formed with dodecylamine only. In contrast, there is no significant difference by the addition of kerosene in magnesite suspensions.

In reference to artificial mineral mixtures, the results of the tests show that there is tendency of materials (magnesite, gangue) separation in the entire pH range between 7 and 11, with magnesite being concentrated, primarily, in the suspensions and the gangue in the agglomerated material, as shown by the products content.

In the pH range between 7 and 9, there is a significant increase in  $\text{MgCO}_3$  content by 10 to 15 units (maximum at  $\text{pH} = 7$ ); however, the recovery of magnesite in the suspension is generally low (less than 30%), with the exception at  $\text{pH} = 7$  which corresponds to recovery of about 56%.

The results of the tests on tailings from magnesite processing were not in complete agreement with the results on synthetic mixtures. In tests on tailings, an increase in  $\text{MgCO}_3$  content of the suspension was observed only for  $\text{pH} = 9$ , but with low magnesite recovery. For pH values 7 and 8, no significant change in  $\text{MgCO}_3$  content was observed in the suspension or the agglomerated product. On the contrary, at  $\text{pH} = 11$ , the  $\text{MgCO}_3$  content of the suspended material was much lower than that of the agglomerated material, which suggests that dodecylamine also affects magnesite, resulting in its agglomeration and precipitation.

The general conclusion from the tests on tailings is that the aforementioned components (magnesite, gangue) cannot be separated by selective agglomeration and sedimentation using dodecylamine, either due to the agglomeration of both materials or to entrapment of one material in the agglomerates of the other.

Based on the results of the aforementioned tests and taking into account that some of the gangue minerals have magnetic properties, attempts were made to separate magnesite from gangue minerals by a combination of selective agglomeration and magnetic separation. The purpose of the tests was to achieve the inclusion of non-magnetic gangue minerals in the magnetic gangue agglomerates, and their subsequent removal by magnetic separation. Tests were performed on pure gangue minerals as well as on magnesite processing tailing (with and without the presence of dodecylamine).

From the tests performed on gangue minerals, it was observed that some of the minerals contain a small amount of magnesite (7-14%). In regard to gangue containing magnesite, no difference in the content of the product was observed, possibly due to entrapment, simultaneous agglomeration of magnesite or incomplete liberation of magnesite from the gangue. In contrast, the gangue with magnesite as main component was almost entirely concentrated in the non-magnetic product.

The experiments using tailings show that without collector the magnetic separation results in a small increase of  $\text{MgCO}_3$  content (about 2-5 units), while the addition of dodecylamine significantly improves the content of the non-magnetic product (by 10-13 units) at the basic pH region. Also, the products are marketable as they have  $\text{MgCO}_3$  content of the order 84% to 91% for dodecylamine dose ranging from 2 to 5 kg per tonne of ore.

The originality of this research work in relation to the previous ones lies on the simultaneous, selective and broad agglomeration of all gangue minerals, some of which have magnetic properties. This allows the subsequent separation of the gangue magnetic agglomerates from the fine (non-magnetic) magnesite by applying magnetic separation. The above procedure can be applied to other similar cases, aiming at the separation of very fine, non-magnetic particles from very fine minerals with magnetic properties

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	II
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	III
<b>ABSTRACT</b> .....	VIII
<b>Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup></b>	
<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
<b>Κεφάλαιο 2ο</b>	
<b>ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ</b> .....	2
<b>Κεφάλαιο 3ο</b>	
<b>ΓΕΝΙΚΑ</b> .....	3
3.1 Ορυκτά του μαγνησίου.....	4
3.2 Κατανομή κοιτασμάτων και χώρες παραγωγής μαγνησίτη.....	5
3.3 Προϊόντα και χρήσεις λευκόλιθου.....	9
3.4 Κοιτάσματα και προϊόντα λευκόλιθου στην Ελλάδα: Χαρακτηριστικά και συγκρίσεις.....	12
3.5 Χαρακτηριστικά της περιοχής προέλευσης του δείγματος.....	16
3.5.1 Γεωλογία – Τεκτονική.....	16
3.5.2 Γένεση κοιτασμάτων μαγνησίτη Β. Εύβοιας.....	18
3.5.3 Πετρογραφία – Κοιτασματολογία.....	20
<b>Κεφάλαιο 4ο</b>	
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b> .....	25
<b>Κεφάλαιο 5ο</b>	
<b>ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ</b> .....	40
5.1 Προβλήματα διαχωρισμού λεπτομερών τεμαχιδίων.....	40

5.2 Μέθοδοι Διαχωρισμού.....	41
------------------------------	----

## **Κεφάλαιο 6ο**

### **ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ**

<b>ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑ.....</b>	<b>44</b>
-----------------------------------	-----------

## **Κεφάλαιο 7ο**

<b>ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....</b>	<b>47</b>
--	-----------

7.1 Υλικά – Προπαρασκευή.....	47
-------------------------------	----

7.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X .....	48
---	----

## **Κεφάλαιο 8ο**

<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>57</b>
-------------------------------	-----------

8.1 Δοκιμές με ελαϊκό νάτριο.....	57
-----------------------------------	----

8.1.1 Υλικά – Διαδικασία.....	57
-------------------------------	----

8.2 Αποτελέσματα.....	58
-----------------------	----

8.2.1 Επίδραση του pH.....	58
----------------------------	----

8.2.2 Επίδραση του χρόνου καθίζησης.....	62
--	----

8.2.3 Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου.....	71
---	----

8.2.4 Συμπεράσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων με ελαϊκό νάτριο.....	85
---	----

8.3 Πειράματα με δωδεκυλαμίνη (dodecylamine, DDA).....	93
--	----

8.3.1 Υλικά – Διαδικασία.....	93
-------------------------------	----

8.3.2 Αποτελέσματα.....	94
-------------------------	----

8.3.2.1 Επίδραση του pH.....	94
------------------------------	----

8.3.2.2 Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης.....	101
---	-----

8.3.2.3 Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης.....	107
---	-----

8.3.3 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε τεχνητά μίγματα υλικών και σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμο.....	112
8.3.3.1 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε τεχνητά μίγματα ορυκτών.....	112
8.3.3.2 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού.....	114
8.3.4 Δοκιμές συνδυασμού εκλεκτικής συσσωμάτωσης με μαγνητικό διαχωρισμό .....	117
8.3.4.1 Δοκιμές συσσωμάτωσης/ μαγνητικού διαχωρισμού των στείων 1 – 4.....	117
8.3.4.2 Δοκιμές σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού.....	120
8.3.4.2.1 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού σε συνάρτηση με το pH χωρίς προσθήκη συλλέκτη.....	120
8.3.4.2.2 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με το pH και με προσθήκη συλλέκτη.....	123
8.3.4.2.3 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με την ποσότητα του συλλέκτη.....	126
8.3.4.3 Συμπεράσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων με δωδεκυλαμίνη...	130
<b>ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....</b>	<b>136</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>138</b>

## ΛΕΞΑΝΤΕΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΣΕΛΙΔΑ

Πίνακας 1. Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα μαγνησίτη για τα έτη 2016 και 2017 (Bray 2018) .....	8
Πίνακας 2. Ποιότητες μαγνησίτη για παραγωγή πυρίμαχων .....	14
Πίνακας 3. Στοιχεία εγχώριας παραγωγής λευκόλιθου και των προϊόντων του κατά την περίοδο 2011-17 .....	15
Πίνακας 4. Χημική ανάλυση διαφόρων ποιοτήτων (συγκεντρωτική) δίπυρης και καυστικής μαγνησίας από Ινδία και Τουρκία .....	16
Πίνακας 5. Επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθίζανει (ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	59
Πίνακας 6. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου (δείγμα 1) που καθίζανει (ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	60
Πίνακας 7. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=7 .....	63
Πίνακας 8. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=9 .....	64
Πίνακας 9. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=11 .....	65
Πίνακας 10. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=7 .....	66
Πίνακας 11. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=9 .....	67
Πίνακας 12. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=11 .....	68
Πίνακας 13. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	72

Πίνακας 14. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	73
Πίνακας 15. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	75
Πίνακας 16. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	76
Πίνακας 17. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	77
Πίνακας 18. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) .....	78
Πίνακας 19. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 (χρόνος ανάδευσης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) .....	82
Πίνακας 20. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο βάρος του στείρου που καθιζάνει σε pH = 9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) .....	83
Πίνακας 21. Επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	95
Πίνακας 22. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου 1 (δείγμα 1) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	96



Πίνακας 23. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου (δείγμα 2) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	97
Πίνακας 24. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου (δείγμα 4) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	98
Πίνακας 25. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 .....	101
Πίνακας 26. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 1 που καθιζάνει σε pH=9 .....	102
Πίνακας 27. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 2 που καθιζάνει σε pH=9 .....	103
Πίνακας 28. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 4 που καθιζάνει σε pH=9 .....	104
Πίνακας 29. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (Α σειρά δοκιμών) .....	108
Πίνακας 30. Επίδραση της κηροζίνης στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (Β σειρά δοκιμών) .....	109
Πίνακας 31. Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών με κηροζίνη και χωρίς κηροζίνη στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (δωδεκυλαμίνη 2 kg/t) .....	110
Πίνακας 32. Επίδραση του pH στην καταβύθιση τεχνητού μίγματος μαγνησίτη και στείρων με συλλέκτη δωδεκυλαμίνη 1 kg/t .....	113
Πίνακας 33α. Αποτελέσματα δοκιμών διαχωρισμού μαγνησίτη από απόρριμμα μαγνησίτη με εκλεκτική καταβύθιση του στείρου (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t) .....	115

Πίνακας 33β. Αποτελέσματα δοκιμών συσσωμάτωσης/μαγνητικού διαχωρισμού στα στείρα .....	119
Πίνακας 34. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εργοστασίου εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό χωρίς την παρουσία συλλέκτη .....	121
Πίνακας 35. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εργοστασίου εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό και παρουσία συλλέκτη .....	124
Πίνακας 36. Επίδραση της ποσότητας δωδεκυλαμίνης στον μαγνητικό διαχωρισμό του απορρίμματος εμπλουτισμού .....	127

## ΛΕΖΑΝΤΕΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΕΛΙΔΑ

Σχήμα 1. Παραγωγή μαγνησίτη κατά την περίοδο 2001-2009 σε χιλιάδες τόνους (USGS 2012, Δημόπουλος 2012) .....	7
Σχήμα 2. Κατανομή κοιτασμάτων μαγνησίτη στην Β. Εύβοια .....	21
Σχήμα 3. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για τον μαγνησίτη .....	49
Σχήμα 4. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 1 ....	50
Σχήμα 5. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 2 ....	51
Σχήμα 6. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 3 ....	51
Σχήμα 7. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 4 ....	53
Σχήμα 8. Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα στείρου 5 .....	54

## ΛΕΖΑΝΤΕΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΣΕΛΙΔΑ

Διάγραμμα 1. Επίδραση του pH στην καταβύθιση του καθαρού μαγνησίτη (ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	59
Διάγραμμα 2. Επίδραση του pH στην καταβύθιση του στείρου (δείγμα 1) με ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος .....	60
Διάγραμμα 3. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου που καταβυθίζονται (ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t) .....	61
Διάγραμμα 4. Επίδραση του χρόνου στην καταβύθιση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=7 .....	63
Διάγραμμα 5. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=9 .....	64
Διάγραμμα 6. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=11 .....	66
Διάγραμμα 7. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=7 .....	67
Διάγραμμα 8. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=9 .....	68
Διάγραμμα 9. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=11 .....	69
Διάγραμμα 10. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=7 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο) .....	70
Διάγραμμα 11. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=9 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο) .....	70

- Διάγραμμα 12. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=11 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο) ..... 71
- Διάγραμμα 13. Επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 72
- Διάγραμμα 14. Επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 73
- Διάγραμμα 15. Επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 75
- Διάγραμμα 16. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου που καθιζάνει με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 76
- Διάγραμμα 17. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 77
- Διάγραμμα 18. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec) ..... 78
- Διάγραμμα 19. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 30 sec) ..... 80

- Διάγραμμα 20. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 30 sec) ..... 81
- Διάγραμμα 21. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) ..... 81
- Διάγραμμα 22. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) ..... 82
- Διάγραμμα 23. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο βάρος του στείρου που καθιζάνει σε pH = 9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) ..... 83
- Διάγραμμα 24. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου που καθιζάνουν σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec) ..... 84
- Διάγραμμα 25. Επίδραση του pH στην καταβύθιση του καθαρού μαγνησίτη (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....96
- Διάγραμμα 26. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου 1 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) ..... 97
- Διάγραμμα 27. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου 2 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) ..... 98

Διάγραμμα 28. Επίδραση του pH στο βάρος του στείρου 4 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	99
Διάγραμμα 29. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση του pH στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη και των στείρων που καθιζάνουν (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος) .....	100
Διάγραμμα 30. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 .....	102
Διάγραμμα 31. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 1 που καθιζάνει σε pH=8 .....	103
Διάγραμμα 32. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 2 που καθιζάνει σε pH=9 .....	104
Διάγραμμα 33. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του στείρου 4 που καθιζάνει σε pH=9 .....	105
Διάγραμμα 34. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο βάρος του καθαρού μαγνησίτη και των στείρων που καθιζάνουν σε pH=9 .....	105
Διάγραμμα 35α. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (Α σειρά δοκιμών) .....	108
Διάγραμμα 35β. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (Β σειρά δοκιμών) .....	109
Διάγραμμα 36. Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών με κηροζίνη και χωρίς κηροζίνη στην καταβύθιση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 .....	110
Διάγραμμα 37. Επίδραση του pH στην καταβύθιση τεχνητού μίγματος μαγνησίτη και στείρων (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t) .....	114

Διάγραμμα 38. Αποτελέσματα δοκιμών διαχωρισμού μαγνησίτη από απορρίμμα μαγνησίτη με εκλεκτική καταβύθιση του μαγνησίτη (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t) .....	116
Διάγραμμα 39. Διάγραμμα περιεκτικότητας προϊόντων συσσωμάτωσης/ μαγνητικού διαχωρισμού για τα στείρα .....	120
Διάγραμμα 40. Επίδραση του pH στην περιεκτικότητα των προϊόντων του απορρίμματος με μαγνητικό διαχωρισμό χωρίς την παρουσία συλλέκτη .....	122
Διάγραμμα 41. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό παρουσία συλλέκτη δωδεκυλαμίνης 5 kg/t .....	125
Διάγραμμα 42. Αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με την ποσότητα δωδεκυλαμίνης ..	128



## ΛΕΞΑΝΤΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1. Συσσωματώματα μαγνησίτη που σχηματίστηκαν με προσθήκη 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου σε pH =9 ..... 89
- Εικόνα 2. Συσσωματώματα στείρου 1 που σχηματίστηκαν με προσθήκη 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου σε pH =9 ..... 90
- Εικόνα 3. Συσσωματώματα μαγνησίτη που σχηματίστηκαν με προσθήκη μίγματος 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου και 5 l/t κηροζίνης σε pH =9 ..... 91
- Εικόνα 4. Συσσωματώματα στείρου 1 που σχηματίστηκαν με προσθήκη μίγματος 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου και 5 l/t κηροζίνης σε pH =9 ..... 92
- Εικόνα 5. Φωτογραφία μαγνησίτη έπειτα από επεξεργασία με 1 kg/t δωδεκυλαμίνη σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min) ..... 132
- Εικόνα 6. Φωτογραφία στείρου έπειτα από επεξεργασία με 1 kg/t δωδεκυλαμίνη σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min) ..... 133
- Εικόνα 7. Φωτογραφία στείρου έπειτα από επεξεργασία με μίγμα δωδεκυλαμίνης και κηροζίνης σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min) ..... 135

«Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μαγνήσιο είναι το όγδοο από πλευράς αφθονίας δομικό στοιχείο στον φλοιό της γης και το τρίτο στο θαλάσσιο νερό. Το μαγνήσιο απαντάται στο φλοιό της γης σε διάφορες μορφές, όπως πυριτικό, ανθρακικό, χλωριούχο, θειικό άλας, κλπ.

Τα κύρια μη πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου είναι ο δολομίτης ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), ο βρουσίτης [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ] και τα ορυκτά των εβαποριτών, όπως ο καρναλίτης ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ο μπισοφίτης ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ο κιζερίτης ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) και ο μπρουνερίτης,

Τα κύρια πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου είναι ο ολιβίνης [ $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ], ο τάλκης [ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] και ο σερπεντίνης [ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ].

Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος είναι ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου ( $\text{MgCO}_3$ ) και αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά μη πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου. Ο καθαρός μαγνησίτης περιέχει 47,8% MgO και 52,2%  $\text{CO}_2$ .

Στην Ελλάδα ο μαγνησίτης αποτελεί μια από τις κυριότερες ορυκτές πρώτες ύλες, με το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων του να εξάγεται στο εξωτερικό εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Σημαντικά κοιτάσματα μαγνησίτη υπάρχουν στη Χαλκιδική και στην Εύβοια.

Από την εκμετάλλευσή του παράγονται εμπορεύσιμα προϊόντα (ωμός λευκόλιθος, καυστική και δίπυρη μαγνησία, πυρίμαχες μάζες), τα οποία είναι περιζήτητα στη διεθνή αγορά εξ αιτίας της εξαιρετικής τους ποιότητας. Γι αυτό η Ελλάδα κατέχει σημαντική θέση σε παγκόσμια κλίμακα μεταξύ των χωρών που παράγουν λευκόλιθο.

Οι κύριες προσμίξεις του είναι δολομίτης, ασβεστίτης, σερπεντίνης και χαλαζίας, ενώ οι σχετικά μικρές διαφορές στις φυσικές ιδιότητες μεταξύ μεταλλεύματος και στείρου έχουν ως αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικές δυσκολίες στον εμπλουτισμό του.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Εξ αιτίας της ευρείας εφαρμογής των προϊόντων του μαγνησίτη και των υψηλών ποιοτικών προδιαγραφών που απαιτούνται, έχουν γίνει εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες σε εργαστηριακή κλίμακα για να επιλυθούν τα πρακτικά προβλήματα που παρεμποδίζουν τον πλήρη διαχωρισμό του μαγνησίτη από τα στείρα, και ιδίως τα ανθρακικά.

Οι συνηθισμένες μέθοδοι απομάκρυνσης των στείρων, που εφαρμόζονται για τον προεμπλουτισμό ή εμπλουτισμό του μεταλλεύματος, είναι η οπτική διαλογή, ο μαγνητικός διαχωρισμός, ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός με βαρέα διάμεσα και η επίπλευση.

Η μεταλλευτική δραστηριότητα στρέφεται στην εκμετάλλευση όλο και πιο δύσκολων κοιτασμάτων από πλευράς σύνθεσης και δομής. Η επίτευξη μεγάλου βαθμού αποδέσμευσης στα πτωχά μεταλλεύματα προϋποθέτει μεγαλύτερους χρόνους λειοτρίβησης και μικρότερα μεγέθη τεμαχιδίων, με αποτέλεσμα το πρόβλημα με τον διαχωρισμό των λεπτομερών τεμαχιδίων να γίνεται πιο έντονο. Συνεπώς, είναι ανάγκη να βελτιωθούν οι υπάρχουσες μέθοδοι διαχωρισμού ή να εφαρμοστούν νέες.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, έγιναν προσπάθειες διαχωρισμού των στείρων ορυκτών από τον μαγνησίτη, σε πολύ μικρό μέγεθος, εφαρμόζοντας εκλεκτική συσσωμάτωση των στείρων.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συσσωμάτωσης με ελαϊκό νάτριο σε καθαρά ορυκτά μαγνησίτη και στείρου οι οποίες έδειξαν ότι δεν υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικής συσσωμάτωσης του μαγνησίτη ή του στείρου, και, συνεπώς, δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δοκιμές συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε καθαρά ορυκτά, σε μείγματα ορυκτών σε συγκεκριμένες αναλογίες και τέλος σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού.

Το γενικό συμπέρασμα από τις προαναφερθείσες δοκιμές είναι ότι τα παραπάνω συστατικά δεν μπορούν να διαχωριστούν με εκλεκτική συσσωμάτωση και καθίζηση

με δωδεκυλαμίνη είτε λόγω συσσωμάτωσης, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με την τιμή του pH, και στα δυο υλικά (μαγνησίτης, μίγμα στείρων) είτε λόγω παγίδευσης του ενός υλικού στα συσσωματώματα του άλλου.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συσσωμάτωσης των ορυκτών με δωδεκυλαμίνη, τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι ορισμένα από τα στείρα ορυκτά έχουν μαγνητικές ιδιότητες, στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες να διαχωριστεί ο μαγνησίτης από τα στείρα με συνδυασμό εκλεκτικής συσσωμάτωσης και μαγνητικού διαχωρισμού.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε μεμονωμένα ορυκτά και σε τεχνητά μίγματα, φαίνεται ότι τα λεπτομερή τεμαχίδια του στείρου είναι δυνατόν να διαχωριστούν από λεπτομερή τεμαχίδια μαγνησίτη με μαγνητικό διαχωρισμό, έπειτα από προηγούμενη σωσσωμάτωσή τους με δωδεκυλαμίνη παράγοντας εμπορεύσιμα προϊόντα με περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$  από 84% έως 91%.

Η παραπάνω διαδικασία πιθανόν μπορεί να εφαρμοστεί και σε άλλες παρόμοιες περιπτώσεις διαχωρισμού πολύ λεπτομερών τεμαχιδίων ορυκτών με μαγνητικές ιδιότητες.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΓΕΝΙΚΑ

#### 3.1 Ορυκτά του μαγνησίου

Το μαγνήσιο είναι το όγδοο από πλευράς αφθονίας δομικό στοιχείο στον φλοιό της γης και το τρίτο στο θαλάσσιο νερό με μέση τιμή 20.900 ppm και 1.350 mg/l αντίστοιχα (Mason and Moore 1982, Θεοδωρίκας 2014). Το μεταλλικό μαγνήσιο εξάγεται εμπορικά από πηγές όπως το θαλάσσιο νερό, ο μαγνησίτης και ο δολομίτης, πλην όμως μόνο ένα μικρό ποσοστό καταναλώνεται ως μέταλλο. Στις ΗΠΑ, η κατανάλωση μεταλλικού μαγνησίου είναι της τάξης του 10%, ενώ το υπόλοιπο 90% βρίσκεται διάφορες άλλες βιομηχανικές εφαρμογές (Chin 1975). Το μαγνήσιο απαντάται στον φλοιό της γης σε διάφορες μορφές, όπως ως πυριτικό, ανθρακικό, χλωριούχο, θειϊκό άλας, κλπ.

Ο μαγνησίτης ή λευκόλιθος είναι ανθρακικό ορυκτό του μαγνησίου ( $MgCO_3$ ). Το όνομά του προέρχεται από το μαγνήσιο, που είναι το βασικό συστατικό του, ή από το χρώμα του (λευκός λίθος). Αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά μη πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου. Ο καθαρός μαγνησίτης περιέχει 47,8%  $MgO$  και 52,2%  $CO_2$ .

Άλλα σημαντικά μη πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου είναι ο δολομίτης ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), ο βρουσίτης [ $Mg(OH)_2$ ] και τα ορυκτά των εβαποριτών, όπως ο καρναλλίτης ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), ο μπισοφίτης ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), ο κιζερίτης ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) και ο μπρουνερίτης, ο οποίος είναι στερεό διάλυμα ανθρακικού μαγνησίου και ανθρακικού σιδήρου, με περιεκτικότητα σε  $FeCO_3$  μεταξύ 5 και 30%. Μεταξύ των πυριτικών ορυκτών τα σπουδαιότερα είναι ο ολιβίνης [ $(MgFe)_2SiO_4$ ], ο τάλκης [ $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ] και ο σερπεντίνης [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ].

Ο μαγνησίτης ανευρίσκεται σε εξαλλοιώσεις σερπεντινών ή περιδοτίτη. Αποτελεί, επίσης, πρωτογενές ορυκτό ιζηματογενών και εκρηξιγενών πετρωμάτων ενώ πιο σπάνια απαντάται σε εβαπορίτες ή σε υδροθερμικές φλέβες και σε καρμωνατίτες. Ο μαγνησίτης συναντάται σε δυο μορφές με διαφορετική υφή: ως μικροκρυσταλλικός ή ως κρυσταλλικός. Αν και τα κοιτάσματα του κρυσταλλικού μαγνησίτη αντιπροσωπεύουν περισσότερο από 90% των παγκόσμιων αποθεμάτων, αυτά του μικροκρυσταλλικού προτιμώνται εξ αιτίας της ανώτερης ποιότητας (Pohl 1990).

Ο μικροκρυσταλλικός μαγνησίτης (ή λευκόλιθος) πολλές φορές αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως κρυπτοκρυσταλλικός ή άμορφος (Nasedkin et al. 2001), όμως ο όρος αυτός δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, γιατί οι κόκκοι του μαγνησίτη παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα αλλά έχουν πολύ μικρό μέγεθος (μεταξύ 1 και 5 μm). Οι μικροί κόκκοι του μαγνησίτη συσσωματώνονται και δίνουν ένα συμπαγές πέτρωμα με κογχώδη θραυσμό, το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$ , που φθάνει μέχρι 87 - 90% , ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσιάζει σημαντική πορώδη δομή, με μέγεθος πόρων 20 έως 80 μm, γεγονός που του προσδίδει μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ενεργότητα από τον κρυσταλλικό.

Ο μικροκρυσταλλικός μαγνησίτης εμφανίζεται συνήθως σε φλέβες μέσα σε υπερβασικά πετρώματα. Σχηματίζεται κυρίως από την εξαλλοίωση υπερβασικών πετρωμάτων των οφιολιθικών συμπλεγμάτων, όπως σερπεντινίτης ή περιδοτίτης, με την επίδραση υδάτων πλούσιων σε διοξείδιο του άνθρακα. Λόγω του τρόπου που σχηματίζεται, τα στεία ορυκτά αποτελούνται κυρίως από σερπεντίνη, διάφορες μορφές του  $SiO_2$  (χαλαζία, οπάλιος, χαλκηδόνιος), ασβεστίτη και δολομίτη ενώ σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται οξειδία του σιδήρου και του αλουμινίου, τάλκης  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , χλωρίτης  $[(Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li, Mg, Mn, Ni)_{5-6}(Al, Fe^{3+}, Si)_4O_{10}(OH)_8]$ , κλπ. Επίσης, ο μικροκρυσταλλικός μαγνησίτης μπορεί να είναι προϊόν ιζηματογένεσης σε λιμνοθάλασσες ή πικρές λίμνες (υψηλό ποσοστό εν διαύσει Mg) brines, με μορφή στρωμάτων που διακόπτονται από στρώματα ασβεστολίθου, δολομίτη, αργίλων ή κλαστικού υλικού (Davis 1957).

Αντίθετα, ο κρυσταλλικός μαγνησίτης αποτελείται από αδρομερείς κόκκους (sparry), των οποίων το μέγεθος συνήθως κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0,5 και 20 mm ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις έχει αναφερθεί μέγεθος κόκκων ακόμα και 5 με 6 cm (Nasedkin et al. 2001). Αυτή η μορφή συνδέεται με ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθος, δολομίτης), με πιθανή αιτία σχηματισμού την ανακρυστάλλωση και αντικατάσταση των πρωτογενών ανθρακικών φάσεων υπό την δράση υδροθερμικών διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο. Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης συναντάται σε διάφορους χρωματισμούς εξ αιτίας των προσμίξεων που περιέχει. Τα συνηθέστερα στεία του τύπου αυτού είναι: δολομίτης, ασβεστίτης ενώ σε μικρότερα ποσοστά συναντώνται σερπεντίνης, τάλκης, χλωρίτης, χαλαζία, αιματίτης, διοψίδιος ( $CaMgSi_2O_6$ ), τρεμολίτης  $[Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2]$ , κλπ.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του μικροκρυσταλλικού μαγνησίτη έναντι του κρυσταλλικού είναι η υψηλότερη ενεργότητα MgO που επιτυγχάνεται, η ελεγχόμενη μικροδομή, η υψηλότερη μηχανική αντοχή και η υψηλότερη απόδοση εμπλουτισμού σε ό,τι αφορά τις προσμείξεις Ca, Fe, όταν αυτές δεν είναι ενσωματωμένες στην κρυσταλλική δομή του μαγνησίτη. Οι μαγνησίτες της κατηγορίας αυτής είναι λευκοί (εξ αιτίας των χαμηλών ποσοστών προσμίξεων), σκληροί, συμπαγείς και με χαμηλή περιεκτικότητα σε Fe. Αυτές οι ιδιότητες τους καθιστούν ιδανικούς για την παραγωγή πυριμάχων (Κοντόπουλος 1983).

Ο μαγνησίτης κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα σε σχήμα ρομβοέδρων και παρουσιάζει τέλειο ρομβοεδρικό σχισμό (Θεοδωρίκας 2013). Αναφορικά με τις ιδιότητές του, η σκληρότητά του κυμαίνεται μεταξύ 3,5 και 4,5 ενώ το ειδικό βάρος μεταξύ 2,8 και 3,2. Οι δύο τύποι μαγνησίτη παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις παραπάνω ιδιότητες αλλά και ως προς την καθαρότητα. Ο μικροκρυσταλλικός ασβεστίτης (λευκόλιθος) είναι πιο καθαρός, έχει ειδικό βάρος μεταξύ 2,8 και 3,0 και σκληρότητα μεταξύ 3,5 και 4,5 της κλίμακας Mohs. Αντίθετα, ο κρυσταλλικός σπάνια είναι καθαρός, έχει ειδικό βάρος μεταξύ 3,0 και 3,2 και σκληρότητα 3,5 με 4,0.

### **3.2 Κατανομή κοιτασμάτων και χώρες παραγωγής μαγνησίτη**

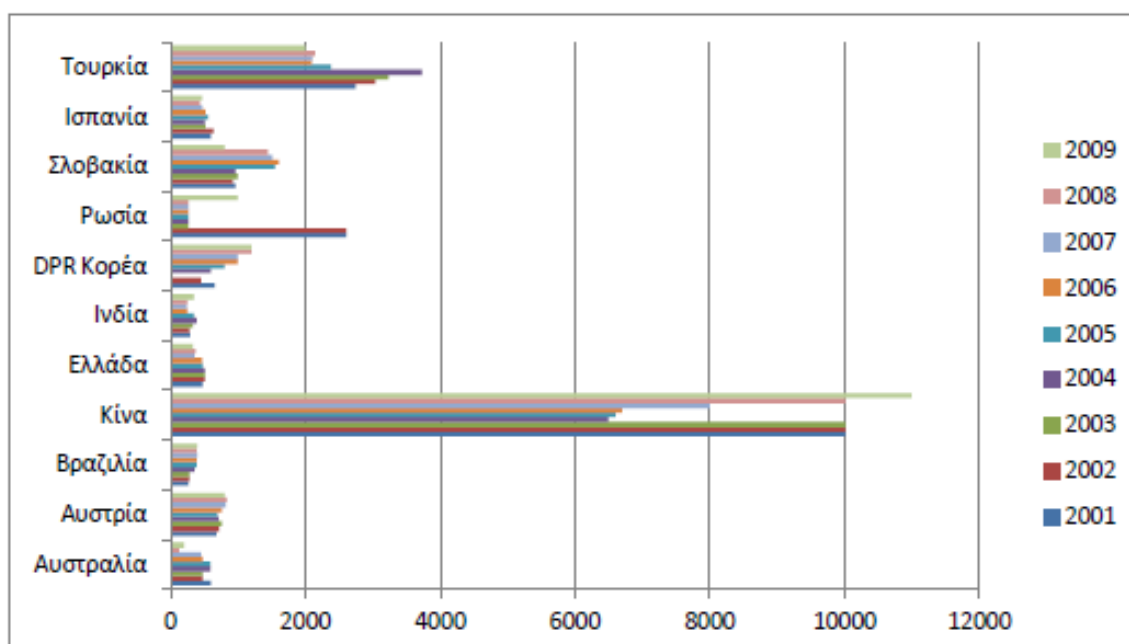
Εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα μαγνησίτη με υψηλή καθαρότητα συναντώνται στον Καναδά (περιοχές: Ontario, British Columbia), Βραζιλία (περιοχές: Brumado, Bahia) και ΗΠΑ (περιοχές: Nevada, California, Washington), ενώ σε πολύ μεγάλες ποσότητες συναντάται στην επαρχία Λιάονινγκ στην Κίνα. Συναντάται, επίσης, στην Τουρκία, Αίγυπτο, Αυστρία, Ισπανία (περιοχή της Καταλονίας), Γερμανία (περιοχή της Σαξονίας) και Αφρική (Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό, Ζάμπια, Νότιος Αφρική). Στην Ελλάδα σημαντικά κοιτάσματα μαγνησίτη υπάρχουν στη Χαλκιδική και Εύβοια.

Τα κοιτάσματα μικροκρυσταλλικού μαγνησίτη απαντώνται σε πολλά μέρη του κόσμου με τα σημαντικότερα να βρίσκονται στην Ελλάδα, Τουρκία, πρώην Γιουγκοσλαβία και Ινδία. Το χαρακτηριστικό γνώρισμά τους είναι ο μικρός σχετικά όγκος αποθεμάτων και η σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε χρήσιμο συστατικό.



Αντίθετα, πάνω από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής φυσικού MgO προέρχεται από κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη. Μεγάλα κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη υπάρχουν στην Αυστρία, Ρωσία, Κίνα, Ισπανία, Βόρεια Κορέα, Βραζιλία, Καναδά, Αυστραλία, Νεπάλ και ΗΠΑ.

Η παραγωγή μαγνησίτη για τις μεγαλύτερες παραγωγούς χώρες παγκοσμίως κατά την περίοδο 2001-2009 φαίνεται στο Σχήμα 1 (USGS 2012, Δημόπουλος 2012) ενώ στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή και τα αποθέματα μαγνησίτη για τα έτη 2016 και 2017 (Bray 2018).



Σχήμα 1: Παραγωγή μαγνησίτη κατά την περίοδο 2001-2009 σε χιλιάδες τόνους (USGS 2012, Δημόπουλος 2012)

Πίνακας 1. Παγκόσμια παραγωγή και αποθέματα μαγνησίτη για τα έτη 2016 και 2017  
(Bray 2018)

Χώρες	Παραγωγή (μετρικοί τόνοι x10 <sup>3</sup> )		Αποθέματα μετρ. τόνοι x10 <sup>3</sup>
	2016	2017	
Αυστραλία	425	450	320.000
Αυστρία	710	730	50.000
Βραζιλία	1.100	1.200	390.000
Ελλάδα	400	400	280.000
ΗΠΑ	Μη διαθέσιμα	Μη διαθέσιμα	35.000
Ινδία	317	300	90.000
Ισπανία	300	310	35.000
Κίνα	18.600	18.000	1.000.000
Βόρεια Κορέα	700	300	1.500.000
Ρωσία	1.300	1.300	2.300.000
Σλοβακία	560	570	120.000
Τουρκία	2.700	2.700	230.000
Άλλες χώρες	770	770	1.400.000
Σύνολο (στρογγυλοποιημένο)	27.900	27.000	7.800.000

Από τον Πίνακα 1 προκύπτει ότι η παραγωγή μαγνησίτη σε παγκόσμιο επίπεδο κατά τα έτη 2016 και 2017 είναι σταθερή παρά την μικρή μείωση κατά 3% περίπου για το 2017. Η Κίνα είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα μαγνησίτη με 67% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής και ακολουθεί η Τουρκία με 10%, η Ρωσία με 4,8% περίπου, η Βραζιλία με 4,4% και η Αυστρία με 2,7%. Αξιοσημείωτη είναι η σημαντική μείωση της παραγωγής μαγνησίτη από την Βόρεια Κορέα από 700.000 το 2016 σε 300.000 μετρικούς τόνους, με αντίστοιχα ποσοστά επί της παγκόσμιας παραγωγής 2,5% το 2016 και 1,1% το 2017. Η Ελλάδα βρίσκεται στην 9<sup>η</sup> θέση με 400.000 μετρικούς τόνους (Bray 2018) και ποσοστό 1,5% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής. Σε αντίθεση με την παραπάνω πηγή, η Έκθεση του Συλλόγου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (ΣΜΕ) για το 2017 ανεβάζει την παραγωγή μαγνησίτη στις 590.000 τόνους (ΣΜΕ 2018α).

### 3.3 Προϊόντα και χρήσεις λευκόλιθου

Τα διάφορα προϊόντα του μαγνησίτη που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές είναι τα παρακάτω (ΣΜΕ 2018β):

- Ωμός μαγνησίτης ή λευκόλιθος (Raw magnesite). Είναι εμπορεύσιμο προϊόν λευκού χρώματος και με χαμηλή περιεκτικότητα σε βλαβερές προσμίξεις (π.χ. σίδηρος, πυρίτιο), το οποίο προκύπτει συνήθως μετά από εμπλουτισμό και σπανίως έπειτα από απ' ευθείας εξόρυξη.
- Καυστική μαγνησία (caustic calcined magnesia). Είναι ενεργή ουσία και παράγεται από τον μαγνησίτη έπειτα από έψηση στους 800-1200°C. Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή το μεγαλύτερο τμήμα του CO<sub>2</sub> απομακρύνεται ενώ παραμένει 2-7% CO<sub>2</sub>, ανάλογα με τη θερμοκρασία έψησης.
- Δίπυρη μαγνησία (MgO) ή πυρίμαχη μαγνησία ή πλήρως καμένος μαγνησίτης (dead-burnt magnesite). Η δίπυρη μαγνησία είναι ανενεργή ουσία και παράγεται με θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1450°C (συνήθως στους 1800°C ή και περισσότερο). Έχει περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> μικρότερη από 0,5 %.
- Πυρίμαχες μάζες. Είναι ξηρή σκόνη δίπυρης μαγνησίας σε ποσοστό 95% μαζί με διάφορες προσμίξεις.

Από πλευράς χαρακτηριστικών, ο μαγνησίτης έχει λευκό χρώμα, είναι χημικά αδρανής, παρουσιάζει απορροφητικότητα και είναι αρκετά μαλακός. Εξ αιτίας των παραπάνω ιδιοτήτων, ο μαγνησίτης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε πολλές βιομηχανίες, όπως :

1. Βιομηχανία κεραμικών και πυρίμαχων υλικών, που είναι και η κύρια πηγή απορρόφησης του (Sadik et al. 2016). Με την προσθήκη πυρίμαχου χρωμίτη (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>57% και Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>30%) παράγονται τα χρωμιο-μαγνησιούχα πυρίμαχα, τα οποία είναι ειδικά πυρίμαχα υλικά με ευρεία χρήση στην επένδυση εσωτερικών επιφανειών φούρνων. Εναλλακτικά, αντί του μαγνησίτη, χρησιμοποιούνται και άλλα μαγνησιούχα ορυκτά, όπως δολομίτης (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), ολιβίνης (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), σερπεντίνης [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], τάλκης

[Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>], δεδομένου ότι το MgO είναι άριστο πυρίμαχο υλικό. Επίσης, αντί του πρωτογενούς μαγνησίτη, ως πρώτη ύλη για τα κεραμικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί απόρριμμα μαγνησίτη από κατεργασία πύρωσης (Askin et al. 2017).

2. Βιομηχανία παραγωγής καυστικής και δίπτυρης μαγνησίας.
3. Βιομηχανία χάλυβα.
4. Παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου, το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ελαφρών κραμάτων για την κατασκευή ατράκτων αεροσκαφών, εξαρτημάτων μηχανών αεροπρόωσης, πυραύλων και βλημάτων, καθώς επίσης φωτογραφικών μηχανών και οπτικών οργάνων. Το μαγνήσιο χρησιμοποιείται επίσης για παραγωγή πυροτεχνημάτων και φωτοβολίδων, εξ αιτίας του έντονου λευκού φωτός που παράγεται κατά την καύση του μαγνησίου.
5. Τσιμεντοβιομηχανία.
6. Βιομηχανία παραγωγής θειϊκού οξέος και ζάχαρης.
7. Βιομηχανία παρασκευής λιπασμάτων και ζωοτροφών.
8. Φαρμακοβιομηχανία.
9. Παρασκευής ελαστικών.
10. Βιομηχανία παραγωγής μεταλλικού μαγνησίου και διαφόρων κραμάτων, όπως: α) ηλεκτρονικά μέταλλα, τα οποία αποτελούνται από 90% Mg και 10% από Al, Zn, Mn και άλλα στοιχεία, β) μαγνάλιο (10-30% Al , 90-70% Mg), γ) ντουραλουμίνιο (0.5-2% Mg και το υπόλοιπο ποσοστό Al και λίγο Si).
11. Προστασία του περιβάλλοντος για συγκράτηση ή εξουδετέρωση των ρύπων.

Από την πύρωση του μαγνησίτη σε υψηλή θερμοκρασία παράγεται η μαγνησία (MgO), είτε ως καυστική είτε ως δίπτυρη, με κάθε μορφή να έχει διαφορετικές ιδιότητες και χρήσεις. Η καυστική μαγνησία είναι λεπτόκοκκη και χρησιμοποιείται στην:

1. Βιομηχανία δομικών υλικών για την κατασκευή τσιμέντων Sorel (οξυχλωριούχο μαγνήσιο). Επίσης, αναμειγμένη με  $MgCl_2$  δίνει ειδικά υλικά στίλβωσης δαπέδων.
2. Βιομηχανία πυρίμαχων υλικών.
3. Χημική βιομηχανία, ως χημικός επιταχυντής ή ως επιβραδυντής καύσεως (flame retardant) σε καλώδια και ηλεκτρικές συσκευές.
4. Βιομηχανία παραγωγής ζωοτροφών και λιπασμάτων και για την βελτίωση εδαφών.
5. Χαρτοποιία και στην βιομηχανία κατασκευής ελαστικών και πλαστικών.
6. Βιομηχανία ηλεκτρονικών συσκευών.
7. Αυτοκινητοβιομηχανία.
8. Φαρμακοβιομηχανία και βιομηχανία καλλυντικών.
9. Περιβαλλοντική τεχνολογία, όπως στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, διαχείριση – αδρανοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων και όξινων απορροών, σταθεροποίηση στερεών αποβλήτων αντιμετώπιση ρυπασμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα, προσρόφιση αερίων ρύπων (Delgado et al. 1996), κλπ.
10. Σωληνουργία.

Η δίπυρη μαγνησία είναι ανενεργή ουσία και θεωρείται υψηλού βαθμού πυρίμαχο. Για την παρασκευή της, εκτός από τον μαγνησίτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και δολομίτης. Η υψηλού βαθμού καθαρότητας μαγνησία περιέχει  $MgO > 96\%$  και έχει πυκνότητα μεγαλύτερη από  $3,2 \text{ g/cm}^3$ . Χρησιμοποιείται στην:

1. Κατασκευή πυρότουβλων.
2. Βιομηχανία χημικών προϊόντων.
3. Βιομηχανία δομικών υλικών και παραγωγής μαγνησιακών φωσφορικών τσιμέντων.

4. Βιομηχανία ηλεκτρικών συσκευών ως μονωτικό υλικό σωληνωτών αντιστάσεων και καλωδίων.
5. Βιομηχανία δερμάτων.
6. Για ηλεκτροσυγκολλήσεις.

### **3.4 Κοιτάσματα και προϊόντα λευκόλιθου στην Ελλάδα: Χαρακτηριστικά και συγκρίσεις**

Ο λευκόλιθος ή μαγνησίτης αποτελεί μια από τις κυριότερες ορυκτές πρώτες ύλες της Ελλάδας, με το μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων του να εξάγεται στο εξωτερικό εδώ και πάρα πολλά χρόνια. Η παραγωγή του λευκόλιθου ήταν πάντοτε σε υψηλά επίπεδα και συνεχίζει να είναι μέχρι σήμερα, με τον εντονότερο ρυθμό να παρουσιάζεται τις δεκαετίες του '70 και του '80.

Από την εκμετάλλευσή του παράγονται εμπορεύσιμα προϊόντα (ωμός λευκόλιθος, καυστική και δίπυρη μαγνησία, πυρίμαχες μάζες), τα οποία είναι περιζήτητα στη διεθνή αγορά εξ αιτίας της εξαιρετικής τους ποιότητας. Γι αυτό η Ελλάδα κατέχει σημαντική θέση σε παγκόσμια κλίμακα μεταξύ των χωρών που παράγουν λευκόλιθο. Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα από πλευράς αποθεμάτων συναντώνται στην Εύβοια και στη Χαλκιδική ενώ αξιόλογο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζει το κοίτασμα μαγνησίτη στη Μυτιλήνη. Μικρότερης σημασίας είναι τα κοιτάσματα ή εμφανίσεις της Ερμιονίδας, της Κοζάνης, των Γρεβενών και της Νιγρίτας Σερρών με βάση τα υπάρχοντα κοιτασματολογικά στοιχεία (Σπηλιάδης και Φραγκίσκος, 1979).

Το χαρακτηριστικό του ελληνικού μαγνησίτη είναι η μικροκρυσταλλικότητά του, με μέγεθος κρυστάλλων ανθρακικού μαγνησίου της τάξης του 1 μm περίπου (Κοντόπουλος 1983). Εμφανίζεται σε τρεις κοιτασματολογικές μορφές: α) ως φλέβες με πάχος από 0,50 έως 4 μέτρα, β) ως πλέγμα διασταυρωμένων φλεβών (stock-werk) με πάχος φλεβών από 20 εκατοστά μέχρι 0,50 μέτρο και γ) ως φακοειδείς όγκοι ή σωροί ακανόνιστου σχήματος με πάχος από 5 μέχρι 60 μέτρα. Συνήθως σε κάθε κοίτασμα επικρατεί η μια μορφή έναντι των άλλων αλλά μερικές φορές συνυπάρχουν και οι τρεις παραπάνω μορφές και μάλιστα παρατηρείται μετάβαση από την μια στην άλλη.

Οι κύριες προσμίξεις του είναι δολομίτης, ασβεστίτης, σερπεντίνης και χαλαζίας, πλην όμως οι σχετικά μικρές διαφορές στις φυσικές ιδιότητες μεταξύ μεταλλεύματος και στείρου έχουν ως αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικές δυσκολίες στον εμπλουτισμό του.

Η χημική σύσταση του ωμού μαγνησίτη, ως έχει ή έπειτα από εμπλουτισμό, καθορίζει την καταλληλότητά του για τις διάφορες χρήσεις και την ποιότητα των διαφόρων προϊόντων έπειτα από έψηση. Πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν διακριτά όρια για τον σαφή καθορισμό των διαφόρων ποιοτήτων, γιατί αυτή δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα σε MgO αλλά και από την περιεκτικότητα στις διάφορες προσμίξεις. Ενδεικτική κατάταξη του μαγνησίτη σε διάφορες ποιότητες σύμφωνα με το Bureau of Indian Standards δίνεται στον Πίνακα 2 (Indian Bureau of Mines 2015).

Αξίζει να αναφερθεί ότι η παρουσία επιβλαβών προσμίξεων (CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) σε σημαντικό ποσοστό στον μαγνησίτη συνήθως κάνει δύσκολη την κατεργασία του και επιδρά δυσμενώς στην πυριμαχικότητά του. Ο μαγνησίτης που προορίζεται για παραγωγή δίπυρης μαγνησίας, που αποτελεί την κύρια πηγή κατανάλωσής του για την παραγωγή πυρίμαχων, θεωρείται εμπορεύσιμος, αν έχει περιεκτικότητα σε MgO μεγαλύτερη από 40% (Minerals and Refractories 2018), που αντιστοιχεί σε περιεκτικότητα 84,0% MgCO<sub>3</sub>. Διεθνώς, οι προδιαγραφές του εμπορεύσιμου μαγνησίτη για πυρίμαχα κυμαίνονται μεταξύ: MgO 40-47% (MgCO<sub>3</sub> 84,0-99,0 αντίστοιχα), CaO 0-3,5%, SiO<sub>2</sub> 0-7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-3%. Για λόγους σύγκρισης, παρατίθενται τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του εμπορεύσιμου ελληνικού ωμού μαγνησίτη που είναι: MgO 45-47% (MgCO<sub>3</sub> 94,0-99,0 αντίστοιχα), CaO 0,8-2%, SiO<sub>2</sub> 0,4-2%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,1% (Θεοδωράτος 1977, ΤΕΡΝΑ Λευκόλιθοι Α.Ε. 2018, Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Ν.Β.Ε.Ε. 2018).

Πίνακας 2. Ποιότητες μαγνησίτη για παραγωγή πυρίμαχων

Συστατικό	Περιεκτικότητα %				
	Ποιότητα 1	Ποιότητα 2	Ποιότητα 3	Ποιότητα 4	Ποιότητα 5
MgO min	45,00	43,00	42,50	45,00	43,00
CaO max	0,75	0,75	0,75	2,00	2,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> max	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> max	0,50	0,50	0,50	2,50	2,00
SiO <sub>2</sub> max	2,00	3,00	4,00	1,00	2,00
Μέγεθος	25-75 mm	25-75 mm	25-75 mm	50-100 mm	50-100 mm

Η ποιότητα της δίπυρης μαγνησίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητα και κατανομή των επιβλαβών συστατικών (CaO, SiO<sub>2</sub>, οξειδία του σιδήρου και του αργιλίου). Όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σ' αυτά τα συστατικά τόσο καλύτερες είναι οι πυρίμαχες ιδιότητες και φυσικά και η αξία της δίπυρης. Εκτός από την περιεκτικότητα των βλαβερών συστατικών, η ποιότητα της δίπυρης μαγνησίας επηρεάζεται σημαντικά από την σχέση CaO/SiO<sub>2</sub>. Όταν η περιεκτικότητα του μαγνησίτη είναι μεγάλη, η αντίστοιχη σε CaO και SiO<sub>2</sub> είναι μικρή, η σχέση CaO/SiO<sub>2</sub> είναι περίπου 2:1 (Σπηλιάδης και Φραγκίσκος 1979) ενώ τα πυρίμαχα εμφανίζουν τις καλύτερες πυρίμαχες ιδιότητες. Στην περίπτωση των διασταυρούμενων φλεβών, η σχέση CaO/SiO<sub>2</sub> παίρνει τιμές 1:2 συνήθως, λόγω δευτερογενούς πυριτώσης, ενώ η περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> και CaO είναι αυξημένη. Όπως προκύπτει από την χημική σύσταση των ελληνικών λευκολίθων, τα πρωτογενή κοιτάσματα περιέχουν μικρά ποσοστά CaO, SiO<sub>2</sub>, και ακόμα μικρότερα οξειδίων του σιδήρου. Γι' αυτό το λόγο τόσο η ποιότητα του άκαυστου μαγνησίτη όσο και των προϊόντων του, έπειτα από πύρωση, θεωρείται εξαιρετική.

Αναφορικά με την εγχώρια παραγωγή λευκόλιθου και των προϊόντων του για την περίοδο μεταξύ 2011 και 2017, τα στοιχεία παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 (ΣΜΕ 2018α). Παρά τις επί μέρους διακυμάνσεις, από τον Πίνακα 3 φαίνεται ότι, με εξαίρεση την δίπυρη μαγνησία, τα υπόλοιπα προϊόντα παρουσιάζουν γενικά αυξητική τάση που είναι σημαντική για τον λευκόλιθο και την καυστική μαγνησία, 55% και 64% αντίστοιχα. Η παραγωγή για τις πυρίμαχες μάζες παρουσιάζει μικρή αύξηση



3,5% ενώ η παραγωγή δίπτυρης μαγνησίας παρουσιάζει σημαντική μείωση (περίπου 43,5%).

Η μεταλλευτική δραστηριότητα στον τομέα του μαγνησίτη πραγματοποιείται κυρίως από την εταιρία Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε., η οποία διαθέτει κοιτάσματα λευκολίθου και εγκαταστάσεις επεξεργασίας κυρίως στην περιοχή της Χαλκιδικής. Είναι αμιγώς εξαγωγική (περίπου 90% των προϊόντων εξάγονται) και επιτυγχάνει να διατηρείται ως η μεγαλύτερη εξαγωγική επιχείρηση προϊόντων λευκολίθου εντός της ΕΕ παρά τον σημαντικό διεθνή ανταγωνισμό. Η δίπτυρη μαγνησία που παράγεται έχει χημική σύσταση η οποία κυμαίνεται μεταξύ: MgO 88-96%, CaO 1,5-2,5%, SiO<sub>2</sub> 1,5-8%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,15-0,3%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,15-0,3%, απώλειες πύρωσης μικρότερες από 0,2% ενώ η καυστική: MgO 75-98%, CaO 1,0-4,0%, SiO<sub>2</sub> 0,4-13%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <0,05-0,50%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,10-0,4%, απώλειες πύρωσης 1,0-5,0% (Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε. 2018).

Πίνακας 3. Στοιχεία εγχώριας παραγωγής λευκόλιθου και των προϊόντων του κατά την περίοδο 2011-17

Προϊόν	Παραγωγή (σε χιλιάδες τόνους)						
	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Μαγνησίτης	380,33	360,08	314,77	360	384	460	590
Καυστική Μαγνησία	58,08	54,5	61,12	70,6	86,8	89,78	95,4
Δίπτυρη Μαγνησία	38,84	22,8	30,5	26	20,22	20,7	21,9
Πυρίμαχες Μάζες	45,63	44,8	42,3	40,44	34,18	42	47,3

Επίσης, από το 2013 έχει επαναδραστηριοποιηθεί η εξορυκτική δραστηριότητα στο Μαντούδι Ευβοίας από την εταιρία ΤΕΡΝΑ Λευκόλιθοι Α.Ε., η οποία εξαγόρασε την παλαιά εταιρία ΒΙΟΜΑΓΝ στην περιοχή της Β. Ευβοίας. Η εταιρία ήδη εφαρμόζει πρόγραμμα εκμετάλλευσης των γνωστών κοιτασμάτων λευκολίθου του Γερορρέματος και του Κακάβου, με σκοπό την περαιτέρω αξιοποίησή τους για παραγωγή μαγνησίας στις εγκαταστάσεις των Φούρνων Μαντουδίου, έπειτα από

σχετικό εκσυγχρονισμό. Οι διάφορες ποιότητες δίπυρης μαγνησίας που παράγονται έχουν περιεκτικότητα σε MgO μεταξύ 83 και 97% (TEPNA Λευκόλιθοι Α.Ε. 2018).

Για σύγκριση με τα αντίστοιχα ελληνικά προϊόντα, στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η χημική ανάλυση διαφόρων ποιοτήτων δίπυρης και καυστικής μαγνησίας που παράγονται στην Ινδία και Τουρκία αντίστοιχα (Tamil Nadu Government of India 2018, KUMAS Magnesite S.A. 2018).

Πίνακας 4. Χημική ανάλυση διαφόρων ποιοτήτων (συγκεντρωτική) δίπυρης και καυστικής μαγνησίας από Ινδία και Τουρκία

Συστατικό %	Δίπυρη Μαγνησία		Καυστική μαγνησία	
	Ινδία	Τουρκία	Ινδία	Τουρκία
MgO (min)	73-92	77-96,80	87	70-97
SiO <sub>2</sub> (max)	4,5-19	0,80-6	8,50	0,90-14
CaO (max)	1,50-1,75	1,25-17	1,50	1,80-4,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (max)	1,00-1,50	0,25-4,40	0,20-0,60	0,30-3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (max)	0,50-0,75	0,10-0,30	0,25-0,40	-
L.O.I. (max)	0,50	0,10	2,50	4-14

L.O.I.: Απώλειες πύρωσης

### 3.5 Χαρακτηριστικά της περιοχής προέλευσης του δείγματος

#### 3.5.1 Γεωλογία - Τεκτονική

Τα δείγματα του μαγνησίτη που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα ερευνητική εργασία προέρχονται από τη θέση Γερόρεμα στο Μαντούδι της Β. Εύβοιας. Τόσο η περιοχή αυτή όσο και οι περιοχές της Χαλκιδικής και της Λέσβου έχουν έντονο ανάγλυφο με μεγάλα κανονικά τεκτονικά ρήγματα εξ αιτίας των έντονων εφελκυστικών τάσεων που επικρατούσαν στην αιγαιακή και περαιαιακή περιοχή πριν από 13 εκατομμύρια χρόνια (Gartzos 2004, Le Pichon and Angelier 1979). Εκτός από τα ρήγματα, η τεκτονική παραμόρφωση της περιοχής είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση θερμών πηγών που σχετίζονται με την ηφαιστειότητα που επικρατούσε στην περιοχή κατά το Πλειστόκαινο (Fytikas et al. 1976). Η έντονη ρηγμάτωση της περιοχής και η υδροθερμική δραστηριότητα οδήγησαν στην δημιουργία των

κοιτασμάτων μαγνησίτη, τα οποία συνδέονται με εξαλλοιώσεις υπερβασικών πετρωμάτων.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί της βόρειας Εύβοιας ανήκουν στην Πελαγονική γεωτεκτονική ζώνη. Με εξαίρεση το Παλαιοζωϊκό κρυσταλλικό υπόβαθρο, η κεντρική και βόρεια Εύβοια αποτελείται από μη μεταμορφωμένους σχηματισμούς, οι οποίοι έχουν την εξής στρωματογραφική ακολουθία από την βάση προς την κορυφή (Mountrakis et al. 1983, Katsikatsos et al. 1986, Σερέλης κ.ά. 2004):

- α) Παλαιοζωϊκό κρυσταλλικό υπόβαθρο, που αποτελείται κυρίως από γνεύσιους.
- β) Νεοπαλαιοζωϊκοί σχηματισμοί, κυρίως από ψαμμίτες και φυλλίτες.
- γ) Κάτω- έως Μέσο-Τριαδικοί σχηματισμοί, από κλαστικά και βασικά εκρηξιγενή πετρώματα.
- δ) Μέσο Τριαδικοί - Άνω Ιουρασικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες.
- ε) Προανωκρητιδικό τεκτονικό κάλυμμα (Ηωελληνικό), το οποίο περιλαμβάνει μία κατώτερη ενότητα από ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς και μία ανώτερη ενότητα, επωθημένη στην κατώτερη, από οφιολιθικούς σχηματισμούς.
- στ) Μέσο- έως Άνω-Κρητιδικοί επικλυσιογενείς σχηματισμοί, από ασβεστολίθους και ιζήματα φλύσχη.

Τα υπερβασικά πετρώματα της Β. Εύβοιας είναι μέλη της δυτικής οφιολιθικής ζώνης του Ελλαδικού χώρου (Ωκεανός Αξιού). Οι οφιολιθικές αυτές μάζες αποτελούνται κυρίως από σερπεντινωμένους περιδοτίτες, στους οποίους εγκλείονται κοιτάσματα λευκολίθου (Εύβοια, Αργολίδα, Λουτράκι) και μερικές φορές κοιτάσματα χρωμίτη (Όθρυς). Η έκταση που καλύπτεται από τον σερπεντινωμένο περιδοτίτη στη ζώνη αυτή της κεντρικής Εύβοιας είναι περίπου 150 τετραγωνικά χιλιόμετρα.

Γενικά, τα κοιτάσματα μαγνησίτη της Β. Εύβοιας τοποθετούνται στην τομή της δυτικής οφιολιθικής ζώνης με τη ζώνη του ενεργού ηφαιστειακού τόξου της Ελλάδος, Πλειοκαινικής - Ολοκαινικής ηλικίας μέσα σε σερπεντινωμένους περιδοτίτες, με τη μορφή φακών, φλεβών ή διασταυρουμένων φλεβιδίων (stock-werks). Τα κοιτάσματα

μαγνησίτη εκτείνονται σε μια ζώνη μήκους 18 χιλιομέτρων και πάχους 200-250 μέτρων.

Κοιτάσματα μαγνησίτη έχουν σχηματιστεί επίσης στους οφιολίθους της ανατολικής οφιολιθικής ζώνης στη χερσόνησο της Χαλκιδικής. Οι οφιολίθοι και αυτής της οφιολιθικής ζώνης είναι σερπεντιωμένοι δουνίτες και χαρτσβουργίτες που έχουν ενσωματωθεί στην Περιοδοπική ζώνη στα όρια της με τη Σέρβο-μακεδονική (Λαμπροπούλου 2003).

### **3.5.2 Γένεση κοιτασμάτων μαγνησίτη Β. Εύβοιας**

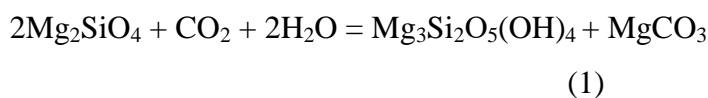
Αναφορικά με την γένεση των κοιτασμάτων μαγνησίτη στη Β. Εύβοια έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες, από τις οποίες η επικρατέστερη είναι αυτή της εξαλλοίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων από υδροθερμικά διαλύματα, δηλαδή η γένεση οφείλεται στην απελευθέρωση μαγνησίου από σερπεντινίτη με ανοδικά υδροθερμικά διαλύματα πλούσια σε CO<sub>2</sub>.

Μετά το σχηματισμό του οφιολιθικού συμπλέγματος κατά το Ανώτερο Ιουασικό-Κατώτερο Κρητιδικό, η περιοχή υπέστη την επίδραση των Πυρηναίων πτυχώσεων κατά το Ηώκαινο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ρηγμάτων, διαρρήξεων και διακλάσεων, που διευκόλυναν την κυκλοφορία των υδροθερμικών διαλυμάτων από ηφαιστειακή δραστηριότητα, τα οποία εμπλουτίστηκαν σε διοξείδιο του άνθρακα κατά την μετακίνησή τους μέσα από ανθρακικά πετρώματα.

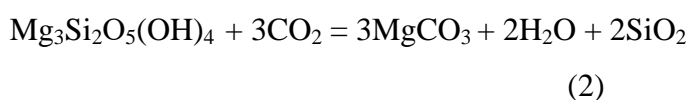
Οι παρατηρήσεις που ενισχύουν την από το βάθος προέλευση των οξυανθρακούχων αυτών διαλυμάτων, αποκλείοντας ταυτόχρονα το ενδεχόμενο σχηματισμού κοιτασμάτων μαγνησίτη από επιφανειακά ύδατα έπειτα από αποσάθρωση των αρχικών πετρωμάτων, είναι οι εξής: α) το βάθος των κοιτασμάτων μαγνησίτη στον Κάκαβο, που είναι πάνω από 130 μέτρα, και β) η απουσία ιχνών εξαλλοίωσης του πλευρικού σερπεντίνης των κοιτασμάτων στα βαθύτερα σημεία, που παραμένει μη εξαλλοιωμένος (Χαΐνης 1983).

Τα πλούσια σε CO<sub>2</sub> υδροθερμικά διαλύματα κυκλοφόρησαν δια μέσου των γραμμών των ρηγμάτων και των ρωγμών, αντέδρασαν με τα συστατικά του αρχικού

υπερβασικού πετρώματος που είναι πλούσια σε μαγνήσιο, όπως ο φορστερίτης (μαγνησιούχος ολιβίνης,  $Mg_2SiO_4$ ), με αποτέλεσμα την εξαλλοίωσή τους και τον σχηματισμό σερπεντίνη [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ] και μαγνησίτη σύμφωνα με την αντίδραση



Πιθανολογείται ότι ακολούθησε εξαλλοίωση του σερπεντίνη από το  $CO_2$  των υδροθερμικών διαλυμάτων που είχε ως αποτέλεσμα την ολοκλήρωση του σχηματισμού των κοιτασμάτων μαγνησίτη σε αυτήν την περιοχή μέσω της σχεδόν ολικής αντικατάστασης του σερπεντίνη, σύμφωνα με την αντίδραση (Χαΐνης 1983)



Η άποψη αυτή στηρίζεται στα εξής γεγονότα (Χαΐνης 1983): α) ο μαγνησίτης βρίσκεται σαφώς μέσα στον σερπεντίνη ενώ, αν είχε σχηματιστεί μόνο σύμφωνα με την πρώτη αντίδραση, θα αναμενόταν να ήταν διασκορπισμένος μέσα σε αυτόν, β) ο σερπεντίνης εμφανίζεται μέσα στον καθαρό μαγνησίτη υπό μορφή πυρήνων και γ) ο σερπεντίνης διαπερνιέται από λεπτά φλεβίδια με συνεχώς μειούμενο πάχος.

Ο σχηματισμός των φλεβιδίων του μαγνησίτη έγινε με την πλήρωση των ρωγμών, που προϋπήρχαν στον περιδοτίτη στα όρια κυρίως των ρηγμάτων. Τα υδροθερμικά διαλύματα βρισκότουσαν αρχικά σε συνθήκες υψηλής πίεσης, με αποτέλεσμα την διεύρυνση των ρωγμών που διέσχιζαν το πέτρωμα και την απόθεση του μαγνησίτη στις ρωγμές (φλεβικού τύπου μαγνησίτης). Με την άνοδο των διαλυμάτων, η πίεση ελαττωνόταν, με αποτέλεσμα η δράση των διαλυμάτων να εξασθενεί συνεχώς και, συνεπώς, να δημιουργούνται φλεβίδια με διαρκώς μειούμενο πάχος αλλά με μεγαλύτερο πλήθος. Στο τελικό στάδιο, τα διαλύματα αποσυμπιέστηκαν και δημιούργησαν το πλέγμα των φλεβών. Η καθίζηση του λεπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες χαμηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Γι' αυτόν τον λόγο η μεταλλοφορία στα γνωστά κοιτάσματα έχει σχηματιστεί σε σχετικά μικρό βάθος (μικρότερο από 200 μέτρα) και η πλειονότητα των φλεβών βρίσκεται σε μια ζώνη, η οποία χονδρικά είναι παράλληλη στην επιφάνεια, γεγονός που υποδεικνύει ότι η απόθεση του μαγνησίτη έγινε σε μια γενικευμένη ζώνη κατά την διάρκεια του σχηματισμού των κοιτασμάτων (Paraskevoopoulos 1977, Gartzos 1990,

Λαμπροπούλου 2003). Μετά τον σχηματισμό των κοιτασμάτων μαγνησίτη, δεν συνέβησαν περαιτέρω ρηγματώσεις της περιοχής, διότι, εάν συνέβαιναν, θα έπρεπε να παρατηρηθούν ρήγματα και μέσα στα φλεβοειδή κοιτάσματα μαγνησίτη (Χαΐνης 1983).

Ειδικά για τα φλεβικού τύπου κοιτάσματα (συμπαγείς φλέβες ή διασταυρούμενες) της Β. Εύβοιας, έχει διατυπωθεί η άποψη ότι αυτά σχηματίστηκαν από ανάμιξη κατερχόμενου μετεωρικού νερού πλούσιου σε δισανθρακικό μαγνήσιο ( $\text{MgHCO}_3^{1-}$ ) με ανερχόμενα υδροθερμικά διαλύματα πλούσια σε  $\text{CO}_2$  σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $60^\circ \text{C}$  (Gartzos 1990 and 2004). Σύμφωνα με αυτή την θεωρία, το δισανθρακικό μαγνήσιο των μετεωρικών νερών είναι προϊόν αποσάθρωσης των περιδοτιτών και του σερπεντινίτη ενώ το  $\text{CO}_2$  των υδροθερμικών διαλυμάτων είναι προϊόν μεταμορφικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερα βάθη από αυτά της απόθεσης του μαγνησίτη.

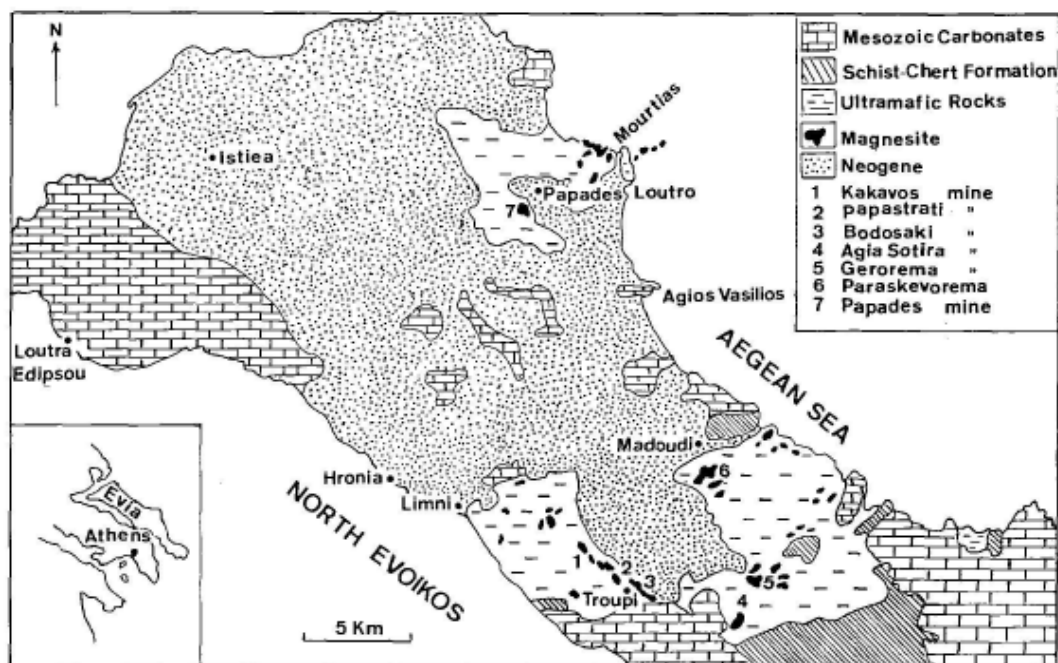
Επίσης, σύμφωνα με μια άλλη θεωρία, η γένεση του μαγνησίτη οφείλεται στην αντίδραση της σερπεντινικής μάζας με τα μετεωρικά νερά που περιέχουν διαλελυμένο  $\text{CO}_2$  από την ατμόσφαιρα, τον επακόλουθο εμπλουτισμό τους σε μαγνήσιο και πυρίτιο, και, τέλος, στην καθίζηση του μαγνησίτη κάτω από κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες (Gartzos 1986, Λαμπροπούλου 2003).

### **3.5.3 Πετρογραφία - Κοιτασματολογία**

Σύμφωνα με τα μοντέλα κοιτασμάτων μαγνησίτη, τα κοιτάσματα της Β. Εύβοιας ανήκουν στον τύπο Kraubath, από την περιοχή της Αυστρίας που πρωτομελετήθηκαν, ενώ το μοντέλο γένεσής τους περιγράφεται λεπτομερώς από τον Pohl (1990).

Τα κοιτάσματα μικροκρυσταλλικού μαγνησίτη (λευκόλιθος) στην ευρύτερη περιοχή της Β. Εύβοιας είναι συγκεντρωμένα σε δυο περιοχές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 (Σερέλης κ.ά. 2004). Η πρώτη περιοχή βρίσκεται μεταξύ των τοποθεσιών Λίμνη, Τρούπι, Πύλιο και Μαντούδι ενώ η δεύτερη οριοθετείται από τις τοποθεσίες Κερασιά, Βασιλικά, Λουτρό και Μουρτιάς. Τα κοιτάσματα της πρώτης περιοχής είναι μεγάλα σε όγκο αποθεμάτων και έχουν υποστεί έντονη εκμετάλλευση στο παρελθόν, κάποια από αυτά εξακολουθούν να υφίστανται ακόμα και σήμερα. Η δεύτερη περιοχή

περιλαμβάνει μικρότερες συγκεντρώσεις, οι οποίες δεν μπορούν να υποστηρίξουν μεταλλευτική δραστηριότητα, με εξαίρεση το μοναδικό ορυχείο στη θέση Παπάδες που υπέστη εκμετάλλευση στο παρελθόν (Gartzos 1986).



Σχήμα 2. Κατανομή κοιτασμάτων μαγνησίτη στην Β. Εύβοια (Σερέλης κ.ά. 2004)

Ο μαγνησίτης στην Β. Εύβοια είναι μικροκρυσταλλικός με μέγεθος κρυστάλλων 1 έως 5  $\mu\text{m}$ , με χιονόλευκο χρώμα, κογχώδη θραυσμό και μοιάζει με μη εφραλωμένη πορσελάνη. Με βάση τον τύπο ορυκτογένεσης, οι συγκεντρώσεις του μαγνησίτη στα κοιτάσματα της Β. Εύβοιας εμφανίζονται με τις εξής μορφές (Gartzos 1990):

1. Συσσωματώματα κονδύλων, όταν ο μαγνησίτης εμφανίζεται ως προϊόν αντικατάστασης του μητρικού πετρώματος σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2). Τα συσσωματώματα των κονδύλων, που έχουν μέγεθος μεταξύ 1 mm και 10 cm, πολύ συχνά δίνουν σχηματισμούς μαγνησίτη με σχήμα ανώμαλο έως κατά προσέγγιση σφαιρικό και μέγεθος που ποικίλει από λίγα εκατοστά έως μερικά μέτρα.
2. Φλέβες (συμπαγείς, διασταυρούμενες), όταν ο μαγνησίτης εμφανίζεται ως υλικό πλήρωσης ρωγμών. Οι φλέβες στα ανώτερα τμήματα των κοιτασμάτων είναι μικρού πάχους και σχηματίζουν δίκτυο (κοιτάσματα διασταυρούμενων

φλεβών, stock-werk). Φλέβες με μέτριο (5 έως 25 cm) και μεγαλύτερο πάχος (25 έως 100 cm) συναντώνται σε βαθύτερα στρώματα.

3. Φακοειδή σώματα, με πάχος 1-4 μέτρα και μήκος 5-12 μέτρα, που σχηματίστηκαν έπειτα από συνένωση των κονδύλων. Συναντώνται στα βαθύτερα στρώματα των κοιτασμάτων.

Τα μητρικά πετρώματα των κοιτασμάτων μαγνησίτη στη Β. Εύβοια είναι οι περιδοτίτες (χαρτσβουργίτες και δουνίτες). Η ορυκτολογική και χημική σύσταση των υπερβασικών πετρωμάτων καθορίστηκε από το στάδιο της εξαλλοίωσης που τα επηρέασε, καθένα από τα οποία έχει τα εξής χαρακτηριστικά (Σερέλης κ.ά. 2004):

A. Το πρώτο στάδιο, το οποίο έλαβε χώρα πριν από τη γένεση του μαγνησίτη, περιλαμβάνει μια μεγάλης κλίμακας σερπεντινίωση των υπερβασικών πετρωμάτων που άφησε όμως ορισμένες μάζες των πετρωμάτων ανεπηρέαστες.

B. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει εξαλλοιώσεις των υπερβασικών πετρωμάτων που πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονα με την περίοδο της γένεσης των κοιτασμάτων μαγνησίτη (συγγενετική εξαλλοίωση).

Γ. Το τρίτο στάδιο αναφέρεται στη σύγχρονη επιφανειακή εξαλλοίωση των πετρωμάτων, που οφείλεται στην έκθεσή τους στις επιφανειακές συνθήκες και ιδιαίτερα στους ατμοσφαιρικούς παράγοντες.

Κατά το πρώτο στάδιο, το γεγονός ότι η σερπεντινίωση των υπερβασικών πετρωμάτων είναι προγενέστερη της δημιουργίας του μαγνησίτη τεκμηριώνεται από τους εξής παράγοντες: α) την ύπαρξη συγκεντρώσεων τάλκη σε περιοχές που δεν συνδέονται με ανθρακικά, β) την ύπαρξη φλεβιδίων ανθρακικών σε άλλες περιοχές που τέμνουν τις εμφανίσεις του μαγνησίτη με τάλκη και γ) την παρουσία βρουκίτη,  $Mg(OH)_2$ , στον σερπεντίνη, που υποδηλώνει απουσία  $CO_2$  από την ρευστή φάση κατά την σερπεντινίωση και, συνεπώς ασυμβίβαστο μεταξύ ταυτόχρονης σερπεντινίωσης και δημιουργίας μαγνησίτη (Χαϊνης 1983, Σερέλης κ.ά. 2004). Πρέπει να σημειωθεί ότι η σερπεντινίωση δεν περιορίζεται μόνο στις περιοχές μεταλλοφορίας αλλά είναι διαδεδομένη και σε άλλες εμφανίσεις περιδοτιτών με κύρια παραγένεση βρουκίτη και σερπεντίνη. Το μεγαλύτερο τμήμα της περιδοτιτικής – σερπεντινικής μάζας αποτελείται από πυροξενικό περιδοτίτη. Οι μικροσκοπικές



παρατηρήσεις έδειξαν ότι το πέτρωμα αυτό αποτελείται κυρίως από ολιβίνη και βρονζίτη, ενώ σε μικρή αναλογία συναντώνται ορθο- και κλινοπυρόξενοι, σερπεντίνης, οξειδία σιδήρου που σχηματίστηκαν από την σερπεντινίωση του περιδοτίτη και σπινέλιοι (Χαΐνης 1983).

Η συγγενετική εξαλλοίωση (δεύτερο στάδιο) περιλαμβάνει δυο τύπους (Σερέλης κ.ά. 2004):

1. την δολομιτίωση - πυριτίωση (τύπος B<sub>1</sub>), η οποία παρατηρείται κατά μήκος των επαφών των μικρού έως μέσου πάχους φλεβών μαγνησίτη με το υπερβασικό πέτρωμα που τον φιλοξενεί. Αυτός ο τύπος οδηγεί στην δημιουργία μίας συμπαγούς ζώνη εξαλλοίωσης στο πέτρωμα, με πάχος ανάλογο προς το πάχος της φλέβας του μαγνησίτη και κύρια ορυκτά τα ανθρακικά (μαγνησίτης, δολομίτης, ανκερίτης και σπανίως ασβεστίτης) και τον χαλαζία, ο οποίος κρυσταλλώνεται μέσα σε μικρές κοιλότητες ή ρωγμές. Η δολομιτίωση παρατηρείται είτε στο υγιές είτε στο σερπεντινωμένο υπερβασικό πέτρωμα ή στις γειτονικές συγκεντρώσεις του μαγνησίτη. Σε κάθε περίπτωση, η αιτία που την προκαλεί είναι ανοδικά υδροθερμικά διαλύματα με μεγάλη συγκέντρωση σε Ca<sup>2+</sup>, SiO<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>. Όταν τα διαλύματα επιδρούν σε περιδοτίτες (ολιβίνης, πυρόξενοι), το αποτέλεσμα της εξαλλοίωσης είναι ο «καφέ σερπεντίνης», ο οποίος είναι πέτρωμα που αποτελείται από μαγνησίτη ή/και δολομίτη, χαλαζία, σερπεντίνη και λειμονίτη (Dabitzius 1980).
2. την αργλική εξαλλοίωση (τύπος B<sub>2</sub>), που αφορά εκτεταμένες εξαλλοιώσεις στο εσωτερικό των υπερβασικών μαζών που βρίσκονται συνήθως δεκάδες μέτρα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Σε αυτήν την περίπτωση το προϊόν της εξαλλοίωσης είναι εύθρυπτο, χωρίς συνοχή και αποσυντίθεται με απλή πίεση. Το χαρακτηριστικό ορυκτό της αργλικής εξαλλοίωσης είναι ο βερμικουλίτης ενώ συναντώνται επίσης τα ορυκτά δολομίτης χρυσοτίλης, φορστερίτης και μικτής δομής αργλικά ορυκτά.

Το τρίτο στάδιο της εξαλλοίωσης είναι μεταγενέστερο της δημιουργίας του μαγνησίτη. Παρατηρείται σε ορισμένες θέσεις στα ανώτερα τμήματα της μάζας του πετρώματος, που είναι επιρρεπείς στη διάβρωση λόγω θέσης τους κατά μήκος ρηγμάτων και των συνδεόμενων με αυτά ζωνών θραύσεως. Η σύγχρονη επιφανειακή

εξαλλοίωση παρουσιάζει έντονη και χαρακτηριστική οπαλιτίωση με κύρια ορυκτά τον οπάλιο (άμορφο  $\text{SiO}_2$ ) και τον σεπιόλιθο,  $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ο οπάλιος αναπτύσσεται υπό μορφή πλέγματος από λεπτά φλεβίδια γεμίζοντας μικρές κοιλότητες που υπάρχουν στα εξαλλοιωμένα πετρώματα και στις φλέβες μαγνησίτη. Συχνά δε, κάτω ακριβώς από τον ορίζοντα της οπαλιτίωσης αναπτύσσονται οι πλείστες εμφανίσεις του μαγνησίτη (Χαΐνης 1983). Ο σεπιόλιθος έχει αποτεθεί στα περισσότερα νεοτεκτονικά ρήγματα, πολλά από τα οποία κόβουν φλέβες μαγνησίτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο σεπιόλιθος εμφανίζεται ως προϊόν μερικής ή ολικής αντικατάστασης του φλεβικού μαγνησίτη (Gartzos 1986).

Στις περισσότερες περιοχές εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων μαγνησίτη στη Β. Εύβοια, ο μαγνησίτης είναι συνήθως λευκός και μεγάλης καθαρότητας, με κυριότερα σύνδρομα ορυκτά τον δολομίτη, που προέρχεται από την εξαλλοίωση του μαγνησίτη, τον χαλαζία και τον σερπεντίνη. Επίσης, σε μικρές συγκεντρώσεις συναντώνται τάλκης, σερπεντίνης, ασβεσίτης και διάφορα οξείδια ενώ η περιεκτικότητά του σε ιγχοστοιχεία είναι πολύ μικρή. Γενικά, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ μεγέθους κοιτασμάτων και περιεκτικότητας σε στοιχεία που καθορίζουν την ποιότητά τους ( $\text{CaO}$  και  $\text{SiO}_2$ ).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η μεγάλη ζήτηση των διαφόρων προϊόντων του μαγνησίτη και οι απαιτήσεις για υψηλής ποιότητας πυρίμαχα προϊόντα καθιστούν αναγκαία την απομάκρυνση των επιβλαβών προσμίξεων από το αρχικό μετάλλευμα με διάφορες μεθόδους εμπλουτισμού. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αυξημένη περιεκτικότητα του μαγνησίτη σε βλαβερές προσμίξεις ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) επιδρά δυσμενώς τόσο στην κατεργασία του όσο και στις πυρίμαχες ιδιότητες του προϊόντος. Η ανάγκη για εμπλουτισμό των εξορυσσόμενων κοιτασμάτων γίνεται πιο επιτακτική από την αύξηση της ζήτησης σε προϊόντα που προέρχονται από μαγνησίτη και την εξάντληση των πλουσιότερων και καθαρότερων κοιτασμάτων. Ο εμπλουτισμός του μαγνησίτη έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα αρκετά λόγω των δυσκολιών που παρατηρούνται κατά την διαδικασία, οι οποίες οφείλονται στις παραπλήσιες ιδιότητες και στο πλήθος των στείρων ορυκτών που συνυπάρχουν με τον μαγνησίτη. Τα σείρα ορυκτά των κοιτασμάτων του μαγνησίτη μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο βασικές κατηγορίες: τα ανθρακικά (δολομίτης, ασβεστίτης) και τα πυριτικά (π.χ., τάλκης, χαλαζίας, σερπεντίνης) ενώ σε μικρότερη αναλογία συναντώνται τα οξείδια (π.χ., σιδήρου και άλλων μετάλλων).

Σε βιομηχανικό επίπεδο, ανάλογα με το είδος των στείρων ορυκτών και του προϊόντος που παράγεται, οι συνηθισμένες μέθοδοι απομάκρυνσης των στείρων, που εφαρμόζονται για τον προεμπλουτισμό ή εμπλουτισμό του μεταλλεύματος, είναι:

- Οπτική διαλογή. Εφαρμόζεται είτε ως χειροδιαλογή για τον διαχωρισμό τεμαχίων μεγάλου μεγέθους (ΤΕΡΝΑ Λευκόλιθοι Α.Ε. 2018) είτε ως φωτοοπτική διαλογή, με χρήση laser ή κάμερας, για μικρότερα τεμάχια (Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε. 2018).
- Μαγνητικός διαχωρισμός, ο οποίος εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των στείρων ορυκτών που έχουν μαγνητικές ιδιότητες (Σερπεντίνης). Για την παραγωγή πολύ καθαρού προϊόντος μαγνησίτη, ο διαχωρισμός γίνεται σε υψηλής έντασης μαγνητικό πεδίο, σε ξηρό περιβάλλον, χρησιμοποιώντας υπεραγωγίμους μαγνήτες.

- Βαρυτομετρικός διαχωρισμός με βαρέα διάμεσα, μέθοδος η οποία εφαρμόζεται στο πρωτογενές μετάλλευμα για την απομάκρυνση των πυριτικών και του δολομίτη (ελαφρύ προϊόν) από τον μαγνησίτη (Rau 1985, Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε. 2018). Γενικά όμως, ο διαχωρισμός των στείρων από τον μαγνησίτη με βαρέα διάμεσα είναι ατελής, εξ αιτίας της μικρής διαφοράς ειδικού βάρους. Για την διόρθωση των ατελειών, τα προϊόντα πρέπει να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία με μαγνητικό ή οπτικό διαχωρισμό (Φραγκίσκος κ.ά. 1981).
- Επίπλευση. Η εφαρμογή της επίπλευσης σε βιομηχανική κλίμακα για τον διαχωρισμό του μαγνησίτη είναι σχετικά περιορισμένη (Rau 1985). Γενικά, ο διαχωρισμός του μαγνησίτη από στείρα πυριτικά ορυκτά με επίπλευση είναι εφικτός, ενώ παρουσιάζονται δυσκολίες στον διαχωρισμό από ανθρακικά. Το σχήμα της επίπλευσης που επιλέγεται εξαρτάται από την σύσταση του μεταλλεύματος σε στείρα ορυκτά. Στην περίπτωση που το μέταλλευμα περιέχει σημαντικό ποσοστό πυριτικών ορυκτών, η βιομηχανική πρακτική που ακολουθείται περιλαμβάνει την απομάκρυνση των στείρων με αντίστροφη επίπλευση χρησιμοποιώντας μίγμα κατιονικών συλλεκτών. Το προϊόν της επίπλευσης είναι καλής ποιότητας και κατάλληλο για παραγωγή δίπυρης μαγνησίας. Η μέθοδος αυτή έχει εφαρμοστεί σε βιομηχανικό επίπεδο στο εργοστάσιο Εμπλουτισμού μαγνησίτη στο Μαντούδι της Εύβοιας και έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (Gambopoulos and Nestoridis 1976).

Η ανάγκη για υψηλής καθαρότητας MgO έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, με αποτέλεσμα να είναι αναγκαία η εφαρμογή πιο αποδοτικών μεθόδων σχετικά με τον διαχωρισμό του μαγνησίτη από τα στείρα και, κατά συνέπεια, η παραγωγή συμπυκνωμάτων μαγνησίτη υψηλής καθαρότητας. Οι μέθοδοι που ανταποκρίνονται σε αυτές τις απαιτήσεις είναι, κατά κύριο λόγο, οι βαρυτομετρικές μέθοδοι για σχετικά χονδρομερή τεμάχια (μεγαλύτερα από 1mm) και η επίπλευση για μικρού μεγέθους τεμάχια, ιδιαίτερα αν απαιτείται συμπύκνωμα μεγάλης καθαρότητας.

Εξ αιτίας της ευρείας εφαρμογής των προϊόντων του μαγνησίτη και των υψηλών ποιοτικών προδιαγραφών που απαιτούνται, έχουν γίνει εκτεταμένες ερευνητικές προσπάθειες σε εργαστηριακή κλίμακα για να επιλυθούν τα πρακτικά προβλήματα

που παρεμποδίζουν τον πλήρη διαχωρισμό του μαγνησίτη από τα στείρα, και ιδίως τα ανθρακικά. Οι προσπάθειες αυτές περιλαμβάνουν διάφορες μεθόδους ή συνδυασμούς μεθόδων, με το μεγαλύτερο μέρος να έχει αφιερωθεί στον διαχωρισμό του μαγνησίτη από τα στείρα ορυκτά με επίπλευση.

Μια μέθοδος, που αναπτύχθηκε στην δεκαετία του '70 στα εργαστήρια του τέως Συγκροτήματος Σκαλιστήρη στην Εύβοια και έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα, περιλαμβάνει τον συνδυασμό πύρωσης (φρύξης) του μεταλλεύματος μαγνησίτη σε θερμοκρασία 600 - 800 °C και τον επακόλουθο βαρυτομετρικό διαχωρισμό του προϊόντος της πύρωσης με αεροτράπεζα (Frangiskos and Kontopoulos 1976, Φραγκίσκος 1995). Η χρήση αεροτράπεζας Berry για τον εμπλουτισμό του καυστικοποιημένου προϊόντος δίνει σημαντικά αποτελέσματα στο διαχωρισμό του μαγνησίτη από σερπεντίνη και άλλα πυριτικά ορυκτά, εξ αιτίας της σημαντικής αύξησης στη διαφορά του ειδικού βάρους μεταξύ μαγνησίτη και στείρων.

Η ίδια πρακτική εφαρμόστηκε σε βιομηχανική κλίμακα στη Βάβδο της Χαλκιδικής, με τη διαφορά ότι μετά την πύρωση εφαρμόστηκε διαχωρισμός σε αιώρημα βαρέων διαμέσων (Φραγκίσκος 1995). Τέλος, δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας, μετά από πύρωση χρησιμοποιώντας πολυ-βαρυτομετρικό (MGS) διαχωριστή, έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα από πλευράς περιεκτικότητας σε MgO αλλά με σχετικά χαμηλή ανάκτηση (Gence 2001). Συγκεκριμένα, από αρχικό υλικό με περιεκτικότητα 44,87% MgO, 3,1% CaO και 0,5% SiO<sub>2</sub> κατάφεραν να πετύχουν συμπύκνωμα με περιεκτικότητα 78,14 MgO, 1,51% CaO και 0,55% SiO<sub>2</sub> αλλά η ανάκτηση σε MgO ήταν 57,21%.

Επίσης, έχει γίνει προσπάθεια διαχωρισμού του μαγνησίτη αποκλειστικά με εφαρμογή βαρυτομετρικής μεθόδου. Οι Suslikov et al. (1966) πραγματοποίησαν δοκιμές σε αιώρημα βαρέων διαμέσων για να εξετάσουν την δυνατότητα διαχωρισμού του μαγνησίτη από τη ζώνη επαφής με δολομίτη. Τα αποτελέσματα του διαχωρισμού οδήγησαν στην παραγωγή πολύ καθαρού συμπυκνώματος μαγνησίτη με κατά βάρος ανάκτηση 82-84% και ταυτόχρονα στην λήψη πολύ καθαρού προϊόντος δολομίτη.

Άλλοι ερευνητές εφάρμοσαν συνδυασμό πύρωσης με επακόλουθο ξηρό μαγνητικό διαχωρισμό υψηλής έντασης σε μέταλλευμα μαγνησίτη με μικρό μέγεθος κόκκων και

στενή σύνδεση των κόκκων του μαγνησίτη με τα βλαβερά συστατικά. Ο διαχωρισμός έδωσε ενθαρρυντικά αποτελέσματα, τα οποία χρειάζεται να βελτιωθούν περαιτέρω για να γίνουν βιομηχανικά αξιοποιήσιμα (Potapenko et al. 1981). Η ίδια μεθοδολογία εφαρμόστηκε και σε ενδιάμεσο προϊόν από εμπλουτισμό μαγνησίτη. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι είναι δυνατή η παραγωγή εμπορεύσιμου προϊόντος με περιεκτικότητα 89,5% MgO και χαμηλή περιεκτικότητα σε επιβλαβή συστατικά (Bentli et al. 2017). Επίσης, αντίστοιχες δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας σε μετάλλευμα μαγνησίτη από την Σλοβακία, με σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε προσμίξεις, είχαν ως αποτέλεσμα την λήψη προϊόντος με βάρος 82,77%, περιεκτικότητα 81,91% MgO και ανάκτηση σε MgO 89,19% εφαρμόζοντας συνδυασμό πύρωσης με μαγνητικό διαχωρισμό (Hredzak et al. 2014).

Αντίθετα, η εφαρμογή ηλεκτροστατικού διαχωρισμού σε πρωτογενές υλικό πολύ μικρού μεγέθους (μέχρι 20μm) δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα διαχωρισμού των στείρων (χαλαζία, δολομίτης, ασβεστίτης, χλωρίτης και τάλκης) από τον μαγνησίτη (Cao et al. 2016).

Εξ άλλου, ερευνητές από την πρώην Σοβιετική Ένωση εφάρμοσαν φωτομετρικό και ραδιομετρικό διαχωρισμό σε κοιτάσματα μαγνησίτη με κύρια στείρα ορυκτά δολομίτη, ασβεστίτη, χλωρίτη και χαλαζία και μέγεθος τεμαχίων μεταλλεύματος 8-150mm (Rogozina et al. 1989, 1990). Τα αποτελέσματα ήταν ιδιαίτερα ικανοποιητικά, δεδομένου ότι τα συμπυκνώματα που παρήχθησαν είχαν περιεκτικότητα 90-92% MgO. Άλλοι ερευνητές (Aksel'rod et al. 2016) εφάρμοσαν διαχωρισμό με ακτίνες-X με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντος με περιεκτικότητα σε SiO<sub>2</sub> και CaO μικρότερη από 1,1 και 2,1% αντίστοιχα.

Εξ αιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζει ο διαχωρισμός του μαγνησίτη από τα στείρα ορυκτά, ιδίως τα ανθρακικά, σημαντικό μέρος του μαγνησίτη χάνεται στα απορρίμματα και τα ενδιάμεσα προϊόντα, τα οποία αποτίθενται σε σωρούς με σκοπό την πιθανή μελλοντική αξιοποίησή τους. Πρέπει, πάντως, να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση των ασβεστούχων προσμίξεων είναι πολύ πιο δύσκολη, έως αδύνατη, από αυτή των πυριτικών. Μέχρι σήμερα, μεγάλες ποσότητες υλικού με αρκετή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη έχουν αποτεθεί σε σωρούς ως στείρο, επειδή δεν είναι δυνατή η οικονομική αξιοποίησή τους, αλλά, στην πραγματικότητα, αποτελούν

δυνητικές πηγές μαγνησίτη, όταν βρεθεί και εφαρμοστεί οικονομική μέθοδος αξιοποίησής τους.

Κατά συνέπεια, ένα μέρος των ερευνητικών προσπαθειών αναφέρεται στην ανάκτηση του μαγνησίτη που βρίσκεται στα παραπάνω προϊόντα, ανεξάρτητα από τις μεθόδους που εφαρμόστηκαν και οδήγησαν στην δημιουργία τους. Στην Ελλάδα, η έρευνα στράφηκε στην αξιοποίηση του υλικού με μέγεθος  $-40\text{mm}$  που είχε αποθεθεί σε σωρούς από προηγούμενο διαχωρισμό (Δημόπουλος 2012, Dimopoulos and Anastassakis 2013). Οι μέθοδοι που εξετάστηκαν ήταν η χειροδιαλογή σε ταινία, ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός με βαρέα υγρά και ο μαγνητικός διαχωρισμός. Η χειροδιαλογή, η οποία εφαρμόστηκε σε μεγέθη κόκκων  $-40+10\text{ mm}$  και  $-10+4,75\text{mm}$ , έδωσε συμπυκνώματα με περιεκτικότητα και ανάκτηση σε  $\text{MgCO}_3$  μεγαλύτερες από 90%. Ο διαχωρισμός με βαρέα υγρά στο κοκκομετρικό κλάσμα  $-10+4,75\text{mm}$  έδωσε συμπύκνωμα με περιεκτικότητα 95%  $\text{MgCO}_3$  και 72% ανάκτηση. Τέλος, ο μαγνητικός διαχωρισμός, που εφαρμόστηκε στα κλάσματα με μέγεθος  $-10+4,75\text{mm}$ ,  $-4,75+2,36\text{mm}$  και  $-2,36\text{mm}$ , έδωσε συμπυκνώματα με περιεκτικότητα σε  $\text{MgCO}_3$  μεταξύ 80 και 87% και ανάκτηση της τάξης του 90%, με εξαίρεση την ανάκτηση του κλάσματος  $-2,36\text{mm}$  που ήταν περίπου 60%.

Επειδή η παραγένεση του μαγνησίτη περιλαμβάνει ορυκτά με παραπλήσιες φυσικές ιδιότητες και ο διαχωρισμός των στεírων δεν είναι πάντοτε εύκολος, ιδιαίτερα σε μικρό μέγεθος τεμαχιδίων, σημαντικό μέρος των ερευνητικών προσπαθειών σε εργαστηριακό επίπεδο έχει επικεντρωθεί στην μέθοδο της επίπλευσης. Ο εμπλουτισμός του μαγνησίτη με επίπλευση έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα αρκετά λόγω των δυσκολιών που παρατηρούνται κατά την διαδικασία. Όπως έχει αναφερθεί, οι κύριες προσμίξεις είναι πυριτικά ορυκτά (κυρίως τάλκης, σερπεντίνης, χαλαζίας) και ασβεστούχα (δολομίτης και ασβεστίτης). Το είδος των προσμίξεων και η σχετική αναλογία τους επηρεάζει άμεσα τα αποτελέσματα της επίπλευσης. Από τα παραπάνω στείρα ορυκτά, η φυσικοχημική συμπεριφορά των πυριτικών, του χαλαζία και των οξειδίων του σιδήρου κατά την επίπλευση είναι διαφορετική από αυτή του μαγνησίτη και, συνεπώς, ο διαχωρισμός τους είναι σχετικά εύκολος. Αντίθετα, ο δολομίτης και ο ασβεστίτης έχουν παραπλήσιες φυσικοχημικές ιδιότητες και συμπεριφορά με τον μαγνησίτη, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός τους με επίπλευση να είναι δύσκολος ακόμα και με τη χρήση ρυθμιστικών αντιδραστηρίων.

Οι προσπάθειες διαχωρισμού των παραπάνω ορυκτών με επίπλευση έχουν ξεκινήσει από τότε που άρχισαν να εξαντλούνται τα πλούσια κοιτάσματα μαγνησίτη. Τα αποτελέσματα των Doerner και Harris (1938) υποδεικνύουν ότι ο μαγνησίτης μπορεί να διαχωριστεί από πυριτικά ορυκτά με επίπλευση σε ουδέτερο pH πολφού, χρησιμοποιώντας αλκυλοσουλφονικό νάτριο (alkyl sulfonate) ως συλλέκτη και καυστική σόδα ως καταβυθιστικό. Στις ΗΠΑ, άλλοι ερευνητές προσπάθησαν να διαχωρίσουν τον μαγνησίτη από τα στείρα που τον συνοδεύουν (δολομίτης, ασβεστίτης, πυριτικά) εφαρμόζοντας ένα ή δυο στάδια επίπλευσης με κατάλληλους συλλέκτες και ρυθμιστικά αντιδραστήρια κατά περίπτωση. Οι σχετικές μέθοδοι διαχωρισμού έχουν κατοχυρωθεί με διπλώματα ευρεσιτεχνίας (Doerner and Harris 1940, Fahrenwald 1942, Hellmann 1950, Jepsen 1972). Επίσης, ο Lefforge (1945) χρησιμοποίησε την μέθοδο της επίπλευσης για να διαχωρίσει μαγνησίτη από σερπεντίνη, χρωμίτη και ανθοφυλλίτη (<100μm) με ελαιϊκό οξύ ως συλλέκτη.

Όταν τα στείρα ορυκτά είναι κατά κύριο λόγο πυριτικά, ο διαχωρισμός τους πραγματοποιείται σχετικά εύκολα με αντίστροφη επίπλευση, μέθοδος που έχει εφαρμοστεί και σε βιομηχανική κλίμακα και, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, έχει κατοχυρωθεί με διεθνές δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από Έλληνες ερευνητές. Επίσης, δοκιμές σε εργαστηριακή κλίμακα έδειξαν ότι είναι δυνατόν να διαχωριστεί ο μαγνησίτης με ανιονικούς συλλέκτες (Rau 1985).

Η αντίστροφη επίπλευση εφαρμόζεται, συνήθως, όταν απαιτείται η λήψη συμπυκνώματος μαγνησίτη με μεγάλη περιεκτικότητα, χρησιμοποιώντας κατιονικούς συλλέκτες για την απομάκρυνση των πυριτικών ορυκτών. Ο πιο διαδεδομένος συλλέκτης που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακή κλίμακα είναι η δωδεκυλαμίνη ενώ σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται μίγματα αμινών μικρότερου κόστους. Κατά καιρούς έχουν παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί αρκετοί καινοτόμοι κατιονικοί συλλέκτες, για την απομάκρυνση του χαλαζία από τον μαγνησίτη (Brezani et al. 2017, Liu et al. 2019), με ικανοποιητικά αποτελέσματα σε εργαστηριακή κλίμακα, χωρίς όμως να έχουν δοκιμαστεί στην πράξη.

Σε εργαστηριακό επίπεδο, ο Karantzavelos (1984) εφάρμοσε μέθοδο διαχωρισμού μαγνησίτη από πυριτικά, με δυο στάδια επίπλευσης, σε κοιτάσματα με μικρή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη. Στο πρώτο στάδιο περιλαμβάνεται επίπλευση με μίγμα πρωτοταγών αμινών για να παραχθεί ημιτελές συμπύκνωμα μαγνησίτη, που



περιέχει πυριτικά ορυκτά. Στο δεύτερο στάδιο, το ημιτελές συμπύκνωμα υποβάλλεται σε νέα επίπλευση με τεταρτοταγή αμίνη με στόχο την επίπλευση των βλαβερών προσμίξεων. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι είναι δυνατή η παραγωγή τελικού συμπυκνώματος με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη και μικρή σε προσμίξεις (0.99 – 0.20% SiO<sub>2</sub> και 2.84 - 0.46% CaO). Με ρύθμιση των παραμέτρων που ελέγχουν το αποτέλεσμα της επίπλευσης, είναι δυνατόν να επιτευχθεί λόγος CaO:SiO<sub>2</sub> μεταξύ 0,32 και 5,79, που είναι τα αποδεκτά όρια για την ποιότητα της δίπτυρης μαγνησίας.

Η Καρανίκα (1992) ασχολήθηκε με τον διαχωρισμό κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη, με κύριο στείρο σερπεντίνη και δευτερεύοντα αιματίτη και ασβεστίτη, με επίπλευση ή συνδυασμό μεθόδων που περιλαμβάνουν επίπλευση. Ο σκοπός ήταν να αξιοποιηθούν τα απορρίμματα του εργοστασίου εμπλουτισμού μαγνησίτη στην περιοχή Παρασκευόρεμα Μαντουδίου Εύβοιας, που είχαν μέγεθος τεμαχίων <math>-2\text{mm}</math>. Από τα αποτελέσματα προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα: α) η απ' ευθείας επίπλευση του μαγνησίτη με κατιονικούς συλλέκτες (Aγmac C και Aγmac T) και διάφορα τροποποιητικά αντιδραστήρια (πυριτικό νάτριο, φωσφορικά άλατα) δεν είχε επιτυχία, γιατί το συμπύκνωμα είχε μεγάλη περιεκτικότητα σε βλαβερές προσμίξεις, β) Ο συνδυασμός ευθείας επίπλευσης (επίπλευσης μαγνησίτη) με ανιονικούς συλλέκτες (λιπαρά οξέα) και αντίστροφης επίπλευσης με κατιονικούς συλλέκτες (αμίνες) έδωσε συμπυκνώματα με αποδεκτές περιεκτικότητες σε βλαπτικές προσμίξεις, και γ) ο συνδυασμός προεμπλουτισμού με ξηρό μαγνητικό διαχωρισμό Υψηλής Έντασης και αντίστροφης επίπλευσης (επίπλευσης του σερπεντίνη) με κατιονικούς συλλέκτες (αμίνες) έδωσε αποτελέσματα με αποδεκτές περιεκτικότητες συμπυκνώματος σε SiO<sub>2</sub> και Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά όχι σε CaO. Πάντως πρέπει να σημειωθεί ότι, στις περιπτώσεις που εφαρμόστηκε επίπλευση, η κατανάλωση των αντιδραστηρίων κυμάνθηκε σε υψηλά επίπεδα.

Οι Gence και Ozdag (1995) μελέτησαν τις επιφανειακές ιδιότητες του μαγνησίτη και του σερπεντίνη με συλλέκτες ελαϊκό οξύ, ελαϊκό νάτριο και Armoflote 14 και πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικό του σερπεντίνη κατά την ανιονική επίπλευση του μαγνησίτη. Οι δοκιμές επίπλευσης σε μίγμα ορυκτών με 90% μαγνησίτη έδειξαν ελαφρά βελτίωση του συμπυκνώματος (1 με 2 μονάδες) σε σχέση με την αρχική περιεκτικότητα, αλλά με ανάκτηση μαγνησίτη 70-80%.

Επίσης, οι Santana και Perez (2000) ασχολήθηκαν με την παραγωγή συμπυκνώματος μαγνησίτη υψηλής καθαρότητας (περιεκτικότητα σε  $\text{SiO}_2$  μικρότερη από 0,20%) και κατά βάρος ανάκτηση μαγνησίτη μεγαλύτερη από 84%. Οι παραπάνω ερευνητές εφάρμοσαν αντίστροφη επίπλευση των πυριτικών χρησιμοποιώντας αμίνη ως συλλέκτη και άμυλο καλαμποκιού ως καταβυθιστικό με ικανοποιητικά αποτελέσματα, επιτυγχάνοντας την παραγωγή συμπυκνώματος μαγνησίτη με υψηλή καθαρότητα (περιεκτικότητα σε χαλαζία και άλλα πυριτικά άλατα μόλις 0.17%) και κατά βάρος ανάκτηση περίπου 92%.

Παρόμοια, οι Aslani et al. (2010) εφάρμοσαν αντίστροφη κατιονική επίπλευση σε κοιτάσματα μαγνησίτη του ανατολικού Ιράν, με σκοπό την απομάκρυνση των πυριτικών χρησιμοποιώντας πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικό του μαγνησίτη. Τα αποτελέσματα ήταν θετικά και οδήγησαν στην απομάκρυνση των πυριτικών και την παραγωγή συμπυκνώματος μαγνησίτη κατάλληλου για χρήση στην βιομηχανία των πυρίμαχων μαγνησιακών τούβλων.

Κινέζοι ερευνητές (Li and Liu 2015) έκαναν δοκιμές σε κοίτασμα (επαρχία Liaoning) μεγάλης περιεκτικότητας σε πυριτικά και μικρής σε μαγνησίτη εφαρμόζοντας, διαδοχικά, αντίστροφη επίπλευση για τα πυριτικά και ευθεία για τον μαγνησίτη, με ένα στάδιο χονδροειδούς διαχωρισμού και δυο καθαρού για την απομάκρυνση των πυριτικών. Το συμπύκνωμα είχε περιεκτικότητα 47,48%  $\text{MgO}$ , 0,21%  $\text{SiO}_2$  και 0,76%  $\text{CaO}$ , ενώ η ανάκτηση ήταν 65,46%.

Κινέζοι ερευνητές (Wei et al. 2012) έκαναν δοκιμές σε πτωχό κοίτασμα μαγνησίτη με κύριο στείρο ορυκτό τον χαλαζία, ο οποίος ήταν διεσπαρμένος και σε πολύ μικρό μέγεθος. Μετά από λειοτρίβηση σε λεπτομερές μέγεθος (το 92.6% ήταν  $-0.074\text{mm}$ ), εφαρμόστηκε διαχωρισμός που περιελάμβανε αντίστροφη επίπλευση του χαλαζία με λαουρική αμίνη 350g/t και ευθεία επίπλευση του μαγνησίτη με 1500g/t ελαϊκό νάτριο και 3500g/t πυριτικό νάτριο, ως καταβυθιστικό των πυριτικών που απέμειναν. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το αποτέλεσμα ήταν η λήψη συμπυκνώματος με περιεκτικότητα 46,85%  $\text{MgO}$  και 1,21%  $\text{SiO}_2$ .

Επίσης, οι Chen και Dai (2016) εφάρμοσαν αντίστροφη επίπλευση σε μετάλλευμα μαγνησίτη με σχετικά μικρή περιεκτικότητα σε στείρα, εκ των οποίων τα σπουδαιότερα ήταν τάλκης και δολομίτης. Χρησιμοποιώντας αμίνη ως συλλέκτη και

εξαμεταφωσφορικό ή πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικά του μαγνησίτη πέτυχαν ελαφρά βελτίωση της αρχικής περιεκτικότητας σε MgO.

Η αντίστροφη επίπλευση έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των πυριτικών από μαγνησίτη με δωδεκυλαμίνη ως συλλέκτη, αφού προηγουμένως το μετάλλευμα είχε υποβληθεί σε κατεργασία με βακτήρια (Teng et al. 2018). Για λόγους σύγκρισης, έγιναν δοκιμές σε μαγνησίτη χωρίς προκατεργασία με βακτήρια. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι το συμπύκνωμα που προκύπτει χωρίς προκατεργασία είχε περιεκτικότητα 4,61% SiO<sub>2</sub> ενώ, έπειτα από προηγούμενη κατεργασία με βακτήρια, ελαττωνόταν σε 2,56% SiO<sub>2</sub>.

Στην περίπτωση, όμως, που τα στείρα είναι ανθρακικά ορυκτά, όπως ασβεστίτης και δολομίτης, ο διαχωρισμός τους γίνεται πιο δύσκολος έως αδύνατος, με τον βαθμό δυσκολίας να μεγαλώνει με την αύξηση της περιεκτικότητας του μεταλλεύματος στα παραπάνω ορυκτά. Σε αυτήν την περίπτωση, εφαρμόζεται ανιονική επίπλευση με λιπαρά οξέα ως συλλέκτες ενώ είναι αναγκαία η προσθήκη τροποποιητικών αντιδραστηρίων για να επιτευχθεί εκλεκτικότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο δολομίτης καταβυθίζεται ενώ ο μαγνησίτης ανακτάται στον αφρό. Δεδομένης της δυσκολίας διαχωρισμού του μαγνησίτη από άλλα ανθρακικά ορυκτά, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες εκλεκτικού διαχωρισμού σε εργαστηριακή κλίμακα εδώ και πολλά χρόνια. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι δοκιμές έγιναν σε καθαρά ορυκτά ή τεχνητά μίγματα ορυκτών.

Οι Komlev και Potapenko (1972) διαχώρισαν μαγνησίτη από δολομίτη και ασβεστίτη χρησιμοποιώντας μίγμα λιπαρών οξέων και συνθετικών αλειφατικών αλκοολών, ως συλλέκτη για τον μαγνησίτη. Το ανθρακικό νάτριο, που χρησιμοποιήθηκε ως ρυθμιστικό του pH, αποδείχθηκε ότι έχει καταβυθιστική δράση στον δολομίτη, με βέλτιστα αποτελέσματα στην περιοχή pH μεταξύ 9,5 και 10,5. Επίσης, καταβυθιστική δράση στον δολομίτη είχαν τα φωσφορικά αντιδραστήρια NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> και εξαμεταφωσφορικό νάτριο.

Ο Γάλλιος (1987) μελέτησε τη συμπεριφορά του μαγνησίτη και του δολομίτη κατά την ανιονική επίπλευση με ελαϊκό νάτριο ως συλλέκτη, χρησιμοποιώντας καθαρά ορυκτά και εξετάζοντας τις βασικές μεταβλητές που την επηρεάζουν, όπως χρόνος προοδοποίησης, χρόνος επίπλευσης, συγκέντρωση του συλλέκτη, pH και επίδραση

της σκληρότητας του νερού. Επίσης, εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων τροποποιητικών αντιδραστηρίων στην επίπλευση των καθαρών ορυκτών σε συνάρτηση με το pH. Τα αντιδραστήρια που εξετάστηκαν ήταν το πυροφωσφορικό νάτριο ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), το εξαμεταφωσφορικό νάτριο ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>, το πυριτικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{xSiO}_2$ ), το φθοροπυριτικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) και το Calgon, και το 1-(2-hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulphonate ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_5\text{S}$ ). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα συγκεκριμένα αντιδραστήρια έχουν διαφορετική δράση στα παραπάνω ορυκτά. Πιο συγκεκριμένα, όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια γενικά παρεμποδίζουν την επίπλευση του δολομίτη στην βασική περιοχή του pH (pH=7-12), σε μεγάλο ή μικρό βαθμό, με εξαίρεση το πυριτικό νάτριο που τον καταβυθίζει για pH<9,0. Αναφορικά με τον μαγνησίτη: α) το φθοριοπυριτικό, το πυροφωσφορικό και το εξαμεταφωσφορικό νάτριο επηρεάζουν αρνητικά την επίπλευσή του, με την επίδραση του πρώτου να είναι ισχυρή ενώ των άλλων μικρή, β) η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη και το Calgon πρακτικά δεν την επηρεάζουν, και γ) το πυριτικό νάτριο παρουσιάζει μικρή ενεργοποιητική δράση. Γενικά, σε όλες τις περιπτώσεις, η δράση των παραπάνω καταβυθιστικών αντιδραστηρίων είναι ισχυρότερη στον δολομίτη παρά στον μαγνησίτη. Δοκιμές σε τεχνητά μίγματα ορυκτών, με διάφορες αναλογίες, έδειξαν ότι ο διαχωρισμός είναι ατελής, εξ αιτίας της αλληλεπίδρασης των ορυκτών, παρά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε καθαρά ορυκτά (Γάλλιος 1987, Matis και Gallios 1989).

Οι Chen και Tao (2005) χρησιμοποίησαν δωδεκυλοφωσφορικό άλας ως συλλέκτη για τον διαχωρισμό του μαγνησίτη από τον δολομίτη με αντίστροφη επίπλευση και πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικό του μαγνησίτη. Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός είναι πιο αποδοτικός για  $4,5 < \text{pH} < 7,5$ , γιατί σε αυτή την περιοχή το πυριτικό νάτριο καταβυθίζει εκλεκτικά τον μαγνησίτη, αφού προηγουμένως είχαν μελετήσει την χημεία του συγκεκριμένου συστήματος και την επίδραση στον μηχανισμό της επίπλευσης (Chen και Tao, 2004).

Επίσης, ο Gence (2006) μελέτησε την μεταβολή της γωνίας επαφής σε καθαρά ορυκτά μαγνησίτη και δολομίτη χρησιμοποιώντας ελαϊκό νάτριο ως συλλέκτη μόνο ή μαζί με κουεμπράτσο, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη και πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικά. Με βάση τα αποτελέσματα, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η εκλεκτική επίπλευση του μαγνησίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί με ελαϊκό νάτριο ως

συλλέκτη και πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικό του μαγνησίτη, χωρίς όμως να γίνουν δοκιμές επίπλευσης, έστω και σε τεχνητά μίγματα ορυκτών.

Σε πολλά κοιτάσματα μαγνησίτη της επαρχίας Liaoning στην Κίνα, το στείρο συστατικό είναι δολομίτης με κύριο χαρακτηριστικό την διασπορά του στο κοίτασμα σε πολύ μικρό μέγεθος. Ερευνητές (Wang και Yang 2010) εφάρμοσαν επίπλευση με ένα στάδιο χονδροειδούς και δυο καθαριστικού διαχωρισμού χρησιμοποιώντας SHX ως συλλεκτικό αντιδραστήριο και εξαμεταφωσφορικό νάτριο ως ρυθμιστικό στην ουδέτερη περιοχή pH, αφού προηγουμένως το υλικό είχε λειοτριβηθεί σε πολύ μικρό μέγεθος (90% μικρότερο από 0,074mm). Τα αποτελέσματα έδωσαν συμπύκνωμα βάρους 72,15% της τροφοδοσίας, με περιεκτικότητα 0,71% CaO και 47,10% MgO.

Εκτός των κλασικών ανιονικών συλλεκτών που χρησιμοποιούνται στην επίπλευση ανθρακικών ορυκτών, έχει χρησιμοποιηθεί, σε εργαστηριακή κλίμακα, και αξιολογηθεί ως βιολογικός συλλέκτης του μαγνησίτη και του ασβεστίτη, ο μικρο-οργανισμός *Rhodococcus opacus* (Casas Botero et al. 2007). Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν μεγαλύτερη συγγένεια του συλλέκτη με τον μαγνησίτη, καλύτερη προσρόφηση και καλύτερη επιπλευσιμότητα του μαγνησίτη σε όλες τις δοκιμές.

Σημαντική ερευνητική προσπάθεια έχει γίνει για τον διαχωρισμό μαγνησίτη από πυριτικά και ανθρακικά ορυκτά μαζί. Ιδιαίτερες προσπάθειες έχουν γίνει από Κινέζους ερευνητές, εξ αιτίας της ύπαρξης μεγάλων αλλά πτωχών κοιτασμάτων μαγνησίτη στην επαρχία Liaoning και της ανάγκης να διαχωριστούν τα παραπάνω στείρα ορυκτά από τον μαγνησίτη.

Οι Li et al. (2010) εφάρμοσαν διαδοχικές επιπλεύσεις για να διαχωρίσουν α) μαγνησίτη από χαλαζία με δωδεκυλαμίνη ως συλλέκτη και LM1 (εμπορικό όνομα) ως ρυθμιστικό αντιδραστήριο και β) μαγνησίτη από δολομίτη, ασβεστίτη και χαλαζία με ελαϊκό νάτριο ως συλλέκτη του μαγνησίτη ενώ ως καταβυθιστικά του δολομίτη και του χαλαζία χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια LM2 (εμπορικό όνομα) και εξαμεταφωσφορικό νάτριο. Ως ρυθμιστικό του pH χρησιμοποιήθηκε ανθρακικό νάτριο. Αφού διερευνήθηκε η επίδραση του μεγέθους των τεμαχιδίων, των συλλεκτών και των τροποποιητικών αντιδραστηρίων, έγιναν δοκιμές στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιεκτικότητα του συμπυκνώματος σε MgO βελτιώθηκε από 32,36% σε 42,25% ενώ σε CaO and SiO<sub>2</sub>

μειώθηκε από 1,08% και 17,70% σε 0,19% και 6,73% αντίστοιχα, πλην όμως η ανάκτηση του μαγνησίτη δεν ήταν ικανοποιητική.

Οι Han et al. (2013) έκαναν δοκιμές αντίστροφης επίπλευσης σε πρωτογενές μετάλλευμα από την ίδια περιοχή που περιείχε μαγνησίτη με κύριες προσμίξεις αιματίτη, ασβεστίτη, χαλαζία και χλωρίτη και περιεκτικότητες 95,53% MgO, 0,85% SiO<sub>2</sub> και 0,82% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές χρησιμοποίησαν πυριτικό και εξαμεταφωφορικό νάτριο ως καταβυθιστικά αντιδραστήρια και το αντιδραστήριο LKD (μίγμα αμινών) ως συλλέκτη και πέτυχαν την παραγωγή συμπυκνώματος με περιεκτικότητες 0,17% SiO<sub>2</sub>, 0,69% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και 97,31% MgO και ανάκτηση σε MgO 78,86%.

Οι Zhu et al. (2014) ασχολήθηκαν ερευνητικά με τον διαχωρισμό πυριτικών ορυκτών και ασβεστίτη από κοίτασμα χαμηλής περιεκτικότητας σε μαγνησίτη με επίπλευση. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε περιελάμβανε τα εξής δυο στάδια επίπλευσης: α) αντίστροφη επίπλευση με τον καινοτόμο ανιονικό συλλέκτη BK428 για την απομάκρυνση των πυριτικών και β) επίπλευση με τον κατιονικό συλλέκτη BK420 για την απομάκρυνση του ασβεστίτη. Αυτό το σχήμα επίπλευσης είχε ως αποτέλεσμα να παραχθεί συμπύκνωμα με 47,02% MgO (τροφοδοσία 43,52% MgO) και ανάκτηση 71,64%. Επίσης, επιτεύχθηκε σημαντική μείωση της περιεκτικότητας σε προσμίξεις από 3,74% σε 0,29% SiO<sub>2</sub> και από 2,63% σε 0,93% CaO.

Άλλοι ερευνητές (Tan et al. 2015) μελέτησαν την δυνατότητα διαχωρισμού με επίπλευση μεταλλεύματος από την παραπάνω επαρχία που είχε μικρή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη αλλά μεγάλη σε πυριτικά και δολομίτη (45,85% MgO, 2,40% SiO<sub>2</sub> και 0,87% CaO). Το κύκλωμα που εφαρμόστηκε είχε στόχο την απομάκρυνση των στείρων (πυριτικά, δολομίτης) σε δυο στάδια: α) με αντίστροφη επίπλευση σε pH=7, χρησιμοποιώντας υδρύαλο ως τροποποιητικό αντιδραστήριο και τον ανιονικό συλλέκτη με εμπορικό όνομα BK428, και β) με νέα επίπλευση για την περαιτέρω απομάκρυνση των στείρων με εξαμεταφωφορικό νάτριο ως τροποποιητικό και τον κατιονικό συλλέκτη BK419B. Από την παραπάνω διαδικασία παράχθηκε συμπύκνωμα με ελαφρά καλύτερη περιεκτικότητα σε MgO αλλά σημαντικά μικρότερη σε βλαβερές προσμίξεις (46,81% MgO, 0,54% SiO<sub>2</sub> και 0,69% CaO) ενώ η ανάκτηση του μαγνησίτη ήταν 80,78%.

Με το πρόβλημα της απομάκρυνσης πυριτικών και ανθρακικών στείρων ασχολήθηκαν και άλλοι ερευνητές (Sun et al. 2017) εφαρμόζοντας δυο στάδια επίπλευσης σε λειοτριβημένο μετάλλευμα με μέγεθος  $-0,074\text{mm}$  σε ποσοστό 70%. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκε μίγμα αμινών ως συλλέκτης σε ποσότητα 150g/t. Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε σε βασικό pH, το οποίο ρυθμίστηκε με 800g/t ανθρακικό νάτριο, χρησιμοποιώντας μίγμα υδρύαλου και εξαμεταφωσφορικού νατρίου σε αναλογία 4:1 και συνολική ποσότητα 600g/t και ελαϊκό νάτριο ως συλλέκτη σε ποσότητα 1200g/t. Το κάθε στάδιο επίπλευσης πραγματοποιήθηκε δυο φορές. Η περιεκτικότητα του συμπυκνώματος ήταν 46,87% MgO, 0,41% SiO<sub>2</sub> και 0,91% CaO (τροφοδοσία 41,78% MgO, 4,21% SiO<sub>2</sub> και 3,15% CaO) και η ανάκτηση του μαγνησίτη 68,21%.

Σε πολλές περιπτώσεις κοιτασμάτων, ο μαγνησίτης και τα στείρα ορυκτά (χαλαζίας, δολομίτης) συναντώνται σε μικροκρυσταλλική μορφή, με αποτέλεσμα να απαιτείται λεπτομερής λειορίβηση για την αποδέσμευσή τους. Επίσης, λεπτομερή τεμαχία δημιουργούνται και κατά την διαδικασία της λειορίβησης, ακόμα και αν το πρωτογενές υλικό αποδεσμεύεται σε χονδρομερέστερα μεγέθη. Τα λεπτομερή τεμαχίδια έχουν πολλαπλή δυσμενή επίπτωση στον διαχωρισμό με επίπλευση τόσο από πλευράς ανάκτησης του χρήσιμου όσο και από πλευράς εκλεκτικότητας.

Οι Matis κ.ά. (1988) έκαναν δοκιμές εκλεκτικού διαχωρισμού με επίπλευση σε μαγνησίτη από δολομίτη, με πολύ λεπτομερές μέγεθος ( $-45+15\mu\text{m}$ ). Αρχικά έγιναν δοκιμές σε καθαρά ορυκτά με μίγμα λιπαρών οξέων ως συλλέκτη ενώ εξετάστηκε και η επίδραση διαφόρων τροποποιητικών αντιδραστηρίων, όπως η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC), το εξαμεταφωσφορικό και το πυροφωσφορικό νάτριο. Στη συνέχεια, έγιναν δοκιμές σε συνθετικά δείγματα τροφοδοσίας, οι οποίες έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, ιδίως κατά την αντίστροφη επίπλευση του μαγνησίτη.

Οι Yao κ.ά. (2016) διερεύνησαν την επίδραση των λεπτομερών τεμαχιδίων μαγνησίτη και δολομίτη κατά την απομάκρυνση του χαλαζία με αντίστροφη επίπλευση. Το μέγεθος του χαλαζία ήταν σχετικά μεγάλο ( $-100+65\mu\text{m}$ ), σε σύγκριση με το μέγεθος των άλλων ορυκτών. Τα αποτελέσματα της έρευνας, σε δυαδικά μίγματα χαλαζία - μαγνησίτη και χαλαζία - δολομίτη, έδειξαν ότι, σε pH=9 και με δωδεκυλαμίνη ως συλλέκτη, η ανάκτηση του χαλαζία στον αφρό ελαττώθηκε δραστικά (από 96,66% σε

37,15%), όταν το μέγεθος του μαγνησίτη είναι πολύ λεπτομερές ( $-5\mu\text{m}$ ). Αντίστοιχα, η ανάκτηση του χονδρομερέστερου χαλαζία ελαττώνεται σημαντικά (από 91,20% σε 75,08%), όταν το ποσοστό συμμετοχής του λεπτομερούς δολομίτη ( $-5\mu\text{m}$ ) αυξηθεί από 2,5% σε 20%.

Επίσης, έγιναν δοκιμές σε καθαρά ορυκτά χαλαζία και μαγνησίτη για να διερευνηθεί η απώλεια τεμαχιδίων λεπτομερούς μαγνησίτη στο απόρριμμα αντίστροφης επίπλευσης με αμίνη ως συλλέκτη του χαλαζία (Wang and Sun 2008). Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν το μέγεθος του μαγνησίτη και η επίδραση των ρυθμιστικών αντιδραστηρίων KD-1, που είναι το εμπορικό όνομα ενώσεων του ασβεστίου, και του αμύλου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ελάττωση του μεγέθους προκαλεί δραστική αύξηση του ρυθμού επίπλευσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι η επίπλευση του μαγνησίτη οφείλεται σε μηχανική παράσυρση. Αναφορικά με την δράση των παραπάνω αντιδραστηρίων, και τα δυο προκαλούν μείωση των λεπτομερών τεμαχιδίων στον αφρό που οφείλεται σε διαφορετικούς λόγους. Το KD-1 προκαλεί απομάκρυνση του μαγνησίτη από τον αφρό λόγω μείωσης του ιξώδους ενώ το άμυλο καταβυθίζει τον μαγνησίτη.

Αντίστοιχα, ο Özkan (2002) μελέτησε την επίδραση των υπερήχων κατά τον διαχωρισμό υπερλεπτομερών τεμαχιδίων, μεγέθους  $-38\mu\text{m}$ , από αρχικό κοίτασμα μαγνησίτη που περιείχε ασβεστίτη και σιδηρούχες αργίλους ως στείρο. Ο παραπάνω ερευνητής πραγματοποίησε δοκιμές στις εξής συνθήκες: συμβατικές δοκιμές απευθείας επίπλευσης μαγνησίτη, προεπεξεργασία της τροφοδοσίας με υπερήχους πριν την επίπλευση, και εφαρμογή υπερήχων κατά την επίπλευση. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ελαϊκό νάτριο ως συλλέκτης και πυριτικό νάτριο ως καταβυθιστικό. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν μικρή βελτίωση της περιεκτικότητας του συμπυκνώματος σε  $\text{MgO}$  και μείωσης των βλαβερών συστατικών, με σχετικά πιο αποδοτική διαδικασία να είναι αυτή με προεπεξεργασία με υπερήχους πριν την επίπλευση του μαγνησίτη.

Για πολύ λεπτομερή τεμαχίδια ( $-75+25\mu\text{m}$ ), ο Anastassakis (1999) ερεύνησε την δυνατότητα διαχωρισμού του μαγνησίτη από σερπεντίνη με εκλεκτική μαγνητική επικάλυψη του στείρου με πολύ λεπτομερή μαγνητίτη ( $-5\mu\text{m}$ ). Από δοκιμές σε καθαρά ορυκτά, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η εκλεκτική επικάλυψη του σερπεντίνη από λεπτομερή μαγνητίτη είναι δυνατή στην περιοχή  $\text{pH } 6 < \text{pH} < 11$ , ενώ ο



μαγνησίτης επικαλύπτεται ασθενώς για  $pH > 9$ . Δοκιμές που έγιναν σε τεχνητό μίγμα ορυκτών, 50% από το καθένα, τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν για  $pH = 6-8$ . Το μεγαλύτερο μέρος του σερπεντίνη (πάνω από 99,5%) απέκτησε μαγνητικό κάλυμμα και απομακρύνθηκε στο μαγνητικό προϊόν ενώ το μη μαγνητικό προϊόν (συμπύκνωμα μαγνησίτη) είχε κατά βάρος ανάκτηση περίπου 46%, περιεκτικότητα μαγνησίτη μεγαλύτερη από 99,5% και ανάκτηση μαγνησίτη 92% με 93%. Ο ίδιος μελέτησε την δυνατότητα διαχωρισμού λεπτομερών τεμαχιδίων μαγνησίτη από χαλαζία με εκλεκτική μαγνητική επικάλυψη του χαλαζία χρησιμοποιώντας καθαρά δείγματα ορυκτών και μαγνησίτη ως μαγνητικό μέσο (Anastassakis 2002). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι είναι δυνατός ο διαχωρισμός των λεπτομερών τεμαχιδίων μαγνησίτη από χαλαζία στην περιοχή  $6 < pH < 11$  χρησιμοποιώντας δωδεκυλαμίνη και κηροζίνη. Βέλτιστα αποτελέσματα ελήφθησαν σε  $pH = 8$ , με το μη μαγνητικό προϊόν να έχει κατά βάρος ανάκτηση 50,9%, περιεκτικότητα 94,1% σε μαγνησίτη και ανάκτηση μαγνησίτη 95,4%.

Το αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι ο διαχωρισμός πολύ λεπτομερών τεμαχιδίων στείρων ορυκτών από πολύ λεπτομερή μαγνησίτη, με εκλεκτική συσσωμάτωση και επακόλουθο διαχωρισμό των συσσωματωμένων τεμαχιδίων από τα μη συσσωματωμένα, μέθοδος που περιελάμβανε τα εξής δυο στάδια: α) εκλεκτική συσσωμάτωση των στείρων ορυκτών, κάποια από τα οποία έχουν μαγνητικές ιδιότητες, και β) διαχωρισμό των συσσωματωμάτων από αυτά που δεν έχουν συσσωματωθεί, με καθίζηση ή μαγνητικό διαχωρισμό. Κατ' αρχή, έγιναν προκαταρκτικές δοκιμές σε καθαρά ορυκτά, στη συνέχεια σε τεχνητά μίγματα, και τέλος στο μετάλλευμα ως έχει.

Σε όλες τις δοκιμές, χρησιμοποιήθηκε φυσικό μετάλλευμα μαγνησίτη. Ακόμα και στις προκαταρκτικές δοκιμές που χρησιμοποιήθηκαν μεμονωμένα ορυκτά ή τεχνητά μίγματα, αυτά προέρχονταν από το φυσικό μετάλλευμα και είχαν διαχωριστεί οπτικά με χειροδιαλογή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ

#### 5.1 Προβλήματα διαχωρισμού λεπτομερών τεμαχιδίων

Κατά την φάση της κατάτμησης ενός μεταλλεύματος, δημιουργείται ένα μεγάλο εύρος μεγεθών τεμαχιδίων. Αν και δεν υπάρχει ένα γενικά αποδεκτό σύστημα χαρακτηρισμού των τεμαχιδίων των ορυκτών από πλευράς μεγέθους, η παρακάτω ταξινόμηση φαίνεται ότι είναι ικανοποιητική (Sivamohan 1990). Σύμφωνα με αυτή, τα τεμαχίδια των ορυκτών χαρακτηρίζονται ως: χονδρομερή για μέγεθος  $+500\mu\text{m}$ , ενδιάμεσα για μέγεθος  $-500\mu\text{m}+100\mu\text{m}$ , λεπτομερή για μέγεθος  $-100\mu\text{m}+20\mu\text{m}$ , πολύ λεπτομερή για μέγεθος  $-20\mu\text{m}+5\mu\text{m}$ , υπερλεπτομερή για μέγεθος  $-5\mu\text{m}+1\mu\text{m}$ , κολλοειδή για μέγεθος  $-1\mu\text{m}+0.2\mu\text{m}$  size, και υπερκολλοειδή για μέγεθος  $-0.2\mu\text{m}$ .

Η δημιουργία λεπτομερών τεμαχιδίων είναι αναπόφευκτη κατά την διαδικασία ελάττωσης του μεγέθους των τεμαχιδίων για να επιτευχθεί αποδέσμευση. Το μέγεθος της αποδέσμευσης, και, συνεπώς, το ποσοστό των λεπτομερών τεμαχιδίων, εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε χρήσιμα συστατικά, το μέγεθος της νησίδας, τη σύνδεσή τους με το στείρο, το κύκλωμα της λειοτρίβησης, κλπ. Το πρόβλημα της δημιουργίας λεπτομερών, και ακόμα μικρότερων, τεμαχιδίων γίνεται ιδιαίτερα έντονο στις περιπτώσεις που απαιτείται λειοτρίβηση σε λεπτομερές μέγεθος για να επιτευχθεί ικανοποιητικός βαθμός αποδέσμευσης, όπως συμβαίνει στα πτωχά μεταλλεύματα. Σε αυτή την περίπτωση, οι μέθοδοι και το κύκλωμα εμπλουτισμού έχουν στόχο τον αποδοτικό διαχωρισμό των χρήσιμων ορυκτών από τα στείρα, πράγμα που δεν είναι εύκολο με τις κλασικές μεθόδους διαχωρισμού. Ακόμα και η επίπλευση, που είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τον διαχωρισμό λεπτομερών τεμαχιδίων, συχνά αποτυγχάνει να δώσει συμπυκνώματα με ικανοποιητική περιεκτικότητα και υψηλή ανάκτηση, ταυτόχρονα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια χρήσιμων συστατικών στα απορρίμματα ή την αδυναμία εκμετάλλευσης των πτωχών κοιτασμάτων.

Αν και το πρόβλημα του διαχωρισμού λεπτομερών και υπερλεπτομερών τεμαχιδίων έχει επισημανθεί εδώ και πολλά χρόνια (Gaudin et al. 1931, Arbiter 1979), εξακολουθεί να παρουσιάζει διαχρονικά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Μέχρι σήμερα, έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα αναφορικά με την επίδραση του μεγέθους των τεμαχιδίων στην επίπλευση, καθώς είναι η μέθοδος διαχωρισμού με την μεγαλύτερη

εφαρμογή σε λεπτομερή τεμαχίδια (Green and Duke 1962, Fuerstenau 1980, Feng and Aldrich 1999, Rahman et al. 2012, Ran et al. 2019).

Τα κυριότερα προβλήματα που συνδέονται με την δυσκολία διαχωρισμού των λεπτομερών τεμαχιδίων οφείλονται στις ιδιότητές τους, όπως μικρή μάζα, μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεγάλη ειδική επιφανειακή ενέργεια (Fuerstenau 1980). Οι παραπάνω ιδιότητες προκαλούν προβλήματα κατά την επίπλευση, όπως παγιδεύσεις στον αφρό, μεγάλη κατανάλωση αντιδραστηρίων, επικάλυψη της επιφάνειας των τεμαχιδίων με άλλα, μεγάλη συγκέντρωση ιόντων, μη εκλεκτική προσρόφιση αντιδραστηρίων, μεγάλη σταθερότητα αφρού, κλπ.

## **5.2 Μέθοδοι Διαχωρισμού**

Καθώς η μεταλλευτική δραστηριότητα στρέφεται στην εκμετάλλευση όλο και πιο δύσκολων κοιτασμάτων από πλευράς σύνθεσης και δομής, η επίτευξη μεγάλου βαθμού αποδέσμευσης προϋποθέτει μεγαλύτερους χρόνους λειοτρίβησης και μικρότερα μεγέθη τεμαχιδίων, με αποτέλεσμα το πρόβλημα με τον διαχωρισμό των λεπτομερών τεμαχιδίων να γίνεται πιο έντονο. Συνεπώς, είναι ανάγκη να βελτιωθούν οι υπάρχουσες μέθοδοι διαχωρισμού ή να εφαρμοστούν νέες, που βασίζονται στις διαφορές των φυσικών ή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ορυκτών.

Στην περίπτωση εφαρμογής φυσικών μεθόδων, οι προσπάθειες έχουν εστιαστεί στην ανάπτυξη καινοτόμων μηχανημάτων ή στην τεχνολογική βελτίωση των υπαρχόντων ώστε να γίνουν κατάλληλα για την επεξεργασία λεπτομερών τεμαχιδίων.

Ο διαχωρισμός των λεπτομερών τεμαχιδίων με βαρυτομετρικές μεθόδους έχει βελτιωθεί σημαντικά με την κατασκευή καινοτόμων μηχανημάτων, των οποίων η λειτουργία βασίζεται στη φυγόκεντρη κίνηση των τεμαχιδίων, αποκλειστικά ή σε συνδυασμό με παλμική κίνηση, ταλάντωση ή ροή μεμβράνης νερού. Τα μηχανήματα που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι (Anastassakis 2014): οι φυγόκεντρικοί υδροσυγκεντρωτές, ο πολυβαρυτομετρικός (MGS) διαχωριστής Mozley, ο συγκεντρωτής Knelson, ο συγκεντρωτής Falcon, ο διαχωριστής πολλαπλών καταστρωμάτων Bartles-Mozley, ο διαχωριστής Duplex, ο διαχωριστής διασταυρουμένων ταινιών Bartles, κλπ.

Επίσης, η τροποποίηση ορισμένων χαρακτηριστικών των υγρών μαγνητικών διαχωριστών υψηλής έντασης, τύπου Jones, και η ανάπτυξη υψηλής έντασης υπεραγωγίμων μαγνητικών διαχωριστών βελτίωσε σημαντικά την απόδοση του διαχωρισμού στα λεπτομερή τεμαχίδια. Έτσι, έγινε δυνατόν σε βιομηχανικό επίπεδο, να διαχωριστούν ασθενώς μαγνητικά τεμαχίδια με μέγεθος μέχρι 2μm και να απομακρυνθούν επιβλαβείς προσμίξεις από λεπτομερή βιομηχανικά ορυκτά (Wasmuth and Unkelbach 1991, Chen et al. 2009, Chen et al. 2013, da Silva and da Luz 2013).

Αναφορικά με τον ηλεκτροστατικό διαχωρισμό των λεπτομερών τεμαχιδίων, οι ερευνητικές προσπάθειες στράφηκαν στην ανάπτυξη διαχωριστών που βασίζονται στην ανάπτυξη φορτίων με τριβή. Σε εργαστηριακό επίπεδο, τα αποτελέσματα του διαχωρισμού διαφόρων ορυκτών και ανθράκων ήταν επιτυχή αλλά δεν υπάρχουν αναφορές για βιομηχανικές εφαρμογές (Anastassakis 2014).

Οι φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού λεπτομερών τεμαχιδίων βασίζονται κυρίως στην τροποποίηση ή στον συνδυασμό υπαρχόντων μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται κατά κυρίως στην επίπλευση ή στην συσσωμάτωση των λεπτομερών τεμαχιδίων (Anastassakis 2012). Για να υπερνικηθούν τα προβλήματα που συνδέονται με την επίπλευση των λεπτομερών τεμαχιδίων, έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα που οδήγησε στην ανάπτυξη νέων διαδικασιών (π.χ., επίπλευση με διαλελυμένο αέρα, ηλεκτρο-επίπλευση, επίπλευση ελαίου) αλλά και νέων κυψελών επίπλευσης, όπως η κυψέλη Jameson. Επίσης, έχουν δοκιμαστεί διάφορες μέθοδοι που περιλαμβάνουν συσσωμάτωση, όπως η εκλεκτική συσσωμάτωση υδρόφοβων τεμαχιδίων και η εκλεκτική διασπορά/συσσωμάτωση (Tsoni and Anastassakis 2008, Yu and Attia 1987). Τέλος, ορισμένες διαδικασίες περιλαμβάνουν συνδυασμό μεθόδων, όπως η εκλεκτική μαγνητική επικάλυψη, η επίπλευση φέροντος μέσου και η επίπλευση συσσωματωμάτων (Anastassakis 2014, Green and Duke 1962, Koh and Warren 1977).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εξέλιξη των μηχανημάτων των φυσικών μεθόδων εμπλουτισμού (βαρυτομετρικός, μαγνητικός, ηλεκτροστατικός), έχει επιλύσει αρκετά προβλήματα διαχωρισμού σε πρακτικό επίπεδο, δεδομένου ότι έχουν εφαρμοστεί αποτελεσματικά στη βιομηχανία για αρκετά μικρό μέγεθος τεμαχιδίων (σε πολλές περιπτώσεις μέχρι 10 μm). Αντίθετα, οι φυσικοχημικές μέθοδοι διαχωρισμού

υστερούν σε εφαρμογή έναντι των φυσικών, επειδή είναι ευαίσθητες στις φυσικοχημικές παραμέτρους που ελέγχουν την πορεία του διαχωρισμού.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, έγιναν προσπάθειες διαχωρισμού των στείρων ορυκτών από τον μαγνησίτη, σε πολύ μικρό μέγεθος, εφαρμόζοντας εκλεκτική συσσωμάτωση των στείρων, λόγω υδροφοβίας. Η πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας σε σχέση με τις μέχρι τώρα έγκειται στην ταυτόχρονη και καθολική συσσωμάτωση των στείρων, ορισμένα από τα οποία έχουν μαγνητικές ιδιότητες. Αυτό το γεγονός επιτρέπει τον επακόλουθο διαχωρισμό των μαγνητικών συσσωματωμάτων των στείρων από τον λεπτομερή μαγνησίτη με εφαρμογή μαγνητικού διαχωρισμού. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε το φυσικό πέτρωμα και όχι καθαρής μορφής ορυκτά.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΞΥ ΛΕΠΤΟΜΕΡΩΝ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ ΣΕ ΑΙΩΡΗΜΑ

Η εκλεκτική συσσωμάτωση λεπτομερών τεμαχιδίων σε χονδρομερέστερα καθώς επίσης και η πυκνότητα της συσσωμάτωσης επιτυγχάνονται με έλεγχο της ολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των τεμαχιδίων του πολφού. Η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δυο τεμαχιδίων δίνεται από την γενική σχέση (Anastassakis 2012):

$$V_T = V_B + V_A + V_E + V_{HDN} + V_{HPB} + V_{ST} + V_{ASSOC} + V_M + V_{BR} \quad (3)$$

όπου: α)  $V_B$  η ενέργεια αλληλεπίδρασης που οφείλεται σε δυνάμεις Born, β)  $V_A$  η ενέργεια που οφείλεται σε δυνάμεις London-Van der Waals, γ)  $V_E$  η ενέργεια που οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικής διπλής στιβάδας, δ)  $V_{HDN}$  η ενέργεια που οφείλεται σε δυνάμεις ενυδάτωσης, ε)  $V_{HPB}$  η ενέργεια που οφείλεται σε δυνάμεις μεταξύ υδρόφοβων επιφανειών, στ)  $V_{ST}$  η ενέργεια που οφείλεται σε ανασχετικές δυνάμεις, ζ)  $V_{ASSOC}$  η ενέργεια που οφείλεται σε δυνάμεις σύνδεσης υδρογονανθρακικών αλύσεων, η)  $V_M$  η ενέργεια που οφείλεται σε μαγνητικές δυνάμεις, και θ)  $V_{BR}$  η ενέργεια που οφείλεται σε δυνάμεις σύνδεσης αλύσεων πολυμερών αντιδραστηρίων.

Εκτός από τις παραπάνω, οι ενέργειες αλληλεπίδρασης Born, ανασχετικών δυνάμεων, ενυδάτωσης και σύνδεσης πολυμερών αλύσεων, συνήθως, δεν λαμβάνονται υπ' όψη γιατί ισχύουν είτε για πολύ μικρές αποστάσεις τεμαχιδίων είτε για ειδικές συνθήκες πολφού (π.χ., μεγάλη συγκέντρωση αλάτων ή παρουσία πολυμερών στον πολφό). Επίσης, οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπ' όψη μόνο όταν τα τεμαχίδια έχουν μαγνητικές ιδιότητες και βρίσκονται σε μαγνητικό πεδίο.

Συνεπώς, παρουσία συλλεκτών και μαγνητικού πεδίου, η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης  $V_T$  μεταξύ δύο τεμαχιδίων δίνεται από τη σχέση:

$$V_T = V_A + V_E + V_{HPB} + V_{ASSOC} + V_M \quad (4)$$

Στη συνέχεια, περιγράφεται σύντομα κάθε μία από τις παραπάνω ενέργειες αλληλεπίδρασης και δίνεται η έκφρασή τους.

α) Αλληλεπιδράσεις van der Waals,  $V_A$

Οι δυνάμεις αυτές που ασκούνται μεταξύ ορυκτών είναι ελκτικές και οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων (δυνάμεις Debye), διπόλων/επαγομένων διπόλων (δυνάμεις Keesom), και μη πολικών μορίων ή ατόμων (δυνάμεις London). Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μακροσκοπικών τεμαχιδίων προκύπτει από το άθροισμα των παραπάνω αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των ατόμων ή των μορίων των δύο τεμαχιδίων. Οι δυνάμεις αυτές εξαρτώνται από το είδος των ορυκτών (ή γενικότερα των υλικών) και από την απόσταση μεταξύ των τεμαχιδίων.

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης εξ αιτίας αυτών των δυνάμεων εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχιδίων, τη μεταξύ τους απόσταση και το είδος των τεμαχιδίων (Vervey and Overbeek 1948, Schenkel and Kitchener 1960).

β) Αλληλεπιδράσεις ηλεκτρικής διπλής στιβάδας,  $V_E$

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται στην επικάλυψη των διάχυτων τμημάτων των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων των δύο τεμαχιδίων, καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η έλξη ή η άπωση των τεμαχιδίων ανάλογα με το πρόσημο του φορτίου των επιφανειών τους. Κατά την αλληλεπίδραση παραμένει σταθερό είτε το δυναμικό είτε το φορτίο της επιφάνειας με αντίστοιχη μεταβολή του άλλου μεγέθους. Στην πραγματικότητα επικρατεί μία ενδιάμεση κατάσταση, δηλαδή το φορτίο και το δυναμικό της επιφάνειας μεταβάλλονται ταυτόχρονα.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αλληλεπίδραση φαίνεται να περιγράφεται καλύτερα υπό σταθερό επιφανειακό φορτίο. Σε αυτήν την περίπτωση η αλληλεπίδραση μεταξύ δυο διαφορετικών τεμαχιδίων εξαρτάται από το επιφανειακό φορτίο των τεμαχιδίων και την μεταξύ τους απόσταση (Hogg et al. 1966).

γ) Αλληλεπιδράσεις υδροφοβίας,  $V_{HPB}$

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται σε ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ υδρόφοβων τεμαχίων. Παρά την σχετική αβεβαιότητα και τις διαφορετικές απόψεις αναφορικά με την προέλευση και τον μηχανισμό αυτών των δυνάμεων, αυτές οι αλληλεπιδράσεις πιστεύεται ότι οφείλονται στη διαταραχή της δομής του νερού

κοντά στην επιφάνεια των υδρόφοβων τεμαχιδίων, καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους (Johnson et al. 2000).

Για δυο διαφορετικά σφαιρικά τεμαχίδια, με αντίστοιχο πάχος προσροφημένης στιβάδας  $\delta_1$  και  $\delta_2$ , η ενέργεια λόγω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχιδίων, το πάχος επικάλυψης με το αντιδραστήριο και την μεταξύ τους απόσταση (Israelachvilli and Pushley 1982).

δ) Αλληλεπιδράσεις σύνδεσης υδρογονανθρακικών αλύσεων,  $V_{ASSOC}$

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ελκτικές και εξαρτώνται από το μέγεθος των τεμαχιδίων, το πάχος της προσροφημένης στιβάδας, τη συγκέντρωση του αντιδραστηρίου στη στιβάδα και τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του αντιδραστηρίου (Lu et al. 1988).

ε) Μαγνητικές αλληλεπιδράσεις,  $V_M$

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αποκτούν σημασία στη σταθερότητα αιωρήματος τεμαχιδίων παραμαγνητικών ορυκτών, μόνο όταν τα τεμαχίδια βρίσκονται υπό την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ελκτικές και ελαττώνουν τη σταθερότητα του αιωρήματος. Η ενέργεια μεταξύ δυο ίδιων τεμαχιδίων εξαρτάται από το μέγεθος των τεμαχιδίων, τα χαρακτηριστικά του μαγνητικού πεδίου και τις μαγνητικές ιδιότητες των τεμαχιδίων (Watson 1976, Svoboda 1981).

Σε περίπτωση που δεν υπάρχει ενεργειακό φράγμα, τότε το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης είναι συσσωμάτωση. Σε αντίθετη περίπτωση, τα τεμαχίδια παρεμποδίζονται να έρθουν σε επαφή και να συσσωματωθούν.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

#### 7.1 Υλικά – Προπαρασκευή

Οι εργαστηριακές δοκιμές που αφορούσαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Σε όλες τις αναλύσεις και δοκιμές χρησιμοποιήθηκε φυσικό υλικό που προερχόταν από κοιτάσμα μαγνησίτη της περιοχής του Μαντουδίου Ευβοίας.

Για τις ορυκτολογικές αναλύσεις και τις δοκιμές σε καθαρά ορυκτά, χρησιμοποιήθηκαν μακροσκοπικά καθαρά τεμάχια, σχετικά μεγάλου μεγέθους και όσο το δυνατό ομοιόμορφης σύστασης, που διαχωρίστηκαν από το αρχικό υλικό με χειροδιαλογή. Τα τεμάχια του λευκόλιθου ήταν εύκολο να προσδιοριστούν μακροσκοπικά εξ αιτίας του λευκού χρώματός του. Αντίθετα, τα στείρα τεμάχια είχαν διάφορα χρώματα και γιαυτό έγινε προσπάθεια ομαδοποίησής τους ανάλογα με το χρώμα τους.

Τα προς εξέταση δείγματα υποβλήθηκαν αρχικά σε διαδοχικές θραύσεις σε θραυστήρα σιαγόνων και κωνικό. Στη συνέχεια, στο προϊόν της κατάτμησης έγινε λειοτρίβηση σε πορσελάνινο σφαιρόμυλο, χρησιμοποιώντας ως αλεστικό μέσο σφαίρες πορσελάνης, διαφόρων μεγεθών. Το προϊόν της λειοτρίβησης υποβαλλόταν σε κοσκίνηση με άνοιγμα βροχίδας κοσκίνου 75 mm. Το υπεμέγεθος ανακυκλωνόταν στον σφαιρόμυλο για περαιτέρω λειοτρίβηση και μείωση του μεγέθους του σε -75 mm.

Στη συνέχεια, το κάθε δείγμα υποβλήθηκε σε ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (X-rays Diffraction, XRD). Η εξέταση των δειγμάτων έγινε με περιθλασίμετρο ακτίνων-X, τύπου D8 Focus Bruker, με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: ακτινοβολία CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), φίλτρο Ni, ένταση ρεύματος 30 mA, τάση 40 kV και ταχύτητα γωνιόμετρου 1°/min. Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις χαρακτηριστικές τους ανακλάσεις.

Τα παραπάνω δείγματα χρησιμοποιήθηκαν και για τις προκαταρκτικές δοκιμές σε καθαρά ορυκτά. Για τις δοκιμές με μαγνησίτη χρησιμοποιήθηκε το αντίστοιχο δείγμα

που είχε συλλεγεί με χειροδιαλογή και είχε υποστεί ελάττωση μεγέθους. Το στείρο υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές προέκυψε από τα παραπάνω δείγματα, έπειτα από ανάμιξη σε συγκεκριμένες αναλογίες. Για τη λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης Jones.

## 7.2 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X

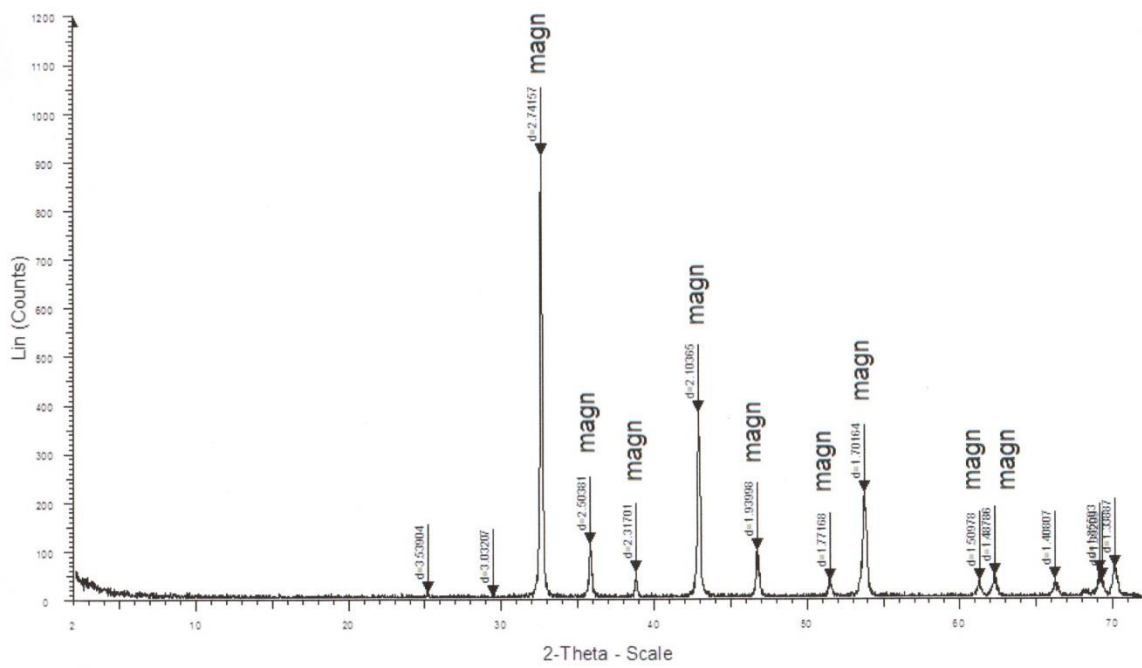
Στα Σχήματα 3-8 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα για τα διάφορα συστατικά του κοιτάσματος, έπειτα από μακροσκοπική παρατήρηση και χειροδιαλογή. Με εξαίρεση τον σепιόλιθο, για τα υπόλοιπα συστατικά παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες φωτογραφίες. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Από το ακτινοδιάγραμμα του μαγνησίτη (Σχήμα 3) προκύπτει ότι ο μαγνησίτης που χρησιμοποιήθηκε στις προκαταρκτικές δοκιμές (καθαρά ορυκτά και τεχνητά μίγματα) ήταν καθαρός ενώ τα τεμάχια που συλλέχθηκαν είχαν χαρακτηριστικό λευκό χρώμα, όπως φαίνεται στη φωτογραφία του Σχήματος 3α.
- Αναφορικά με τα σκουρόχρωμα στείρα τεμάχια του δείγματος 1, η ορυκτολογική ανάλυση με XRD (Σχήμα 4) έδειξε ότι αυτά αποτελούνται από χρυσοτίλη (Chr), ιλμενίτη (Il) και φορστερίτη (Fo). Σχεδόν ίδια ήταν η ορυκτολογική σύσταση των στείρων τεμαχίων του δείγματος 2 (Σχήμα 5), παρά το γεγονός ότι αυτά είχαν κιτρινοπράσινο χρώμα, πλην όμως, εκτός των παραπάνω, προσδιορίστηκε και μικρή ποσότητα τάλκη (Talc). Τα στείρα τεμάχια του δείγματος 3, τα οποία παρουσιάζουν εντονότερο κίτρινο χρώμα σε σχέση με το δείγμα 2, αποτελούνται κυρίως από χρυσοτίλη, όπως φαίνεται στη φωτογραφία και το ακτινοδιάγραμμα του Σχήματος 6, με μικρή ποσότητα μαγνησίτη και δολομίτη.
- Από το ακτινοδιάγραμμα του δείγματος στείρου 4 (Σχήμα 7), του οποίου το χρώμα είναι κυρίως λευκό με κίτρινες αποχρώσεις, φαίνεται ότι αυτό αποτελείται κυρίως από μαγνησίτη (Magn) ενώ συνυπάρχουν χρυσοτίλης και δολομίτης (Dol).

- Τέλος, στο δείγμα προσδιορίστηκε και σεπιόλιθος (Sep) σε πολύ μικρή ποσότητα (Σχήμα 8).



(α)

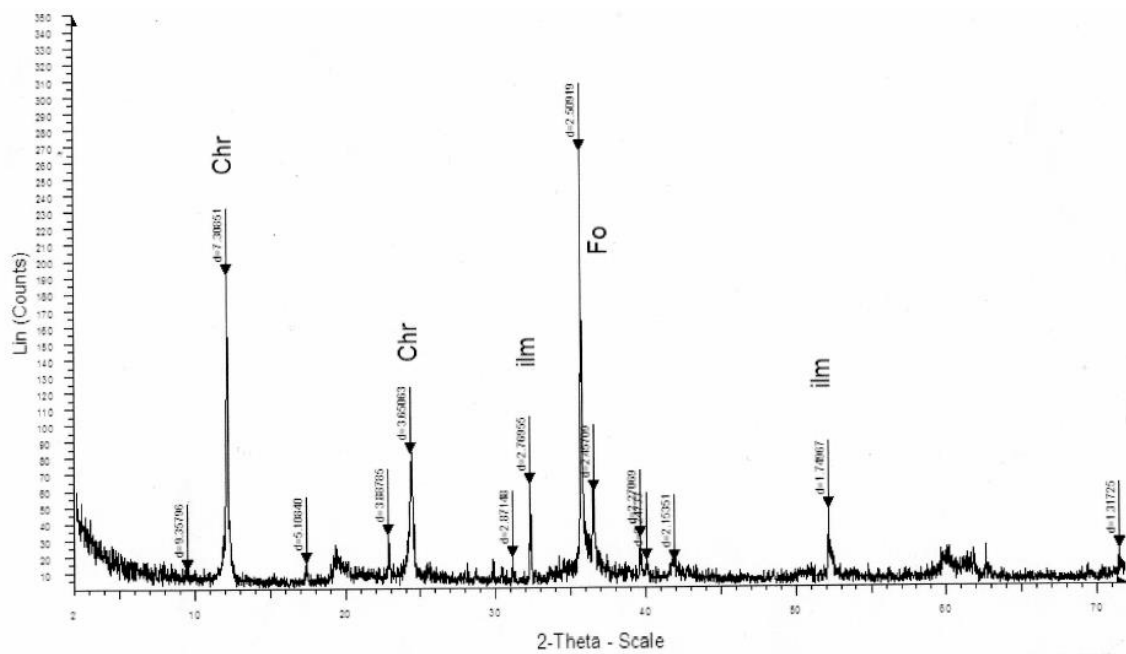


(β)

Σχήμα 3. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για τον μαγνησίτη



(α)

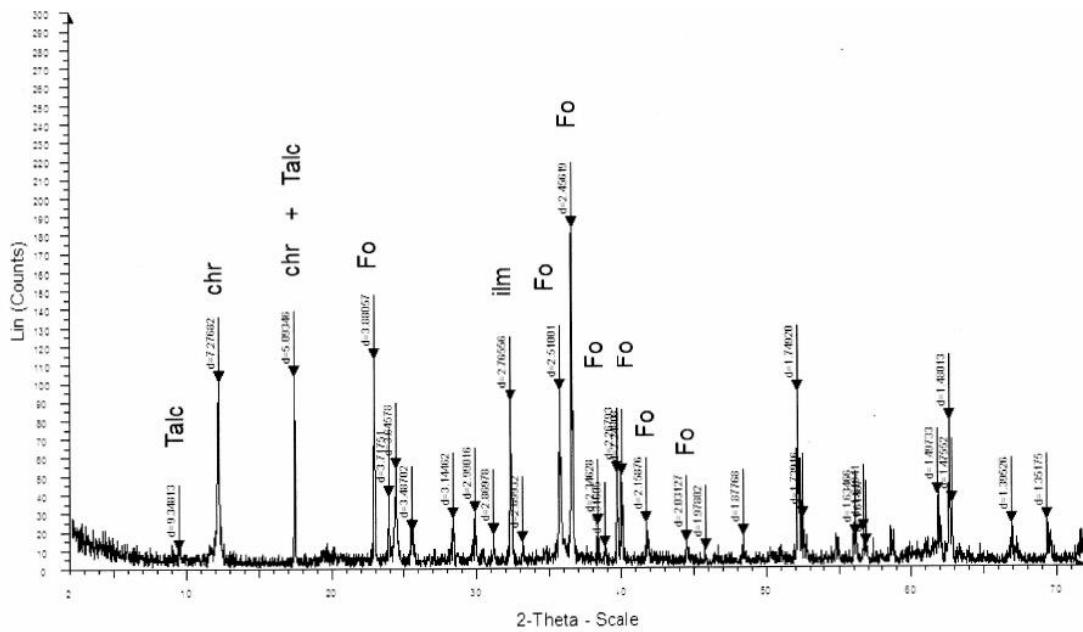


(β)

Σχήμα 4. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 1



(α)

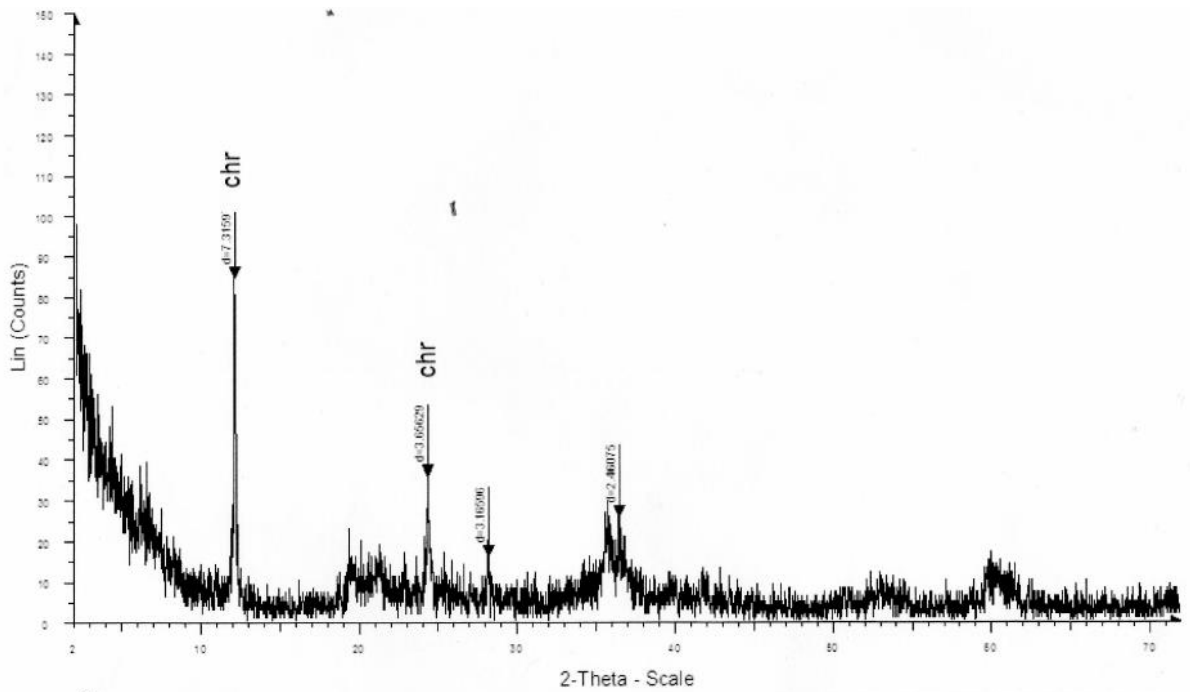


(β)

Σχήμα 5. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 2



(α)

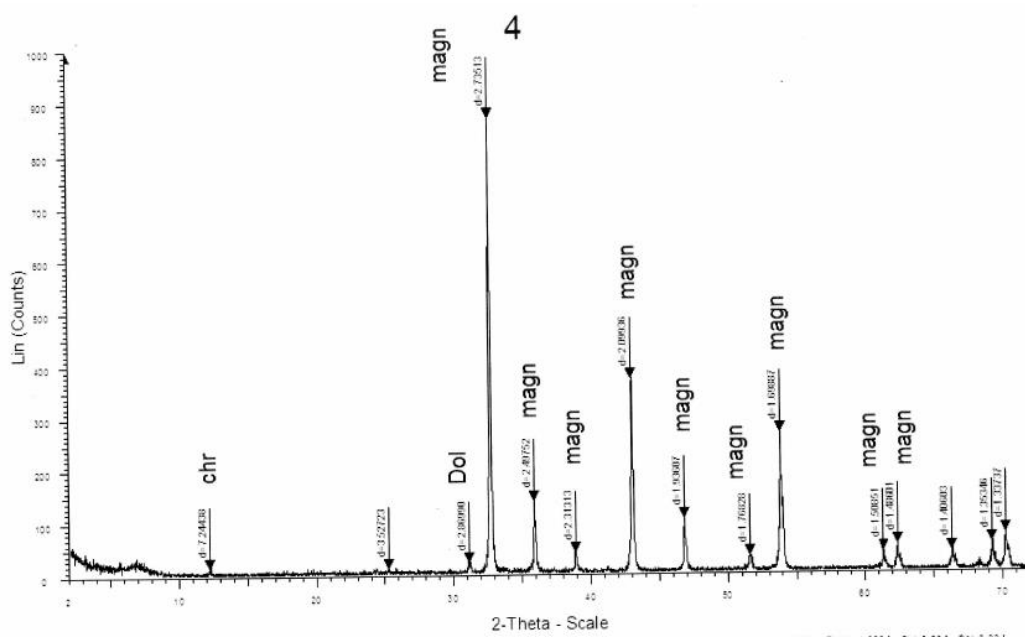


(β)

Σχήμα 6. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 3

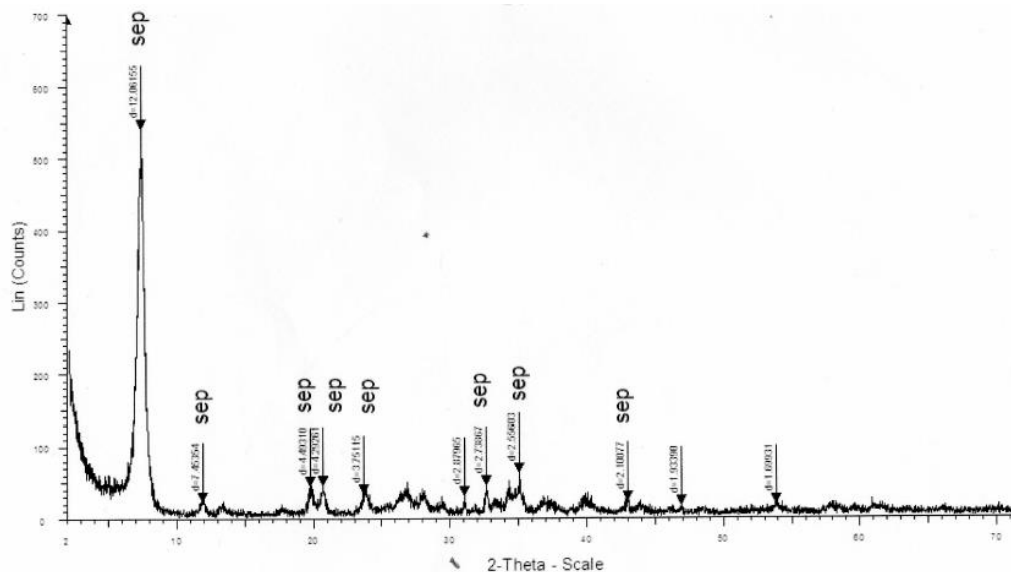


(α)



(β)

Σχήμα 7. Φωτογραφία (α) και ακτινοδιάγραμμα (β) για το δείγμα στείρου 4



Σχήμα 8. Ακτινοδιάγραμμα για το δείγμα στείρου 5

Από τα προαναφερθέντα προκύπτει ότι τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του δείγματος είναι μαγνησίτης ( $MgCO_3$ ), σερπεντίνης με τη μορφή χρυσοτίλη  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$ , ολιβίνης με τη μορφή φορστερίτη ( $Mg_2SiO_4$ ) και ιλμενίτης ( $FeTiO_3$ ) ενώ σε μικρή ποσότητα συναντάται τάλκης  $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ , δολομίτης  $[CaMg(CO_3)_2]$ , και σεπιόλιθος  $[Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$ .

Στις προκαταρκτικές δοκιμές και στις δοκιμές με συνθετικά μίγματα χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά από χειροδιαλογή καθαρών κόκκων. Πρέπει να σημειωθεί ότι το στείρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα από τα τέσσερα παραπάνω στείρα δείγματα με συγκεκριμένη αναλογία που διατηρήθηκε σταθερή. Από το μίγμα αυτό εξαιρέθηκε ο σεπιόλιθος εξ αιτίας της πολύ μικρής αναλογίας του στο δείγμα.

Εκτός από τις δοκιμές σε καθαρά και συνθετικά δείγματα, έγιναν στο τέλος δοκιμές σε σχετικά λεπτομερές απόρριμμα από επεξεργασία μαγνησίτη. Σε αυτό το δείγμα έγινε ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η οποία έδειξε ότι το δείγμα περιείχε όλα τα παραπάνω ορυκτά καθώς επίσης μικρή ποσότητα ασβεστίτη ( $CaCO_3$ ) και χαλαζία ( $SiO_2$ ).

Παρακάτω δίνονται ορισμένα χαρακτηριστικά για τα κυριότερα στείρα ορυκτά του μαγνησίτη, που είναι ο χρυσοτίλης, ο φορστερίτης και ο ιλμενίτης.



Ο χρυσοτίλης είναι μία ένυδρη μονοκλινής μορφή πυριτικού μαγνησίου, με γενικό τύπο  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  ή  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Επίσης, περιέχει μικρές ποσότητες σιδήρου, χρωμίου, κοβαλτίου, νικελίου και σκανδίου ως προσμείξεις. Παρουσιάζει ινώδη μορφή. Οι ίνες του αποτελούνται από μονάδες που περιέχουν μια εσωτερική στρώση από πυριτικά τετράεδρα και μία εξωτερική στρώση οκταέδρων  $Mg(OH)_2$ , με αποτέλεσμα αρκετές τέτοιες στιβάδες να δημιουργούν μία σωληνωτή δομή, που οφείλεται στην δομική παρέκκλιση μεταξύ του βρουσίτη και των πυριτικών (Daykin 1971, Whittaker 1957). Τα πυριτικά τετράεδρα ενώνονται με τις στοιβάδες του βρουσίτη μέσω οξυγόνου ενώ μεταξύ κάθε δύο στοιβάδων Si-O- και MgOH παρεμβάλλεται μία ελεύθερη στρώση βρουσίτη, που συγκρατώνται μεταξύ τους σε μία ισχυρή δομή με δεσμό υδρογόνου. Το πιο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό της δομής της επιφάνειας του χρυσοτίλη είναι ότι υπάρχουν δύο είδη ζευγών Mg-OH. Η απομάκρυνση των -MgOH με χημικό τρόπο εκθέτει τα ένυδρα ζεύγη -Si-O- στην εξωτερική επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι ίνες να είναι πολύ ευπαθείς στα οξέα (Atkinson and Rickards 1971). Η απομάκρυνση των  $Mg^{2+}$  έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας λιγότερο ένυδρης δομής και το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου, που προσδίδουν μηχανική αντοχή στις ίνες. Αυτό δίνει ώθηση στη δημιουργία ταινιών, έπειτα από βαθμιαία αποξήλωση της ινώδους δομής, και την απώλεια της μηχανικής αντοχής, με την αλλαγή να είναι ανάλογη του βαθμού απομάκρυνσης των  $Mg^{2+}$  (Atkinson and Rickards 1971).

Ο ιμμενίτης είναι ένα από τα πιο σημαντικά ορυκτά του τιτανίου (Bulatovic and Wyslouzil 1999, Chachula and Liu 2003). Εξ αιτίας της μείωσης των διαθεσίμων αποθεμάτων του ρουτίλιου ( $TiO_2$ ), ο ιμμενίτης είναι το κύριο ορυκτό για την παραγωγή μεταλλικού τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου (Samal et al., 2009). Ο γενικός τύπος του ιμμενίτη είναι  $(Fe, Mg, Mn)TiO_3$ , με μόνο μία μικρή ποσότητα Fe, κατά κύριο λόγο, ή Ti, δευτερευόντως, να αντικαθίσταται από Mg και Mn (Deer et al. 2013, Didenko and Efremov 2004, Pownceby et al. 2008). Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό του είναι ο βαρυτομετρικός, ο μαγνητικός και ο ηλεκτροστατικός διαχωρισμός καθώς και συνδυασμός αυτών. Αυτές οι μέθοδοι δεν είναι αποτελεσματικές, όταν ο ιμμενίτης είναι διάσπαρτος στο απόρριμμα. Σε αυτή την περίπτωση, η επίπλευση προτείνεται ως η πιο κατάλληλη μέθοδος για τον διαχωρισμό του ιμμενίτη (Song and Tsai 1989, Fan and Rowson 2000, Fan et al. 2009).

Ο φορστερίτης ( $Mg_2SiO_4$ ) είναι νησοπυριτικό ορυκτό της ομάδας του ολιβίνη, το οποίο, μαζί με τον φαυαλίτη ( $Fe_2SiO_4$ ), αποτελούν τα ακραία μέλη της σειράς του ολιβίνη. Αποτελούνται από ανεξάρτητα πυριτικά τετράεδρα, τα οποία συνδέονται με τα αντίστοιχα δισθενή κατιόντα, το καθένα από τα οποία περιβάλλεται από έξι γειτονικά οξυγόνα. Επειδή τα ορυκτά αυτά αποτελούν ισόμορφη σειρά, δεν συναντώνται σε καθαρή μορφή αλλά ο φορστερίτης περιέχει μόρια φαυαλίτη μέχρι 10% και αντίστροφα. Εκτός των ακραίων, τα ενδιάμεσα μέλη της ισόμορφης σειράς φορστερίτη-φαυαλίτη είναι (Κατερινόπουλος και Μαγκανάς 1995): ο χρυσόλιθος (φαυαλίτης 10-30%), ο υαλοσιδερίτης (φαυαλίτης 30-50%), ο ωρτονόλιθος (φαυαλίτης 50-70%) και ο σιδηρο-ωρτονόλιθος (φαυαλίτης 70-90%). Όλα τα παραπάνω μέλη περιγράφονται με τον γενικό όρο ολιβίνης.

Ο φορστερίτης συναντάται σε βασικά και υπερβασικά πυριγενή πετρώματα, τα οποία είναι κυρίως πλούσια σε μαγνήσιο και σίδηρο (σιδηρομαγνησιούχα) και δεν είναι κορεσμένα σε διοξείδιο του πυριτίου αναφορικά με τη χημική σύσταση. Ο φορστερίτης (και τα άλλα ορυκτά της ομάδας του ολιβίνης) έχουν πολύ υψηλό σημείο τήξης και είναι τα πρώτα ορυκτά που σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωση του μάγματος. Ο φορστερίτης εξαλλοιώνεται προς σερπεντίνη, τάλκη και μαγνησίτη (Κατερινόπουλος και Σταματάκης 1995).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 8.1 Δοκιμές με ελαϊκό νάτριο

##### 8.1.1 Υλικά - Διαδικασία

Στις δοκιμές συσσωμάτωσης με ελαϊκό νάτριο χρησιμοποιήθηκε καθαρός μαγνησίτης και στείρο που περιέχει χρυσοσίλη, ιλμενίτη και φορστερίτη (υλικό του δείγματος 1). Μετά τη λειοτριβήση του κάθε υλικού χωριστά, ακολούθησε κοκκομετρική ανάλυση του προϊόντος ώστε τα τεμαχίδια του κάθε υλικού για τις δοκιμές συσσωμάτωσης να έχουν μέγεθος  $-75 \mu\text{m}$ . Για τη λειοτριβήση χρησιμοποιήθηκε μύλος πορσελάνης με σφαίρες πορσελάνης, διαφόρων μεγεθών, ως αλεστικό μέσο.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: το ελαϊκό νάτριο ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ ), ως ανιονικός συλλέκτης, ενώ για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν, κατά περίπτωση, αραιά διαλύματα NaOH και HCl.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλες τις δοκιμές ήταν η ίδια και περιγράφεται στη συνέχεια. Σε υψίκορμο ποτήρι ζέσης 300 ml τοποθετείται, κατά περίπτωση, η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος ελαϊκού νατρίου μαζί με 2 g από το εκάστοτε υλικό. Ακολουθεί μέτρηση και ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή (μεταξύ 7 και 12), αν είναι αναγκαίο, και ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, μετράται πάλι το pH υπό συνεχή ανάδευση, και, αν υπάρχει απόκλιση από την επιθυμητή τιμή, ρυθμίζεται εκ νέου μέχρις ότου σταθεροποιηθεί. Μετά το τέλος της ανάδευσης, το αιώρημα αφήνεται να ηρεμήσει και να καθιζήσουν τα τεμαχίδια. Στο τέλος του χρόνου καθίζησης, συλλέγεται χωριστά το προϊόν που καθίζησε στον πυθμένα του ποτηριού και αυτό που ήταν σε αιώρηση. Ακολουθεί διήθηση των προϊόντων σε διηθητήρα της εταιρίας Millipore Corporation χρησιμοποιώντας φίλτρα διήθησης τύπου HA με μέγεθος πόρων  $0,45 \mu\text{m}$ .

Τα προϊόντα ξηραίνονται σε θερμοκρασία  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  χρησιμοποιώντας ξηραντήριο, ζυγίζονται σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας με τέσσερα δεκαδικά ψηφία και, αφού αφαιρεθεί το απόβαρο του φίλτρου, καταγράφεται το επί τοις εκατό ποσοστό των προϊόντων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κάθε δοκιμή έγινε τρεις φορές και τα αποτελέσματα είναι ο μέσος όρος των τριών δοκιμών, με την προϋπόθεση ότι οι τιμές δεν διέφεραν μεταξύ τους περισσότερο από 5%. Αν διέφεραν, γινόντουσαν άλλες δυο δοκιμές, επιλεγόντουσαν οι τρεις με τις πιο κοντινές τιμές και, με βάση αυτές, προέκυπτε ο μέσος όρος.

Στις δοκιμές που έγιναν οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν το pH, η ποσότητα του ελαϊκού νατρίου, ο χρόνος προοδοποίησης και ο χρόνος καθίζησης. Για κάθε σειρά δοκιμών μεταβαλλόταν ένας μόνο παράγοντας ενώ οι υπόλοιποι παρέμεναν σταθεροί. Σε όλες τις δοκιμές η ποσότητα του υλικού ήταν σταθερή και ίση με 2 g, ο όγκος του διαλύματος 200 ml και η ταχύτητα περιστροφής της περωτής 210 rpm.

Επίσης, στα αποτελέσματα έχει ληφθεί υπ' όψη το ποσοστό του κάθε ορυκτού που καθιζάνει χωρίς αντιδραστήρια στις διάφορες συνθήκες των δοκιμών και έχει γίνει η αντίστοιχη διόρθωση.

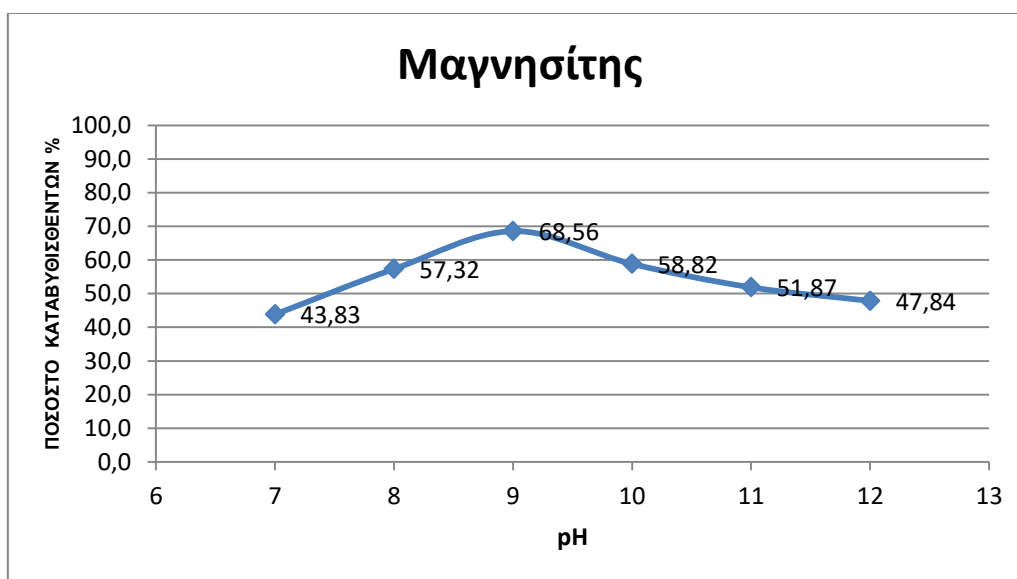
## **8.2 Αποτελέσματα**

### **8.2.1 Επίδραση του pH**

Κατά την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην εκλεκτική συσσωμάτωση των ορυκτών, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή pH από 7 έως 12. Κατά τις δοκιμές με μεταβλητή το pH, οι τιμές των υπόλοιπων μεταβλητών διατηρήθηκαν σταθερές ως εξής: ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t μεταλλεύματος, ποσότητα υλικού 2 g, ταχύτητα περιστροφής 210 rpm, χρόνος ανάδευσης 30 sec και χρόνος καθίζησης 30 sec. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με βάση το ποσοστό του υλικού που καθιζάνει ως συσσωματωμένο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στους Πίνακες 5, 6 και στα Διαγράμματα 1, 2.

Πίνακας 5. Επίδραση του pH στο ποσοστό του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει  
(ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος)

ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	43,83	56,17
8	57,32	42,68
9	68,56	31,44
10	58,82	41,18
11	51,87	48,13
12	47,84	52,16

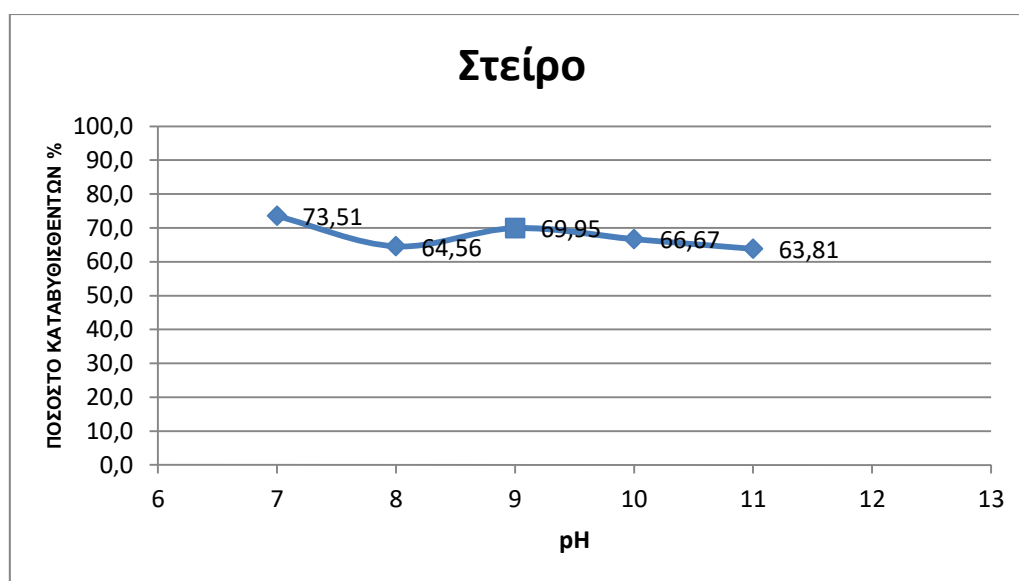


Διάγραμμα 1. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη (ελαϊκό  
νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος)

Από τα αποτελέσματα για τον **καθαρό μαγνησίτη** (Πίνακας 5, Διάγραμμα 1) φαίνεται ότι, για τη συγκεκριμένη ποσότητα ελαϊκού νατρίου, το ποσοστό του καθαρού μαγνησίτη που συσσωματώνεται παρουσιάζει διαρκή αύξηση στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 9 ενώ για τιμές pH μεγαλύτερες από 9 παρατηρείται σταδιακή ελάττωση του . Για pH=9, το ποσοστό που συσσωματώθηκε ήταν 68,5% περίπου.

Πίνακας 6. Επίδραση του pH στο ποσοστό του στείρου (δείγμα 1) που καθιζάνει (ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος)

ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	73,51	26,49
8	64,56	35,44
9	69,95	30,05
10	66,67	33,33
11	63,81	36,19

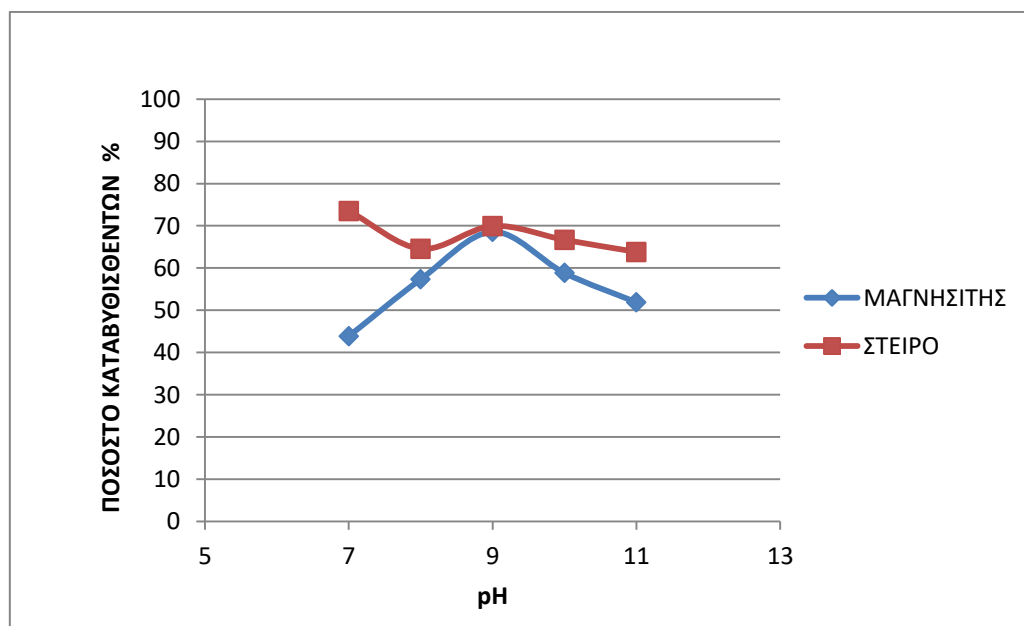


Διάγραμμα 2. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου (δείγμα 1) με ελαϊκό νάτριο 1000 g/t μεταλλεύματος

Αντίστοιχες δοκιμές έγιναν στο **στείρο** (δείγμα 1), το οποίο αποτελείται από χρυσοσίλη, ιμμενίτη και φορστερίτη. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών για ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t (Πίνακας 6, Διάγραμμα 2), προκύπτει ότι:

- Για  $\text{pH}=7$ , παρατηρείται το σχετικά μεγαλύτερο ποσοστό στείρου που καταβυθίζεται, 73,5% του αρχικού ενώ για  $\text{pH}=11$  παρατηρείται το μικρότερο ποσοστό ίσο με 63,8% του αρχικού.
- Για τιμές  $\text{pH}$  μεταξύ 7 και 11 το ποσοστό του στείρου που καταβυθίζεται μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση σταθερό, με εξαίρεση την τιμή  $\text{pH}=9$ , στην οποία παρατηρείται δευτερογενές μέγιστο, κατ' αναλογία με την περίπτωση του μαγνησίτη. Για  $\text{pH}=9$ , το ποσοστό του στείρου που συσσωματώθηκε ήταν 68,5% περίπου.

Τα συγκριτικά αποτελέσματα των δοκιμών σε καθαρό μαγνησίτη και στέιρο αναφορικά με την επίδραση του  $\text{pH}$  στην περιοχή μεταξύ 7 και 11 φαίνονται στο Διάγραμμα 3.



Διάγραμμα 3. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση του  $\text{pH}$  στο ποσοστό του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου που καθιζάνουν (ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t)

Από το Διάγραμμα 3 φαίνεται ότι, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει είναι γενικά μεγαλύτερο από αυτό του μαγνησίτη σε όλη την περιοχή pH μεταξύ 7 και 11. Επίσης, από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι, το ελαϊκό νάτριο δεν προκαλεί εκλεκτική συσσωμάτωση σε κάποιο από τα δυο υλικά, δεδομένου ότι, σε γενικές γραμμές, δεν παρατηρείται μεγάλη διαφορά στο ποσοστό των προϊόντων που καταβυθίζονται. Η μικρότερη διαφορά παρατηρείται σε pH=9, όπου οι ποσότητες του υλικού που καταβυθίζεται είναι σχεδόν ίδιες. Αντίστοιχα, η πιο μεγάλη διαφορά εμφανίζεται σε pH=7, όπου το ποσοστό του μαγνησίτη που καθιζάνει είναι 43,83% ενώ το ποσοστό του στείρου 73,51%. Παρ' όλα αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει επιτευχθεί εκλεκτικότητα, επειδή το ποσοστό του μαγνησίτη είναι σημαντικό.

### 8.2.2 Επίδραση του χρόνου καθίζησης

Κατά την διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου καταβύθισης στην εκλεκτική συσσωμάτωση των ορυκτών, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε τιμές pH 7, 9 και 11. Κατά τις δοκιμές με μεταβλητή το χρόνο καταβύθισης, οι τιμές των υπόλοιπων μεταβλητών διατηρήθηκαν σταθερές: ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1 kg/t μεταλλεύματος, ταχύτητα περιστροφής 210 rpm και χρόνος ανάδευσης 30 sec. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με βάση τη ποσότητα του υλικού που καθιζάνει σε σχέση με την αρχική.

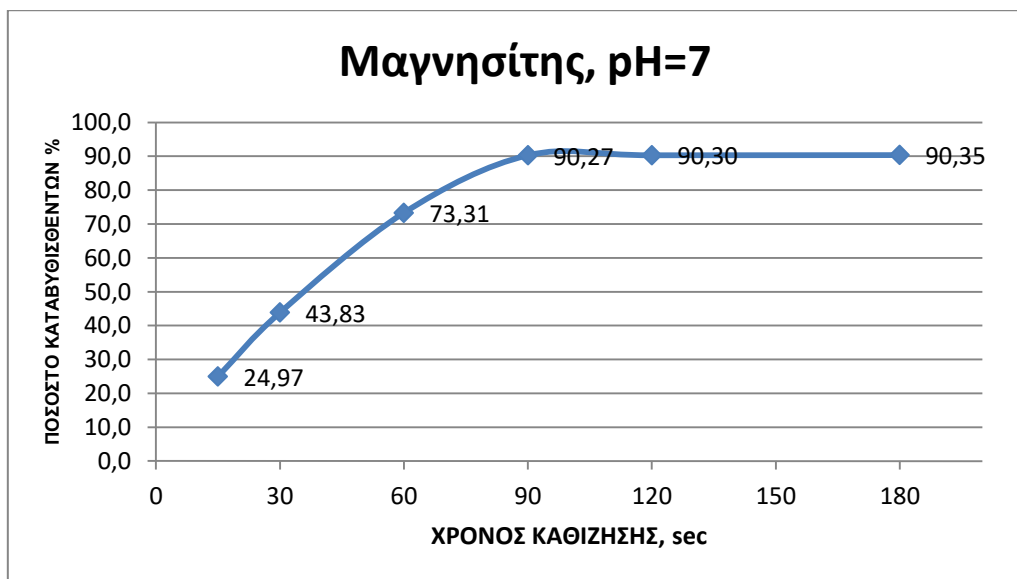
**Για τον μαγνησίτη**, τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στους Πίνακες 7-10 και στα Διαγράμματα 4-6.

Από τα αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου καθίζησης στον καθαρό μαγνησίτη σε pH=7 (Πίνακας 7, Διάγραμμα 4), παρατηρείται συνεχής αύξηση της ποσότητας του μαγνησίτη που καθιζάνει μέχρι τα πρώτα 90 sec. Σε αυτόν τον χρόνο, το ποσοστό του υλικού που καθιζάνει ανέρχεται σε 90% του αρχικού. Για μεγαλύτερους χρόνους καθίζησης (από 90 έως 180 sec), η ποσότητα του υλικού παραμένει πρακτικά σταθερή και ίση με αυτή για χρόνο καθίζησης 90 sec.



Πίνακας 7. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=7

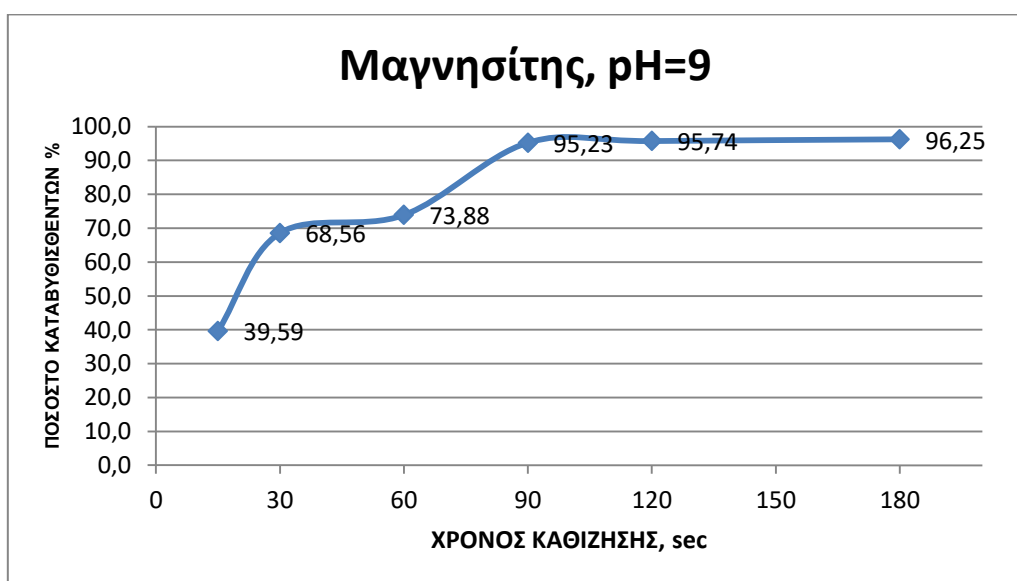
Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	24,97	75,03
30	43,83	56,17
60	73,31	26,69
90	90,27	9,73
120	90,30	9,70
180	90,35	9,65



Διάγραμμα 4. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=7

Πίνακας 8. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=9

Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	39,59	60,41
30	68,56	31,44
60	73,88	26,12
90	95,23	4,77
120	95,74	4,26
180	96,25	3,75



Διάγραμμα 5. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=9

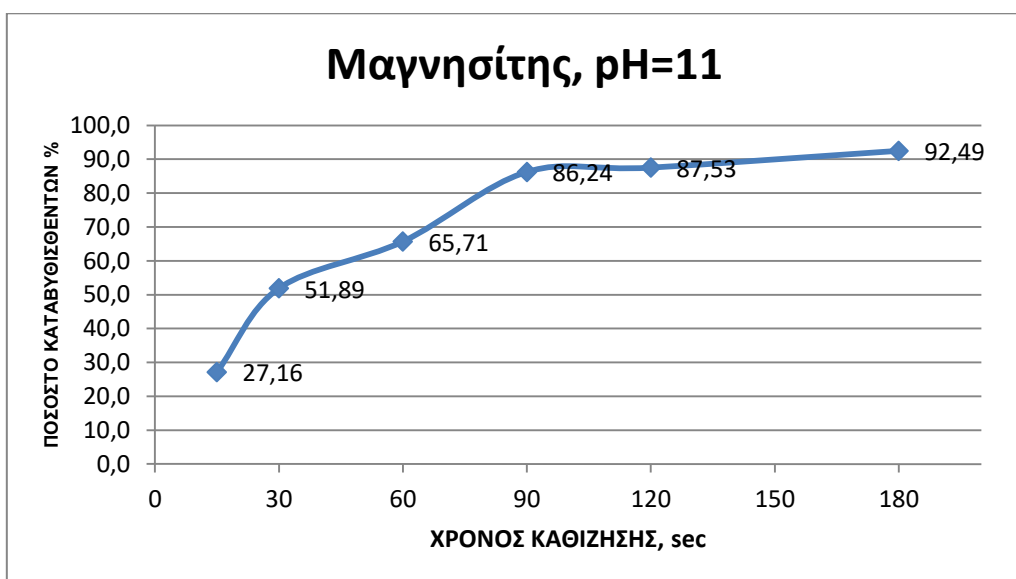
Στον Πίνακα 8 και το Διάγραμμα 5 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου καθίζησης για τον καθαρό μαγνησίτη σε pH=9. Από το Διάγραμμα 5 φαίνεται ότι η καμπύλη σε pH=9 έχει ίδια μορφή με αυτή σε pH=7. Συγκρίνοντας την ποσότητα του μαγνησίτη που καθιζάνει, προκύπτει ότι σε pH=9 το ποσοστό που καθιζάνει σε όλους τους χρόνους είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε pH=7. Ειδικότερα, σε pH=9, το

ποσοστό του υλικού που καθιζάνει σε χρόνο 90 sec είναι 95% περίπου, δηλαδή 5 μονάδες μεγαλύτερο από το αντίστοιχο σε pH=7. Για μεγαλύτερους χρόνους καθίζησης (μεταξύ 90 και 180 sec), παρατηρείται ελαφριά αύξηση της ποσότητας, η οποία φθάνει περίπου το 96% της αρχικής για χρόνο 180 sec. Εξ αιτίας της πολύ μικρής διαφοράς σε χρόνους 90 και 180 sec, μπορεί να θεωρηθεί ότι το ποσοστό του μαγνησίτη που καθιζάνει για χρόνους μεγαλύτερους από 90 sec πρακτικά παραμένει σταθερό.

Στον Πίνακα 9 και το Διάγραμμα 6 παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου καθίζησης στον καθαρό μαγνησίτη σε pH=11. Όπως, φαίνεται από το Διάγραμμα 6, και στην περίπτωση αυτή, η καμπύλη του βάρους του μαγνησίτη που καθιζάνει σε συνάρτηση με τον χρόνο έχει την ίδια μορφή με τις αντίστοιχες καμπύλες σε pH 7 και 9. Συγκρίνοντας τις αντίστοιχες τιμές των τριών καμπυλών για τους διάφορους χρόνους, προκύπτει ότι οι τιμές της ποσότητας του μαγνησίτη που καθιζάνει στους διάφορους χρόνους είναι, σε γενικές γραμμές, ενδιάμεσες μεταξύ αυτών για pH=9 (ανώτερες) και pH=7 (κατώτερες). Ειδικότερα για την καμπύλη του Διαγράμματος 6, παρατηρείται μια διαρκής ανοδική τάση, με την κλίση της καμπύλης να είναι εντονότερη μέχρι χρόνο καθίζησης 90 sec ενώ για μεγαλύτερους χρόνους αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό. Για σύγκριση με τις προηγούμενες, για χρόνο καθίζησης 90 sec το ποσοστό του υλικού είναι περίπου 86% ενώ για χρόνο 180 sec είναι περίπου 92,5%.

Πίνακας 9. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=11

Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	27,16	72,84
30	51,89	48,11
60	65,71	34,29
90	86,24	13,76
120	87,53	12,47
180	92,49	7,51

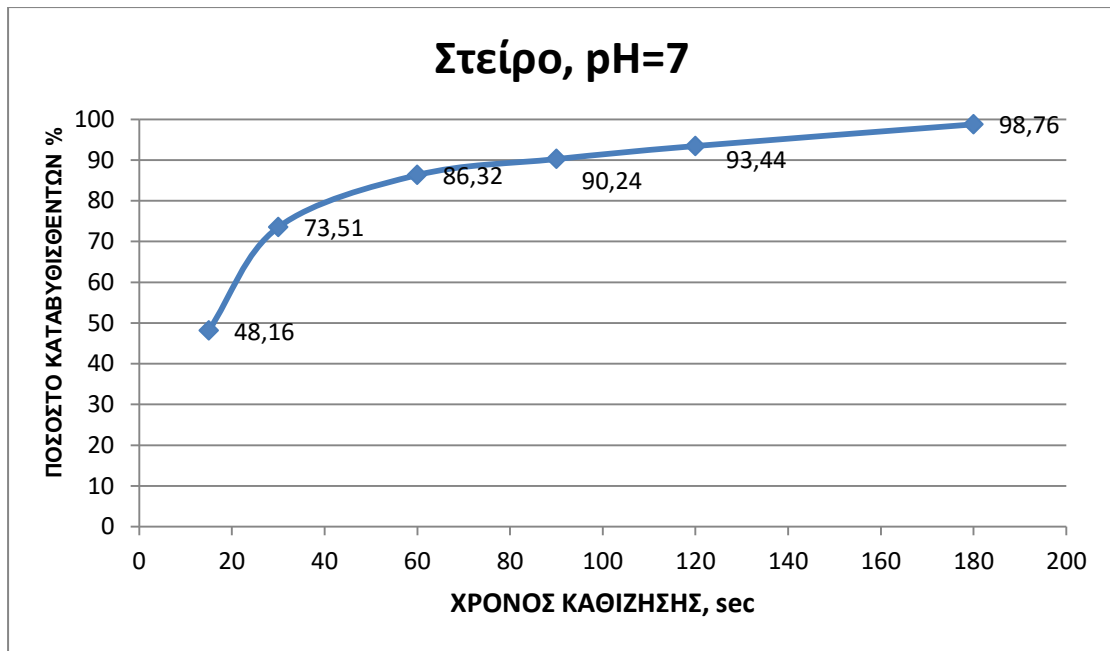


Διάγραμμα 6. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη σε pH=11

**Για το στείρο**, τα αποτελέσματα των αντίστοιχων δοκιμών παρουσιάζονται στους Πίνακες 10-12 και στα Διαγράμματα 7-9.

Πίνακας 10. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=7

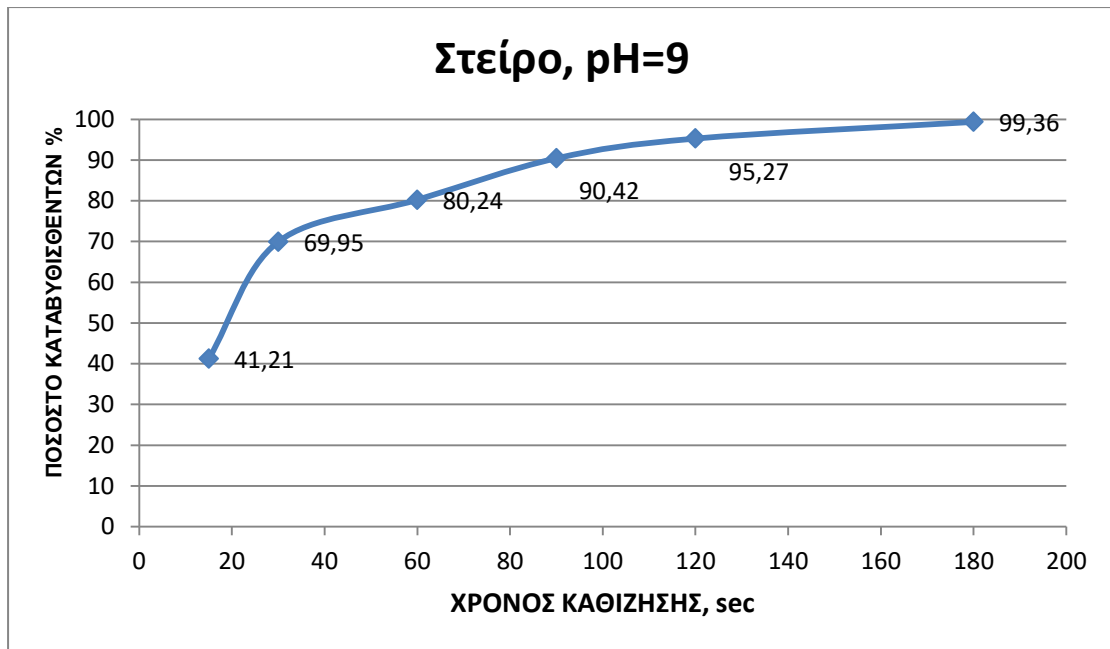
Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	48,16	51,84
30	73,51	26,49
60	86,32	13,68
90	90,24	9,76
120	93,44	6,56
180	98,76	1,24



Διάγραμμα 7. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=7

Πίνακας 11. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=9

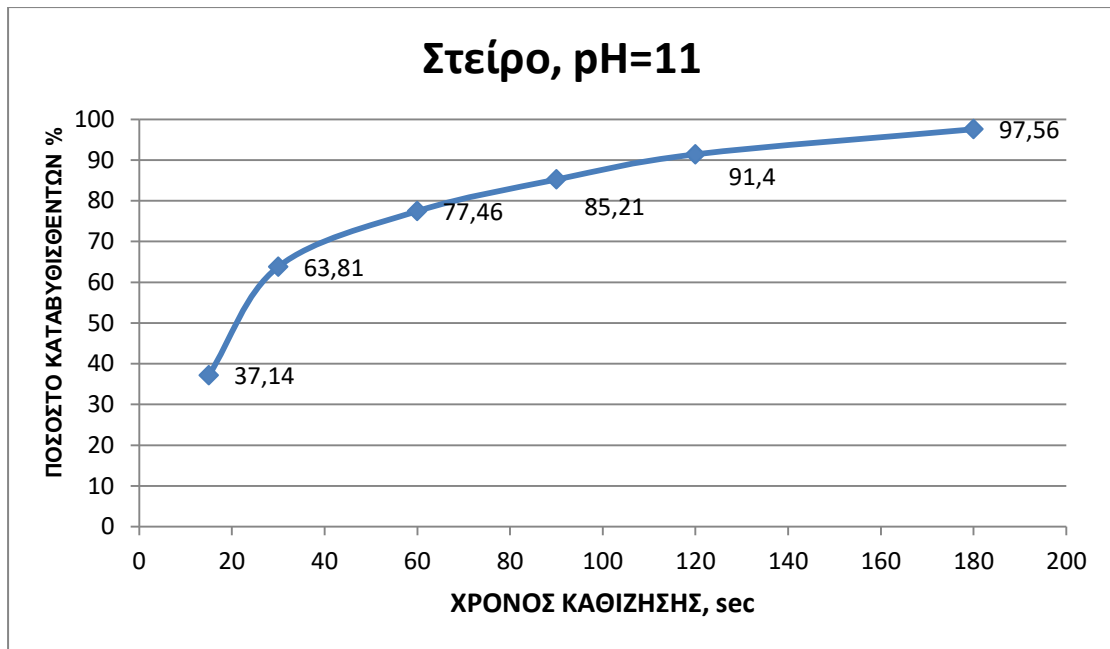
Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	41,21	58,79
30	69,95	30,05
60	80,24	19,76
90	90,42	9,58
120	95,27	4,73
180	99,36	0,64



Διάγραμμα 8. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=9

Πίνακας 12. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=11

Χρόνος καθίζησης sec	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
15	37,14	62,86
30	63,81	36,19
60	77,46	22,54
90	85,21	14,79
120	91,40	8,60
180	97,56	2,44

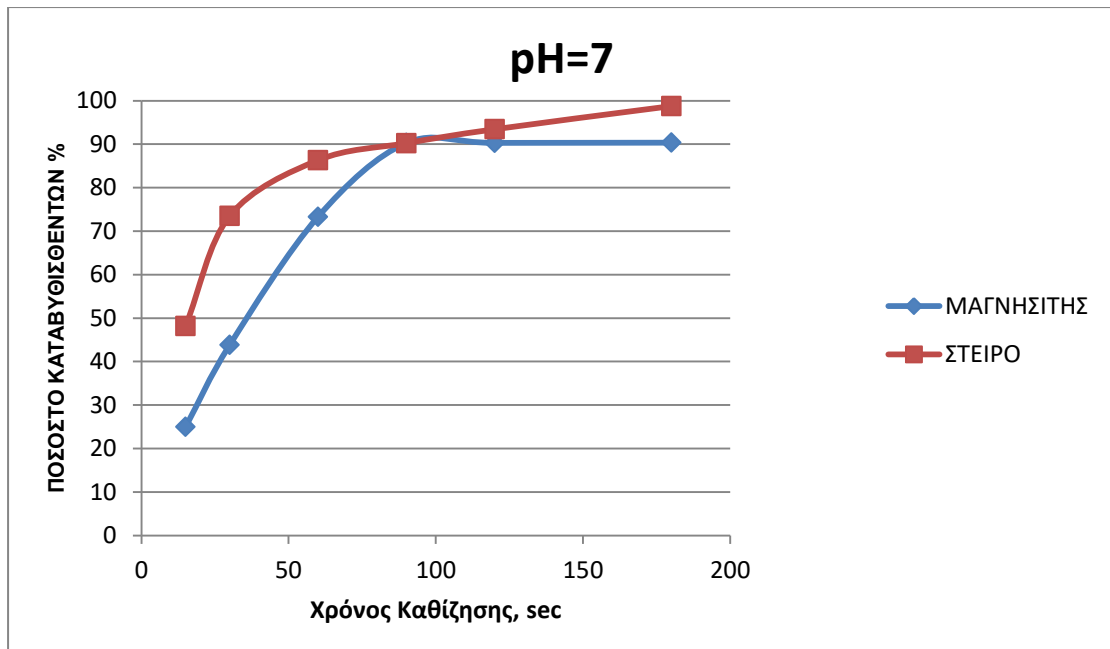


Διάγραμμα 9. Επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του στείρου σε pH=11

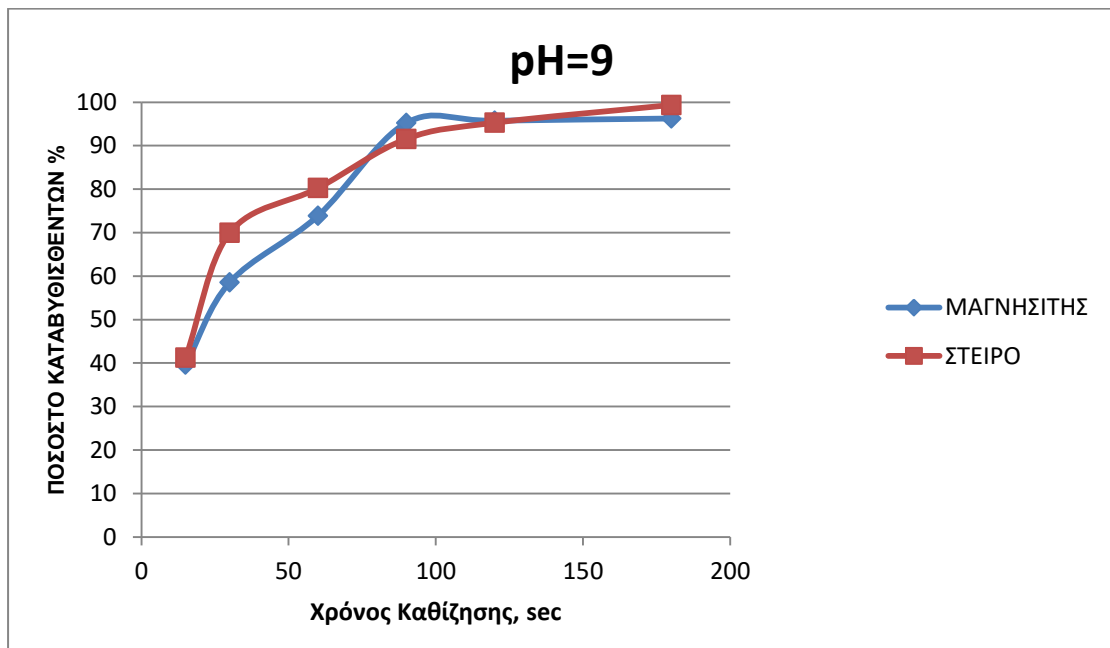
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επίδραση του χρόνου καθίζησης στο στείρο σε τιμές pH 7, 9 και 11 συνοψίζονται στα παρακάτω:

- Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται διαρκής αύξηση της ποσότητας του στείρου που καθιζάνει με τον χρόνο. Η αύξηση αυτή είναι σημαντική για χρόνους καθίζησης μέχρι 60 sec ενώ, για μεγαλύτερους χρόνους, ο ρυθμός μεταβολής ελαττώνεται.
- Για χρόνο καθίζησης 180 sec, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει είναι κοντά στο 100% του αρχικού.

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών σχετικά με την επίδραση του χρόνου καταβύθισης, προκύπτουν τα συγκριτικά Διαγράμματα 10-12.

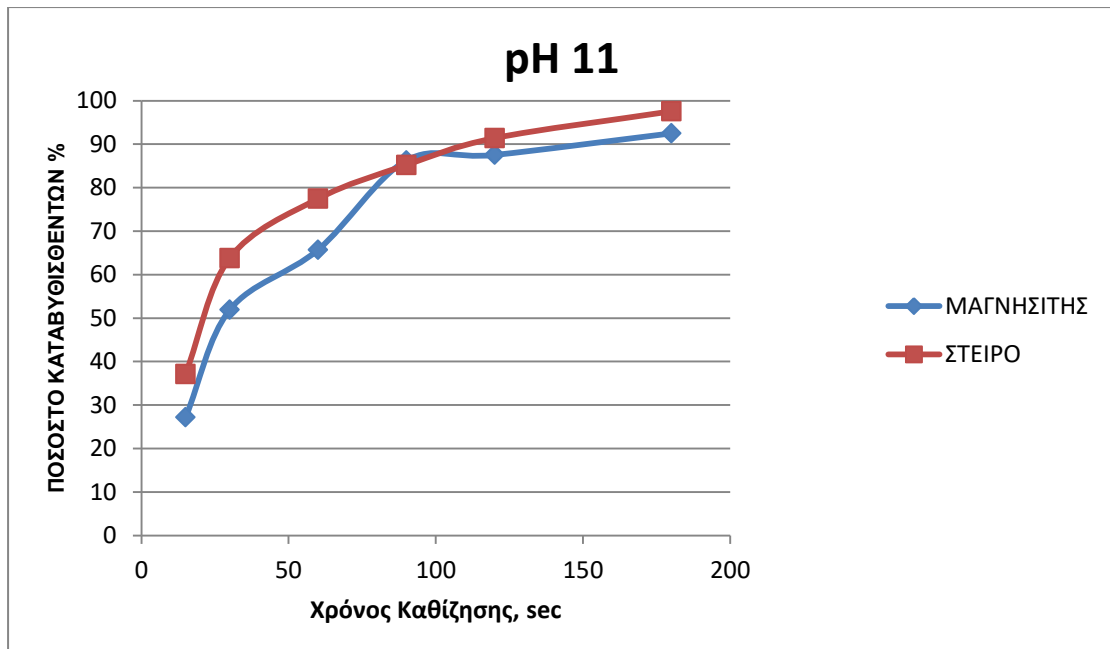


Διάγραμμα 10. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=7 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο)



Διάγραμμα 11. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=9 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο)





Διάγραμμα 12. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του χρόνου στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου σε pH=11 (30 sec ανάδευση, 1000 g/t ελαϊκό νάτριο)

Από τα συγκριτικά Διαγράμματα 10-12 προκύπτει ότι, η ποσότητα του μαγνησίτη και του στείρου που καταβυθίζεται σε τιμές pH=7, 9 και 11 είναι κοντινή για όλους τους χρόνους, το οποίο σημαίνει ότι πρακτικά δεν υπάρχει εκλεκτικότητα. Πάντως, σε γενικές γραμμές, η ποσότητα του στείρου που καθιζάνει είναι μεγαλύτερη από αυτή του μαγνησίτη για τους αντίστοιχους χρόνους καθίζησης.

### 8.2.3 Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου

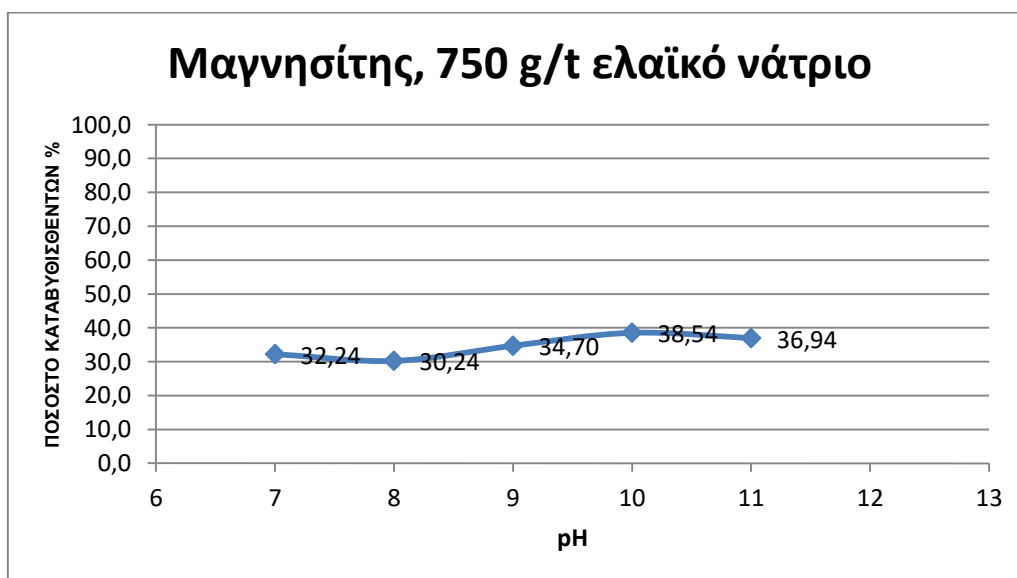
Γενικά, σε αυτή τη σειρά των δοκιμών ελέγχθηκε η επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στον καθαρό μαγνησίτη και στο στείρο, σε τιμές pH μεταξύ 7 και 11, για χρόνους καθίζησης 30 και 60 sec και χρόνους προοδοποίησης 30 sec και 3 min. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στους Πίνακες 13-20 και στα Διαγράμματα 13-20.

Για τον καθαρό μαγνησίτη έγιναν δυο σειρές δοκιμών για ποσότητες ελαϊκού νατρίου 750 και 1250 g/t σε τιμές pH=7-11, με χρόνο ανάδευσης και χρόνο καθίζησης 30 sec ενώ τρίτη σειρά έγινε για ποσότητα 1250 g/t, pH=7-11, χρόνο

ανάδευσης 30 sec και καθίζησης 60 sec. Οι δοκιμές έγιναν σε ποσότητα υλικού 2 g. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στους Πίνακες 13-15 και στα Διαγράμματα 13-15.

Πίνακας 13. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

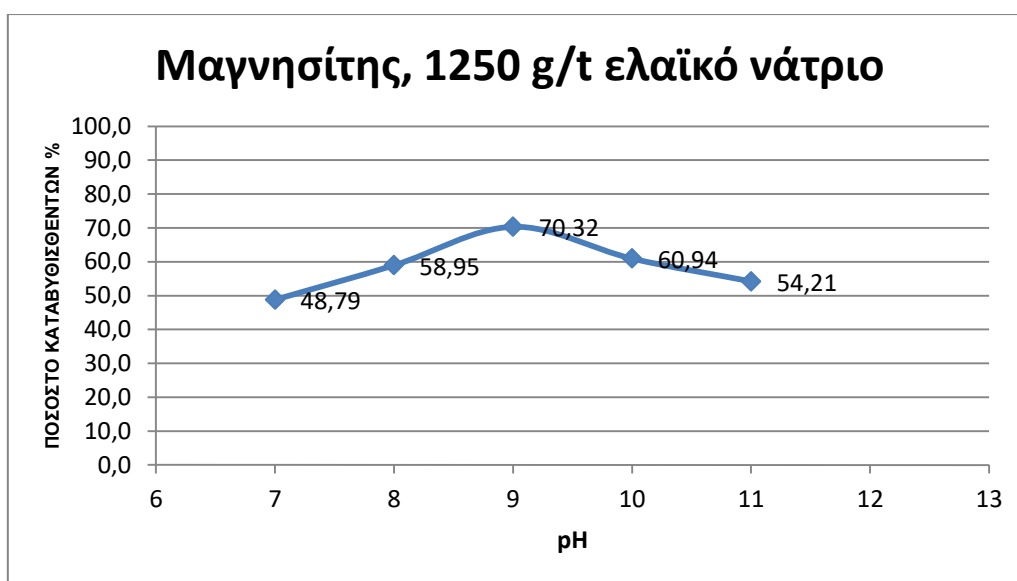
pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	32,24	67,76
8	30,24	69,76
9	34,70	65,30
10	38,54	61,46
11	36,94	63,06



Διάγραμμα 13. Επίδραση του pH στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

Πίνακας 14. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	48,79	51,21
8	58,95	41,05
9	70,32	29,68
10	60,94	39,06
11	54,21	45,79



Διάγραμμα 14. Επίδραση του pH στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

Λαμβάνοντας υπ' όψη και τα αποτελέσματα των δοκιμών για ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t (Πίνακας 5, Διάγραμμα 1), τα συμπεράσματα από την επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στον καθαρό μαγνησίτη είναι τα ακόλουθα:

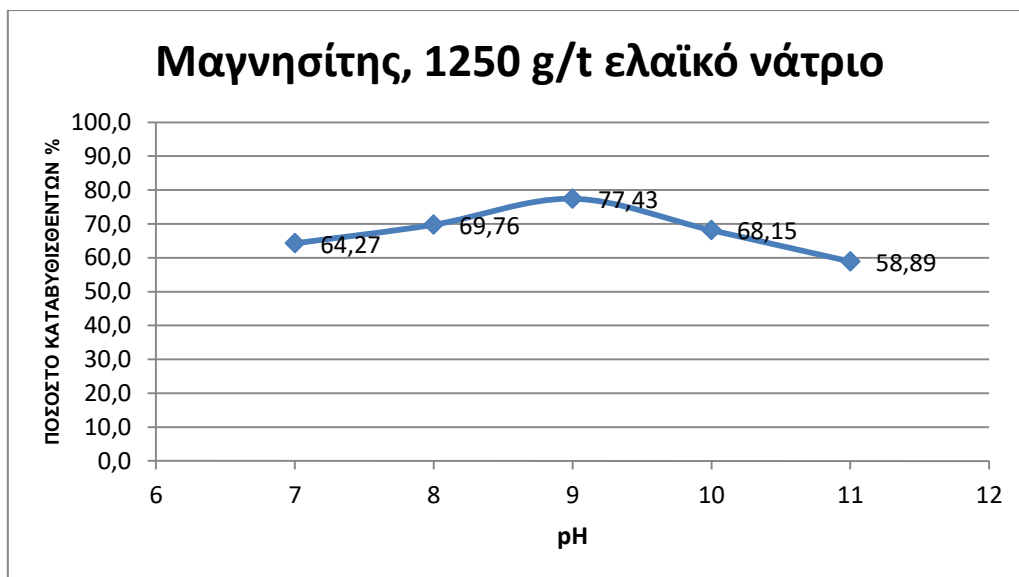
- Γενικά, η αύξηση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του μαγνησίτη που καθιζάνει.
- Για ποσότητα ελαϊκού νατρίου 750 g/t, το ποσοστό του μαγνησίτη που καθιζάνει είναι σχετικά χαμηλό, με τις τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 30,24% για pH=8 (ελάχιστο) και 38,54% για pH=10 (μέγιστο), με τις τιμές pH μικρότερες από 8 να παρουσιάζουν σχετικά μικρότερο ποσοστό μαγνησίτη που καθιζάνει σε σχέση με τη βασική περιοχή (pH=9-11).
- Για μεγαλύτερες ποσότητες, 1000 και 1250 g/t, η ποσότητα παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε σχέση με τα 750 g/t, σε όλη την περιοχή του pH
- Για ποσότητα πέραν των 1000 g/t, το ελαϊκό νάτριο έχει μικρή επίδραση στην καθίζηση του μαγνησίτη σε όλη την περιοχή του pH, δεδομένου ότι η αύξηση στην ποσότητα του μαγνησίτη που καθιζάνει είναι μικρή.
- Σε pH=9 παρουσιάζεται μέγιστη τιμή στο ποσοστό του μαγνησίτη, που κυμαίνεται μεταξύ 68,56%, για 1000 g/t ελαϊκό νάτριο, και 70,32% για 1250 g/t.

Η αύξηση του χρόνου καθίζησης στα 60 sec από 30 sec, στην περίπτωση προσθήκης 1250 g/t ελαϊκού νατρίου, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του μαγνησίτη που καθιζάνει, όπως ήταν αναμενόμενο, σε όλη την περιοχή του pH, χωρίς όμως το ποσοστό του συσσωματωμένου μαγνησίτη να υπερβαίνει το 77,5% του αρχικού (Πίνακας 15, Διάγραμμα 15). Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, η αύξηση είναι μεγαλύτερη (περίπου 15,5 μονάδες) στο pH=7 ενώ μειώνεται σταδιακά με την αύξησή του pH.

Αναφορικά με το **στείρο**, έγιναν δοκιμές στις ίδιες συνθήκες με αυτές του μαγνησίτη. Δηλαδή, δυο σειρές δοκιμών για ποσότητες ελαϊκού νατρίου 750 και 1250 g/t σε τιμές pH=7-11, με χρόνο ανάδευσης και χρόνο καθίζησης 30 sec ενώ τρίτη σειρά έγινε για ποσότητα 1250 g/t, pH=7-9, χρόνο ανάδευσης 30 sec και καθίζησης 60 sec. Και σε αυτές τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε ποσότητα υλικού 2 g. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στους Πίνακες 16-18 και στα Διαγράμματα 16-18.

Πίνακας 15. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

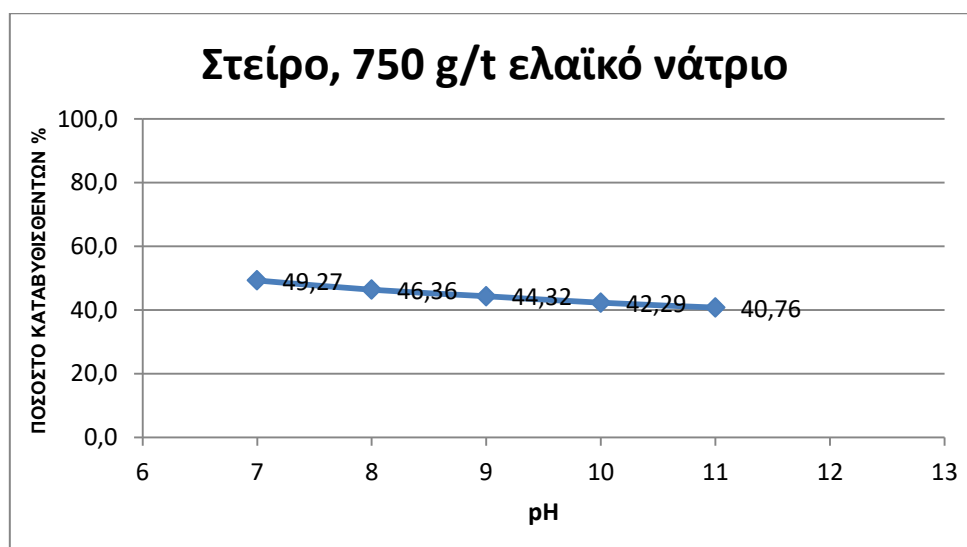
ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	64,27	35,73
8	69,76	30,24
9	77,43	22,57
10	68,15	31,85
11	58,89	41,11



Διάγραμμα 15. Επίδραση του pH στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

Πίνακας 16. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 750 g/t ελαϊκό νάτριο  
(χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

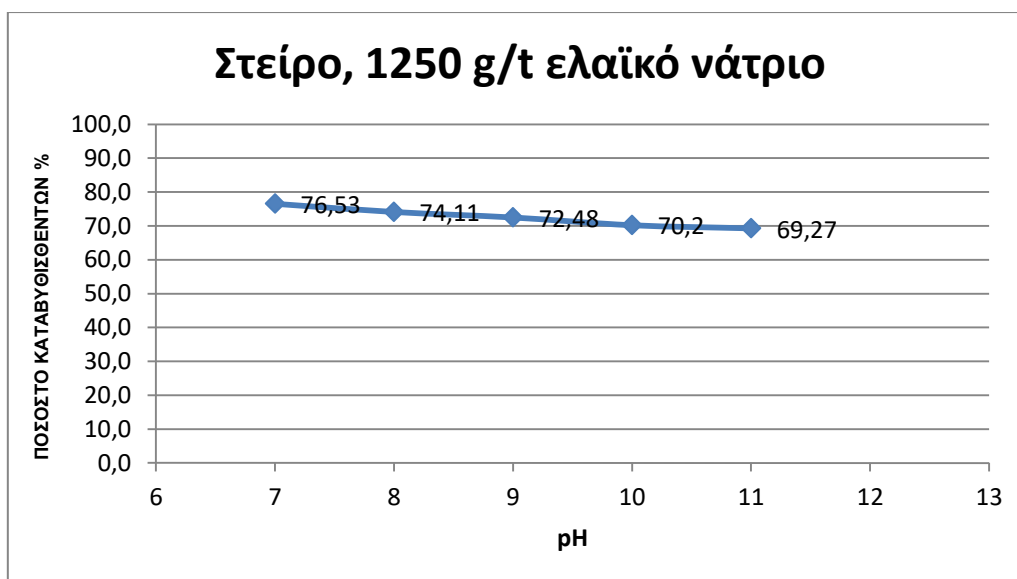
ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	49,27	50,73
8	46,36	53,64
9	44,32	55,68
10	42,29	57,71
11	40,76	59,24



Διάγραμμα 16. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου που καθιζάνει με 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

Πίνακας 17. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο  
(χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

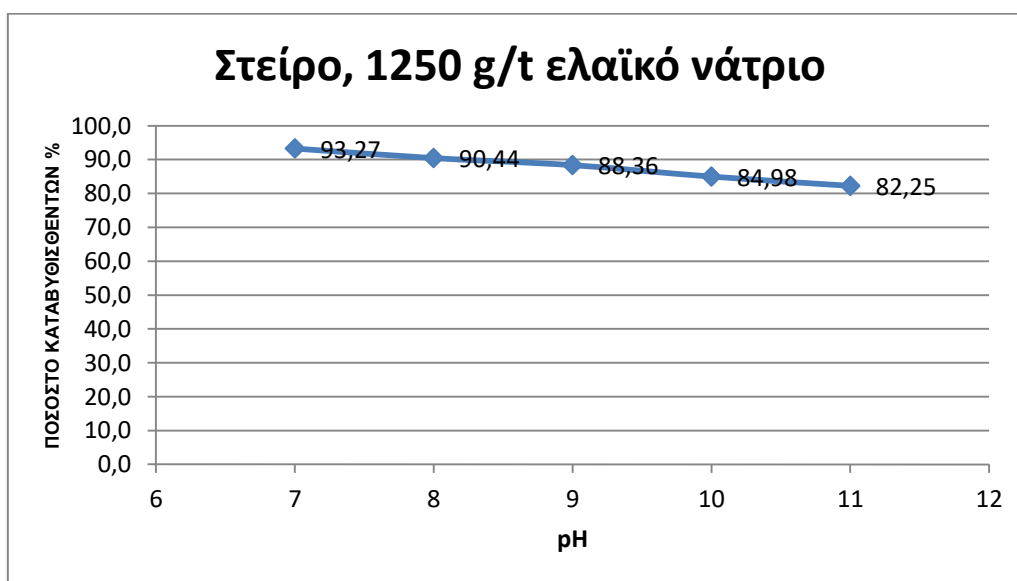
ρΗ	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	76,53	23,47
8	74,11	25,89
9	72,48	27,52
10	70,20	29,80
11	69,27	30,73



Διάγραμμα 17. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 30 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

Πίνακας 18. Επίδραση του pH στην καθίζηση του στείρου με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο  
(χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)

pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	93,27	6,73
8	90,44	9,56
9	88,36	11,64
10	84,98	15,02
11	82,25	17,75



Διάγραμμα 18. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου που καθιζάνει με 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος καθίζησης 60 sec, χρόνος ανάδευσης 30 sec)



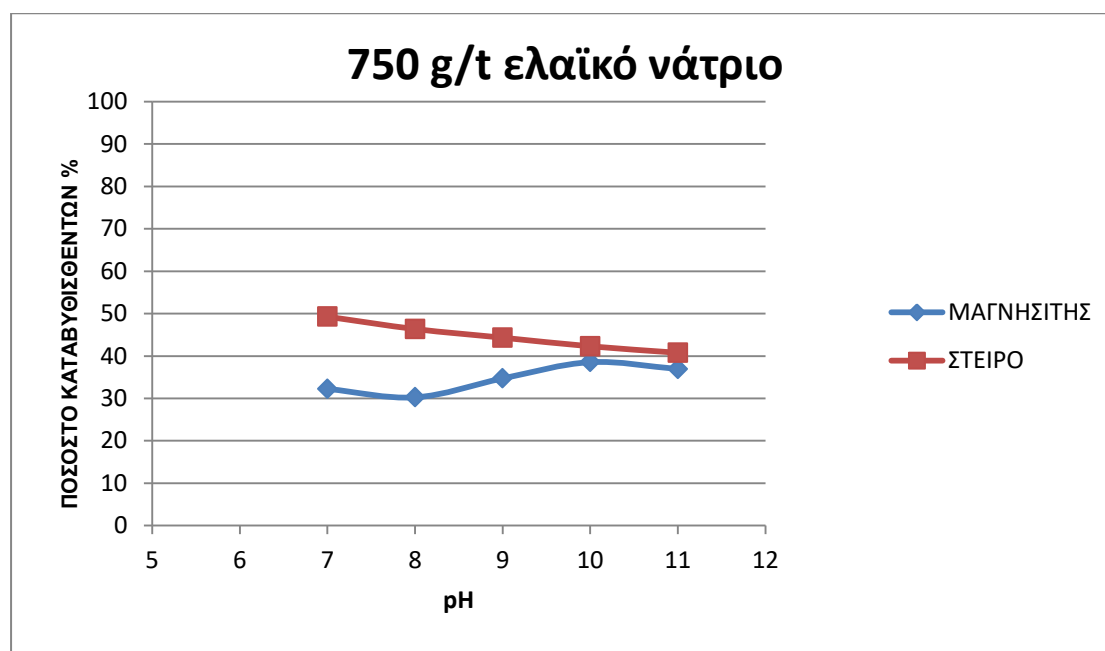
Λαμβάνοντας υπ' όψη και τα αποτελέσματα των δοκιμών για ποσότητα ελαϊκού νατρίου 1000 g/t (Πίνακας 6, Διάγραμμα 2), τα συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Γενικά, η αύξηση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του στείρου που καθιζάνει, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του μαγνησίτη.
- Αναφορικά με την επίδραση του pH, παρατηρείται μικρή αλλά σταθερή ελάττωση της ποσότητας του στείρου που καθιζάνει καθώς αυξάνεται το pH, τόσο για ποσότητα 750 όσο και 1250 g/t. Για ποσότητα ελαϊκού νατρίου 750 g/t, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει είναι σχετικά χαμηλό, με τις τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 40,76% για pH=11 (ελάχιστο) και 49,27% για pH=7 (μέγιστο).
- Για μεγαλύτερες ποσότητες, 1000 και 1250 g/t, το ποσοστό που καθιζάνει παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε σχέση με τα 750 g/t, σε όλη την περιοχή του pH, πλην όμως η μεταξύ τους διαφορά είναι μικρή.
- Για pH μεταξύ 7 και 9 παρουσιάζονται αυξημένες τιμές στείρου που καθιζάνει σε σχέση με την πιο βασική περιοχή. Για ποσότητα 1000 g/t ελαϊκό νάτριο, το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 73,51% (pH=7) και 70% περίπου (pH=9), ενώ, για 1250 g/t μεταξύ 72,5% (pH=9) και 76,5% (pH=7).
- Η αύξηση του χρόνου καθίζησης στα 60 sec από 30 sec, στην περίπτωση προσθήκης 1250 g/t ελαϊκού νατρίου, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του στείρου που καθιζάνει, όπως ήταν αναμενόμενο, σε όλη την περιοχή του pH, με το ποσοστό του συσσωματωμένου στείρου σε pH μικρότερο του 8 να υπερβαίνει το 90% του αρχικού (Πίνακας 18, Διάγραμμα 18). Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, η αύξηση είναι μεγαλύτερη από 13 μονάδες σε όλη την περιοχή του pH. Για pH=7 παρατηρείται η μεγαλύτερη αύξηση (περίπου 17 μονάδες) ενώ μειώνεται ελαφρά και φτάνει σταδιακά στις 13 μονάδες για pH=11.

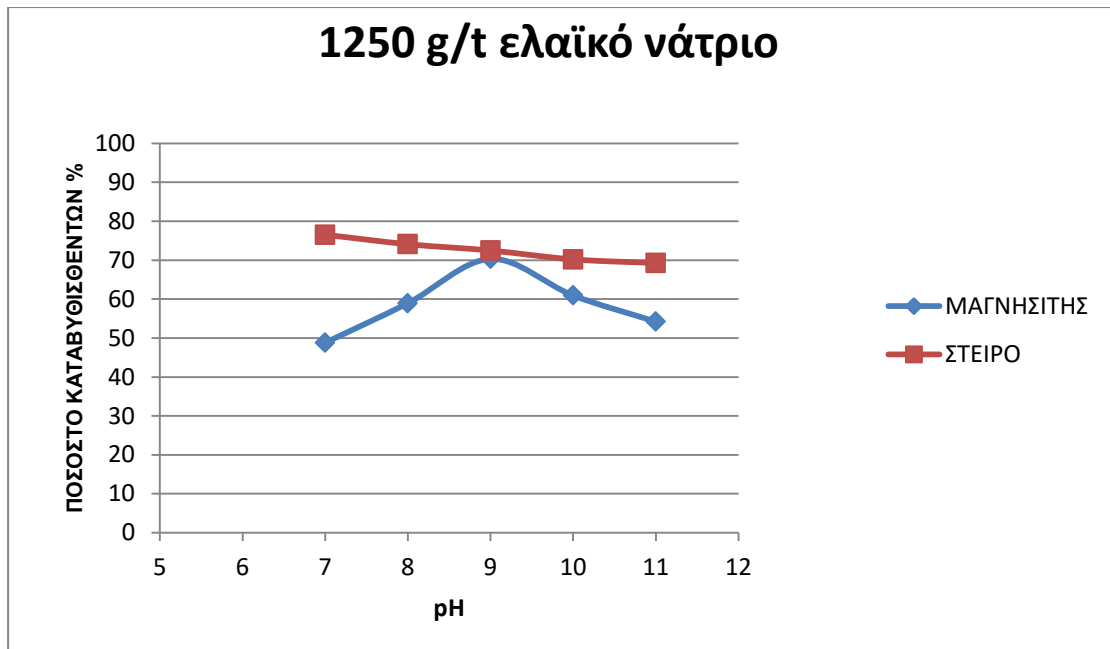
Τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ καθαρού μαγνησίτη και στείρου, για τις προηγούμενες συνθήκες, παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 19-21. Δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια εκλεκτικότητα του ελαϊκού νατρίου δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι διαφορές στο ποσοστό που καταβυθίζεται είναι μικρές. Ακόμα και στις περιπτώσεις που η ποσότητα του στείρου που καταβυθίζεται είναι μεγάλη και η

διαφορά είναι σημαντική, δεν υπάρχει εκλεκτικότητα εξ αιτίας της μεγάλης ποσότητας του μαγνησίτη που έχει καθιζήσει.

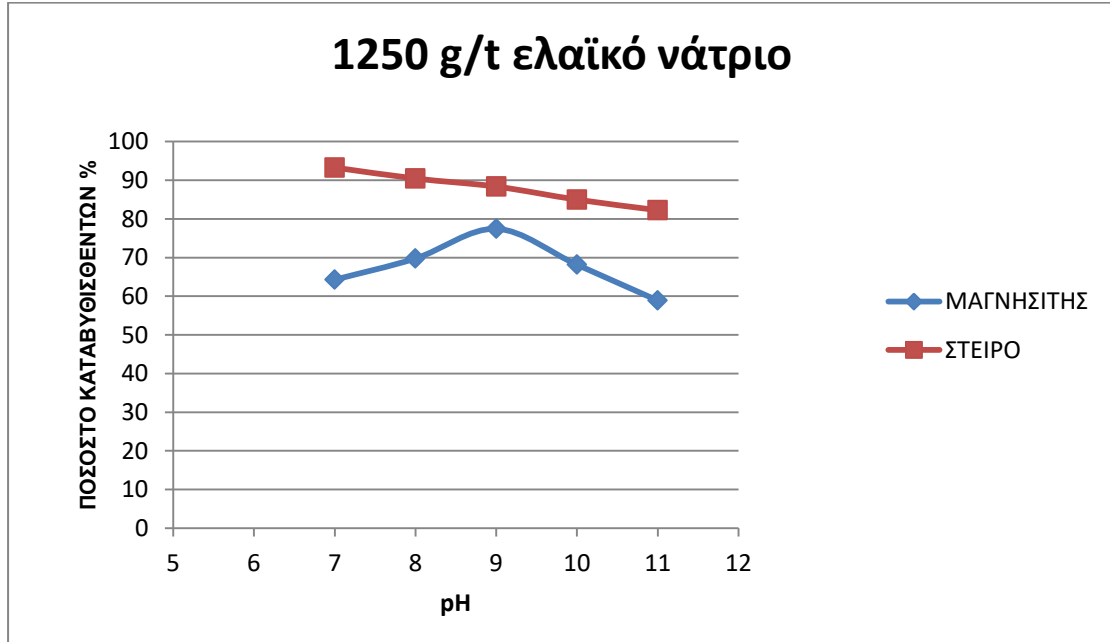
Στη συνέχεια, έγινε πλήρης διερεύνηση της επίδρασης της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου σε  $\text{pH}=9$ , το οποίο αντιστοιχεί στο μέγιστο ποσοστό μαγνησίτη που συσσωματώνεται και πολύ κοντά στο μέγιστο για το στείρο. Ο χρόνος ανάδευσης του υλικού ήταν 180 sec και ο χρόνος καθίζησης 60 sec. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 19, 20 και στα Διαγράμματα 22, 23 ενώ στο Διάγραμμα 24 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα για τον μαγνησίτη και το στείρο.



Διάγραμμα 19. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 750 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 30 sec)



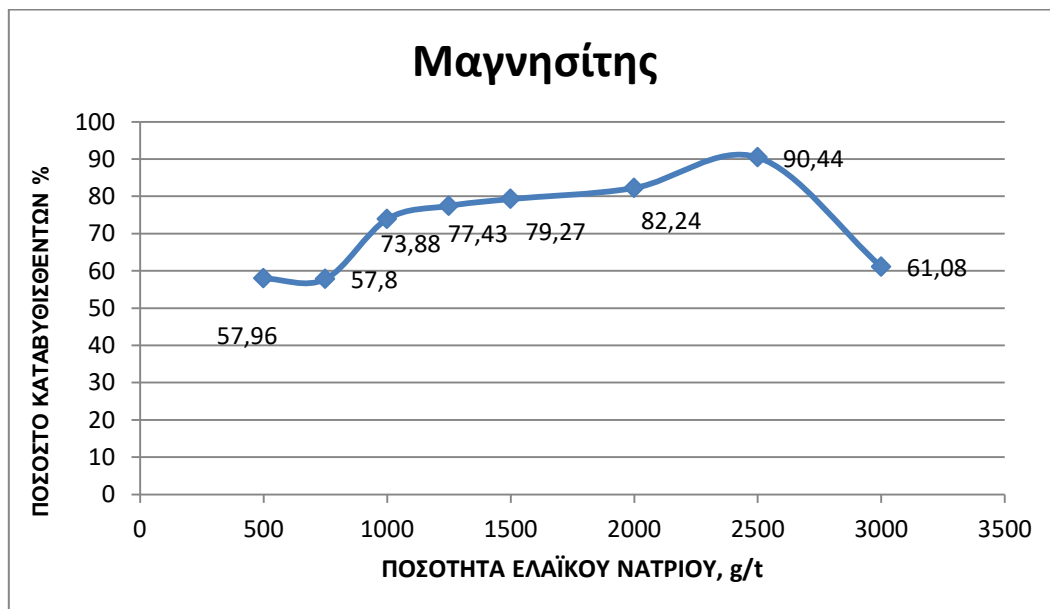
Διάγραμμα 20. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 30 sec)



Διάγραμμα 21. Συγκριτικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου για 1250 g/t ελαϊκό νάτριο (χρόνος ανάδευσης 30 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)

Πίνακας 19. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 (χρόνος ανάδευσης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)

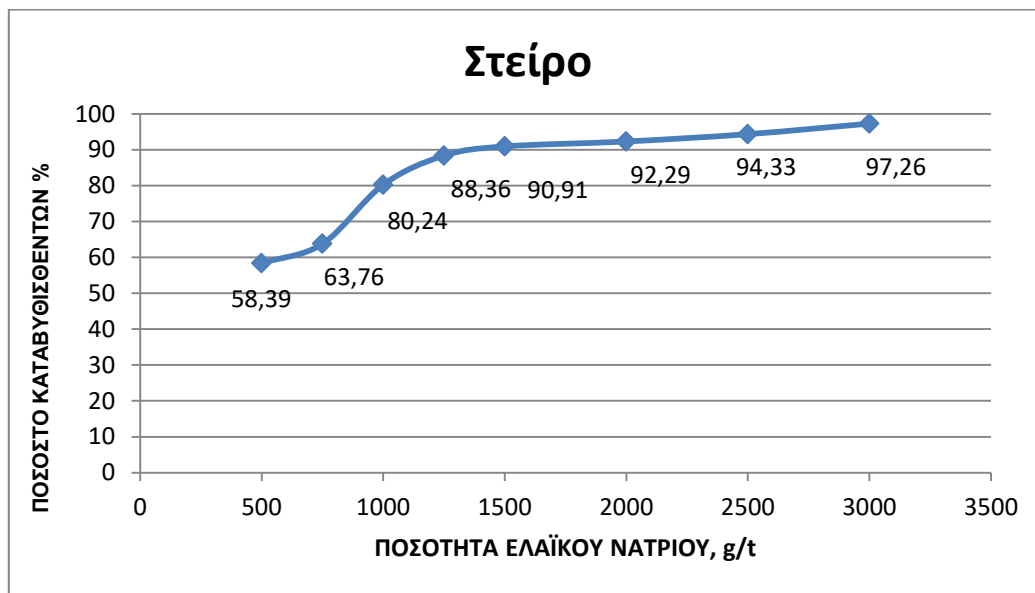
Ποσότητα Ελαϊκού Νατρίου g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
3000	61,08	38,92
2500	90,44	9,56
2000	82,24	17,76
1500	79,27	20,73
1250	77,43	22,57
1000	73,88	26,12
750	57,80	42,20
500	57,96	42,04



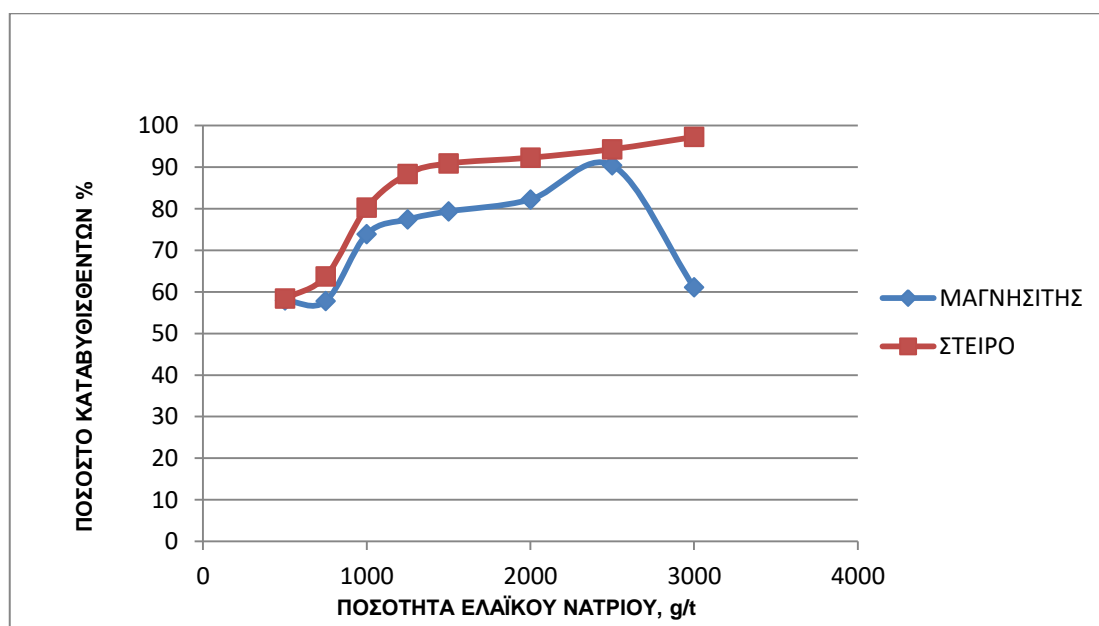
Διάγραμμα 22. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)

Πίνακας 20. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στην ποσότητα του στείρου που καθιζάνει σε pH = 9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)

Ποσότητα Ελαϊκού Νατρίου g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
3000	97,26	2,74
2500	94,33	5,67
2000	92,29	7,71
1500	90,91	9,09
1250	88,36	11,64
1000	80,24	19,76
750	63,76	36,24
500	58,39	41,61



Διάγραμμα 23. Επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στην ποσότητα του στείρου που καθιζάνει σε pH = 9 (χρόνος προοδοποίησης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)



Διάγραμμα 24. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου στο ποσοστό του καθαρού μαγνησίτη και του στείρου που καθιζάνουν σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec)

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών με μεταβολή της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Για ποσότητες από 500 έως 2500 g/t, η ποσότητα και των δυο συστατικών που καθιζάνει αυξάνεται συνεχώς, με το ποσοστό του στείρου να είναι ελαφρά μεγαλύτερο (κατά μέγιστο περί τις 10 μονάδες). Για ποσότητα 2500 g/t, η διαφορά είναι πολύ μικρή, ενώ, για ποσότητα 3000 g/t, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει συνεχίζει να αυξάνεται και φθάνει στο επίπεδο του 97% περίπου ενώ του μαγνησίτη ελαττώνεται κατά πολύ στο επίπεδο του 61%.
- Παρά το μεγάλο ποσοστό του στείρου που καθιζάνει και τη μεγάλη διαφορά (36 μονάδες περίπου) για ποσότητα 3000 g/t, δεν υπάρχει εκλεκτικότητα δεδομένου του μεγάλου ποσοστού του μαγνησίτη που καθιζάνει.
- Σε όλες τις περιπτώσεις, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει είναι μεγαλύτερο από αυτό του μαγνησίτη.

Επειδή οι παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο έδειξαν ότι τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα δεν ήταν συνεκτικά, έγιναν πρόσθετες δοκιμές με διάφορες ποσότητες ελαϊκού νατρίου με την προσθήκη κηροζίνης σε διπλάσια αναλογία του ελαϊκού νατρίου. Η προσθήκη της κηροζίνης είχε ως αποτέλεσμα την πλήρη καθίζηση τόσο του μαγνησίτη όσο και του στείρου, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν επιτεύχθηκαν συνθήκες εκλεκτικού διαχωρισμού. Πάντως, οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις του υλικού που καθίζησε σε κάθε περίπτωση έδειξαν ότι σχηματίστηκαν και πάλι συσσωματώματα μαγνησίτη και στείρου, τα οποία είχαν μεγαλύτερο μέγεθος και ήταν πιο ισχυρά.

Επειδή οι δοκιμές με ελαϊκό νάτριο σε καθαρά ορυκτά δεν πέτυχαν εκλεκτικότητα ως προς τη συσσωμάτωση του μαγνησίτη ή του στείρου, κρίθηκε σκόπιμο να μην γίνουν περαιτέρω δοκιμές σε τεχνητά μείγματα ή σε φυσικό μετάλλευμα.

#### **8.2.4 Συμπεράσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων με ελαϊκό νάτριο**

Τα ορυκτά που συμμετείχαν στην έρευνα με το ελαϊκό νάτριο ήταν ο μαγνησίτης (χρήσιμο) και το στέιρο 1 που αποτελείται από χρυσοτίλη, φορστερίτη και ιλμενίτη. Από τα παραπάνω, ο μαγνησίτης ανήκει στα ανθρακικά ορυκτά του μαγνησίου και παρουσιάζει μέτρια διαλυτότητα στο νερό (Fuerstenau M et al. 1985). Από τα ορυκτά του στείρου, ο χρυσοτίλης  $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$  και ο φορστερίτης ( $Mg_2SiO_4$ ) είναι πυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα του σερπεντίνη και του ολιβίνη αντίστοιχα, ενώ ο ιλμενίτης ( $FeTiO_3$ ) είναι οξειδίο. Τόσο τα παραπάνω πυριτικά ορυκτά όσο και ο ιλμενίτης παρουσιάζουν διαλυτότητα που είναι μικρότερη από αυτή του μαγνησίτη.

Όπως προέκυψε από τα συγκριτικά αποτελέσματα των δοκιμών με ελαϊκό νάτριο (Διαγράμματα 19-21, Πίνακες 19-20), στην βασική περιοχή  $pH=7-12$ , δεν υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικής συσσωμάτωσης του μαγνησίτη ή του στείρου, και, συνεπώς, δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού.

Αναφορικά με την επίδραση του  $pH$  στη συσσωμάτωση του μαγνησίτη, οι δοκιμές έδειξαν ότι αυτή παρουσιάζει μέγιστο σε  $pH=9$  περίπου. Επίσης, για  $pH=9$  παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό του μαγνησίτη που συσσωματώνεται αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της ποσότητας του ελαϊκού νατρίου παρουσιάζοντας μέγιστο για 2500 g/t. Με βάση τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του μαγνησίτη

(Anastassakis 1999 και 2002, Chen και Tao 2004) και την χημεία του ελαϊκού νατρίου σε νερό (Fuerstenau et al. 1985), προκύπτει ότι στην περιοχή του pH μεταξύ 7 και 8,3 η προσρόφηση των ιόντων ή των διαφόρων ιονομοριακών συμπλόκων του ελαϊκού στην επιφάνεια του μαγνησίτη οφείλεται σε φυσική ή/και χημική ρόφηση σε θέσεις μαγνησίου ενώ, για τιμές από 8,3 έως 12, η προσρόφηση οφείλεται σε χημική ρόφηση. Επίσης, εάν στα στείρα συμμετέχει δολομίτης, η προσρόφηση των διαφόρων ελαϊκών ειδών στην επιφάνειά του οφείλεται στον ίδιο μηχανισμό με αυτόν του μαγνησίτη, ενώ και τα δυο ορυκτά παρουσιάζουν παρόμοια φυσικοχημική συμπεριφορά στο ελαϊκό νάτριο (Γάλλιος 1987, Matis και Gallios 1989, Gence 2006).

Μεταξύ των στείων ορυκτών (ιμμενίτης, φορστερίτης, χρυσοτίλης), εκτενής έρευνα έχει γίνει αναφορικά με την επίδραση του ελαϊκού νατρίου στον ιμμενίτη. Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα από τις ερευνητικές εργασίες συνοψίζονται στα ακόλουθα: α) Γενικά, ο ιμμενίτης παρουσιάζει θετική ανταπόκριση στην προσρόφηση των ελαϊκών, ως έχει είτε έπειτα από ενεργοποίηση, η οποία εξαρτάται από το pH (Tian et al. 2017, Nuri et al. 2014, Fan et al. 2009, Fan και Rowson 2000), β) ο ιμμενίτης παρουσιάζει σημαντική επιπλευσιμότητα με συλλέκτη ελαϊκό νάτριο ενώ, για μεγάλες ποσότητες συλλέκτη, φαίνεται η επιπλευσιμότητα να είναι ανεξάρτητη από το pH (Zhu et al. 2011), γ) ο ιμμενίτης έχει την ίδια συμπεριφορά με τον φορστερίτη κατά την επίπλευση με συλλέκτη ελαϊκό νάτριο (Yang et al. 2016), και δ) στην βασική περιοχή του pH, που εξετάστηκε στην παρούσα έρευνα, η υδροφοβία του ιμμενίτη οφείλεται σε χημική ρόφηση των ελαϊκών σε κατιονικές θέσεις (Fan et al. 2009).

Η επιπλευσιμότητα του ολιβίνη, είτε ως μαγνησιούχος (φορστερίτης) είτε ως σιδηρούχος (φαυαλίτης), με ελαϊκό νάτριο έχει τεκμηριωθεί εδώ και πάρα πολλά χρόνια (Komlev και Korobkov 1964, Manser 1975). Οι Liu και άλλοι (2015) πραγματοποίησαν δοκιμές σε φορστερίτη και ιμμενίτη με συλλέκτη ελαϊκό νάτριο, των οποίων τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την συμπεριφορά και των δυο ορυκτών, όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως. Οι παραπάνω ερευνητές διαπίστωσαν ότι η επιπλευσιμότητα του ιμμενίτη με ελαϊκό νάτριο είναι υψηλή για pH μεγαλύτερο από 4 ενώ για τον φορστερίτη παρατηρείται σημαντική επιπλευσιμότητα σε pH μεταξύ 5 και 7 καθώς, επίσης, για τιμές μεγαλύτερες του 9. Η επιπλευσιμότητα και των δυο ορυκτών στην βασική τιμή του pH αποδόθηκε στην χημική προσρόφηση των ελαϊκών σε θέσεις μαγνησίου.



Η συμπεριφορά του σερπεντίνη, στην ομάδα του οποίου ανήκει και ο χρυσοτίλης, κατά την επίπλευση με ελαϊκό νάτριο έχει μελετηθεί σε σχέση με τον διαχωρισμό του από χρωμίτη (Sagheer 1967, Kurochkin et al. 1969, Akdemir και Hicyilmaz 1998) και από τα μαγνησιούχα ορυκτά μαγνησίτη (Yao et al. 2013) και βρουσίτη (Sun et al. 2012). Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις παραπάνω ερευνητικές προσπάθειες συνοψίζονται στα εξής: α) ο σερπεντίνης παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά στο ελαϊκό νάτριο με αυτή των παραπάνω ορυκτών (χρωμίτης, μαγνησίτης και βρουσίτης) και, για τον εκλεκτικό διαχωρισμό τους, χρησιμοποιούνται καταβυθιστικά αντιδραστήρια, τα οποία παρεμποδίζουν την προσρόφηση των ελαϊκών ιόντων στον σερπεντίνη, και β) το μαγνήσιο που υπάρχει στο πλέγμα του σερπεντίνης (στην παρούσα περίπτωση, χρυσοτίλης) έχει σημαντική συμβολή στην χημική προσρόφηση των ελαϊκών στην βασική περιοχή του pH, όπως προκύπτει και από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας του σερπεντίνης (Anastassakis 1999, Akdemir και Hicyilmaz 1998).

Από την παραπάνω ανάλυση, προκύπτει ότι τόσο ο μαγνησίτης όσο και τα ορυκτά του στείρου 1, ιλμενίτης, φορστερίτης και σερπεντίνης (χρυσοτίλης), παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με το ελαϊκό νάτριο, που χρησιμοποιήθηκε ως συλλέκτης, στην περιοχή pH=7-12. Η προσρόφηση των ελαϊκών σε κατιονικές θέσεις της επιφάνειας των παραπάνω ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα την μη επίτευξη συνθηκών εκλεκτικότητας, όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

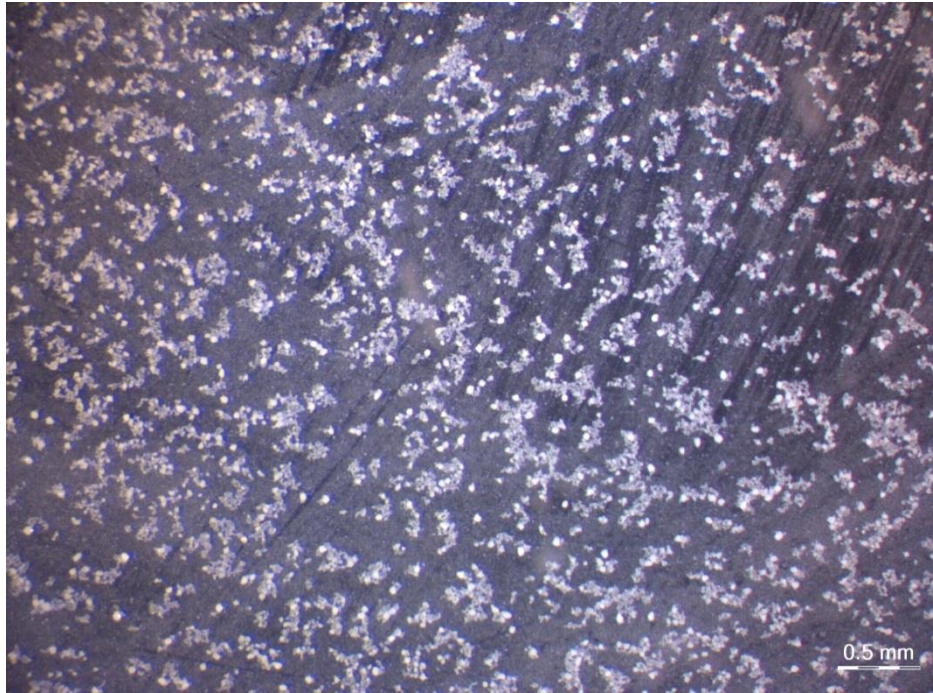
Η έλλειψη εκλεκτικής συσσωμάτωσης τεκμηριώνεται και από τις Εικόνες 1-4, στις οποίες φαίνεται το αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης στον καθαρό μαγνησίτη και στο στείρο 1 (ως σύνολο). Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγιναν οι δοκιμές ήταν 2,5 kg/t ελαϊκό νάτριο, pH=9, χρόνος ανάδευσης 180 sec, χρόνος καθίζησης 60 sec. Στη συνέχεια, το ίζημα συλλέχθηκε και παρατηρήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, προκειμένου να εξεταστεί η συσσωμάτωση τόσο για τον μαγνησίτη όσο και για το στείρο. Στη συνέχεια, στις ίδιες συνθήκες πραγματοποιήθηκαν πειράματα με επιπλέον στοιχείο την προσθήκη κηροζίνης.

Συγκρίνοντας τις Εικόνες 1 και 2, που αναφέρονται στην συσσωμάτωση μαγνησίτη και στείρου 1 αντίστοιχα χρησιμοποιώντας ελαϊκό νάτριο, είναι σαφές ότι και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, γεγονός που υποδηλώνει ότι το ελαϊκό νάτριο προσροφάται τόσο στον μαγνησίτη όσο και στο

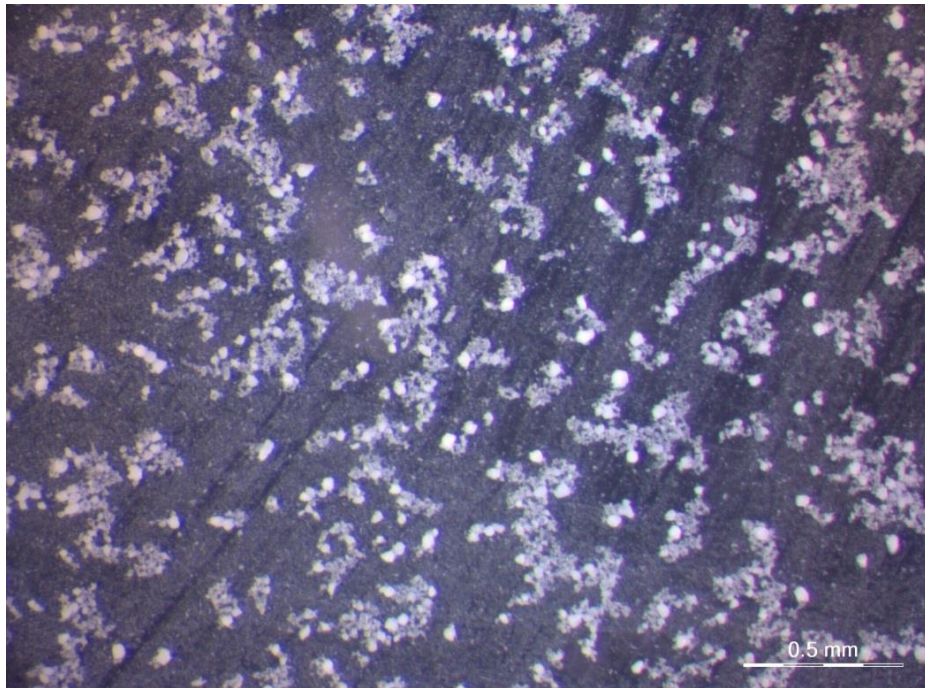
στείρο. Μάλιστα, από τις Εικόνες 1β και 2β φαίνεται ότι τα συσσωματώματα του στείρου είναι μεγαλύτερου μεγέθους και πιο συνεκτικά από αυτά του μαγνησίτη.

Από την σύγκριση των Εικόνων 1 και 3, προκύπτει ότι η προσθήκη της κηροζίνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους και της συνεκτικότητας των συσσωματωμάτων του μαγνησίτη, σε σχέση με την προσθήκη ελαϊκού νατρίου μόνο. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και από τις Εικόνες 2 και 4 για το στείρο 1. Επίσης, από τις Εικόνες 3β και 4β προκύπτει ότι τα συσσωματώματα του στείρου 1 είναι σαφώς μεγαλύτερου μεγέθους από αυτά του μαγνησίτη και πιο συνεκτικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσθήκη της κηροζίνης επιδρά στο στείρο περισσότερο από ότι στον μαγνησίτη.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους προηγούμενους Πίνακες για τον μαγνησίτη και το στείρο αλλά και με τις αντίστοιχες Εικόνες, προκύπτει ότι το ελαϊκό νάτριο προσροφάται στην επιφάνεια και των παραπάνω δυο συστατικών περίπου στον ίδιο βαθμό. Αυτό έχει ως συνέπεια να μην υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού με συσσωμάτωση.



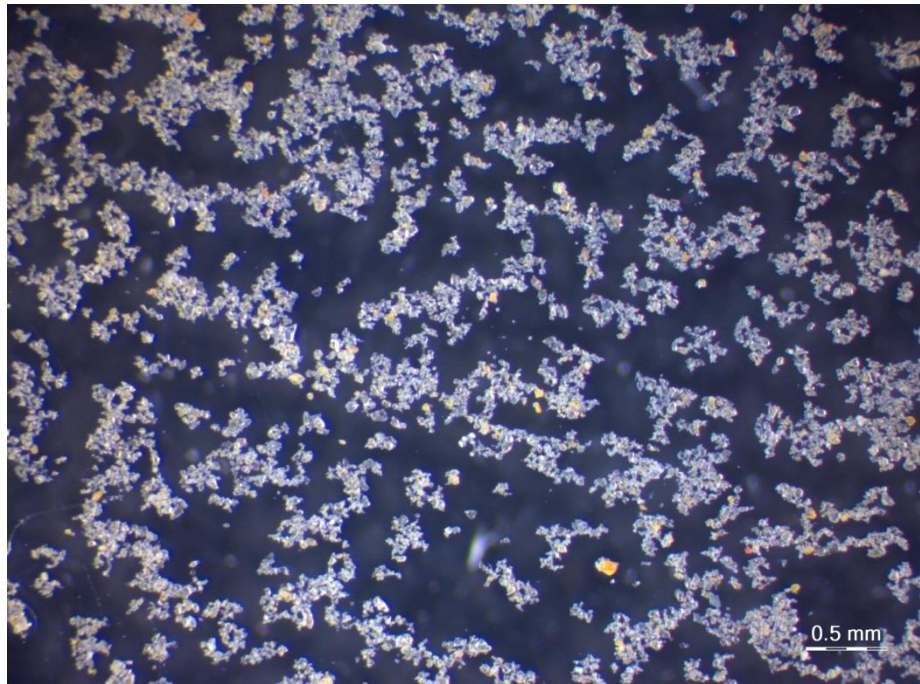
(α) Μεγέθυνση 25 φορές



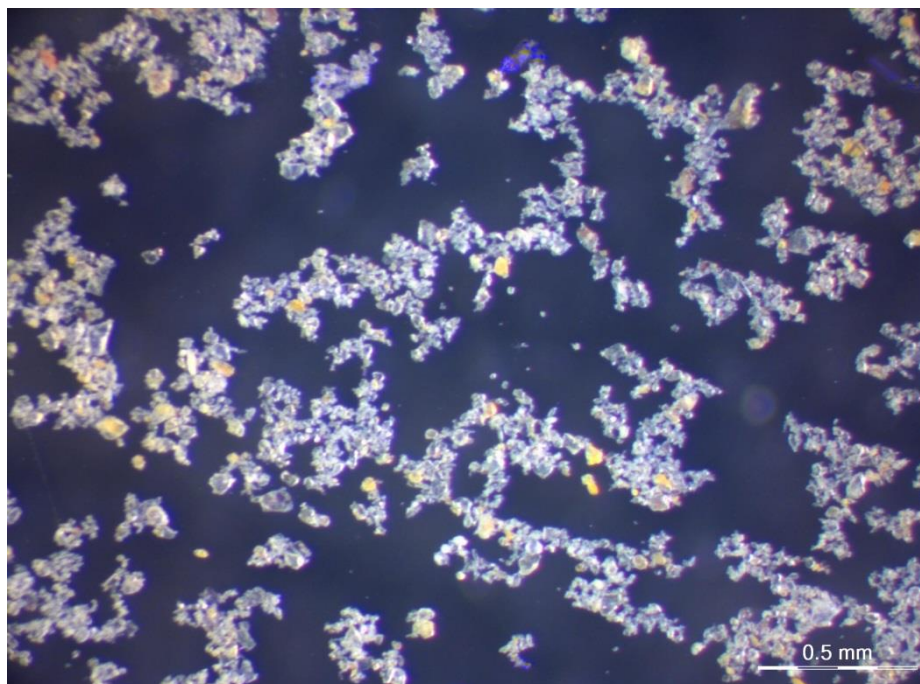
(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 1. Συσσωματώματα μαγνησίτη που σχηματίστηκαν με προσθήκη 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου σε pH =9



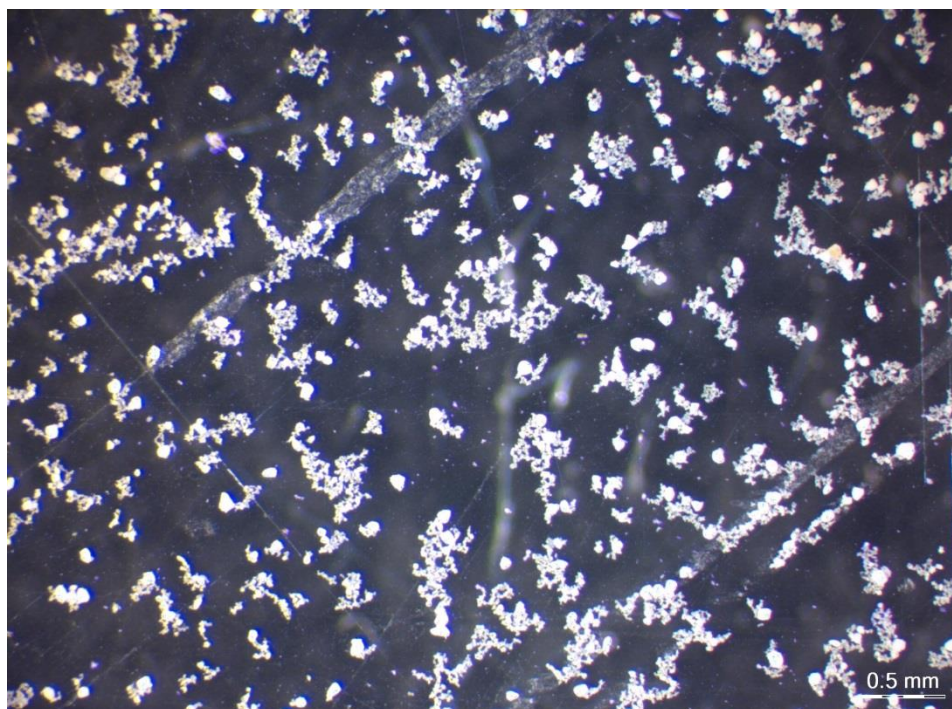


(α) Μεγέθυνση 25 φορές

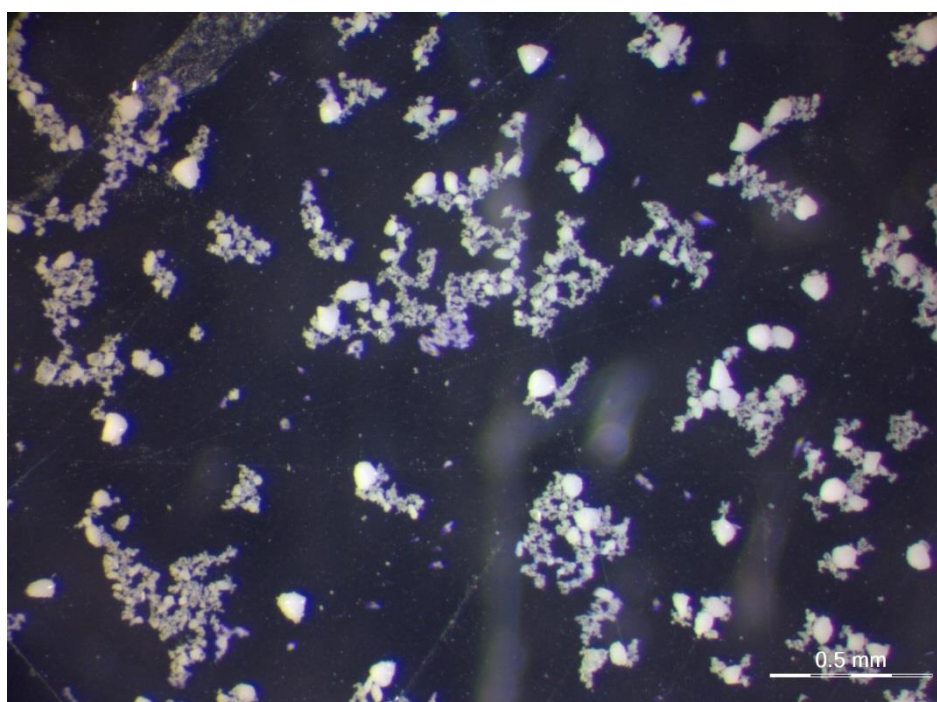


(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 2. Συσσωματώματα στείρου 1 που σχηματίστηκαν με προσθήκη 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου σε pH =9



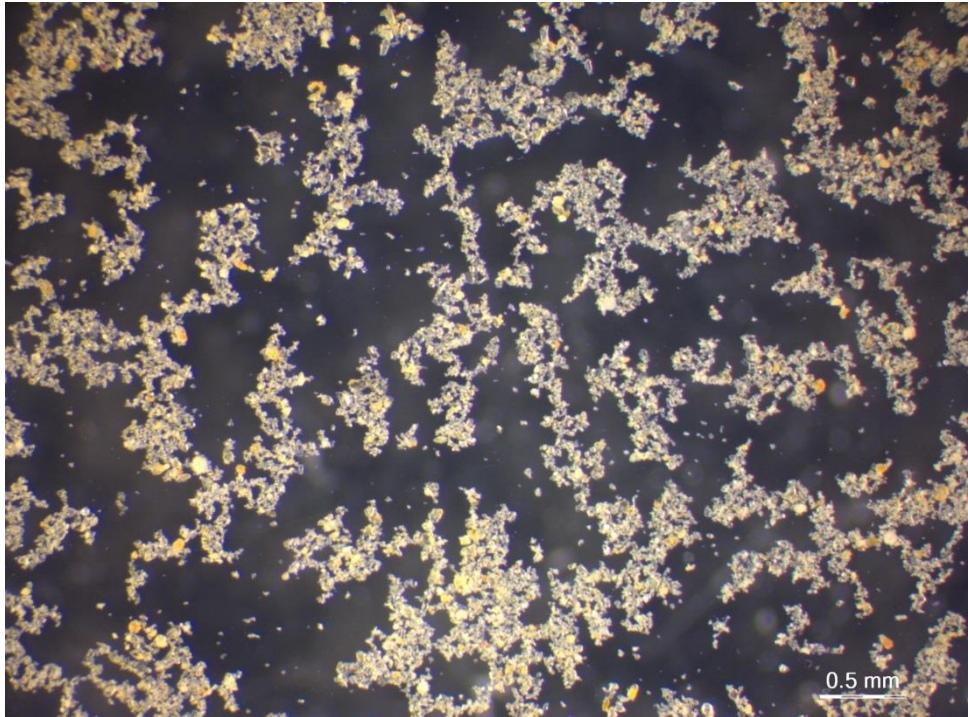
(α) Μεγέθυνση 25 φορές



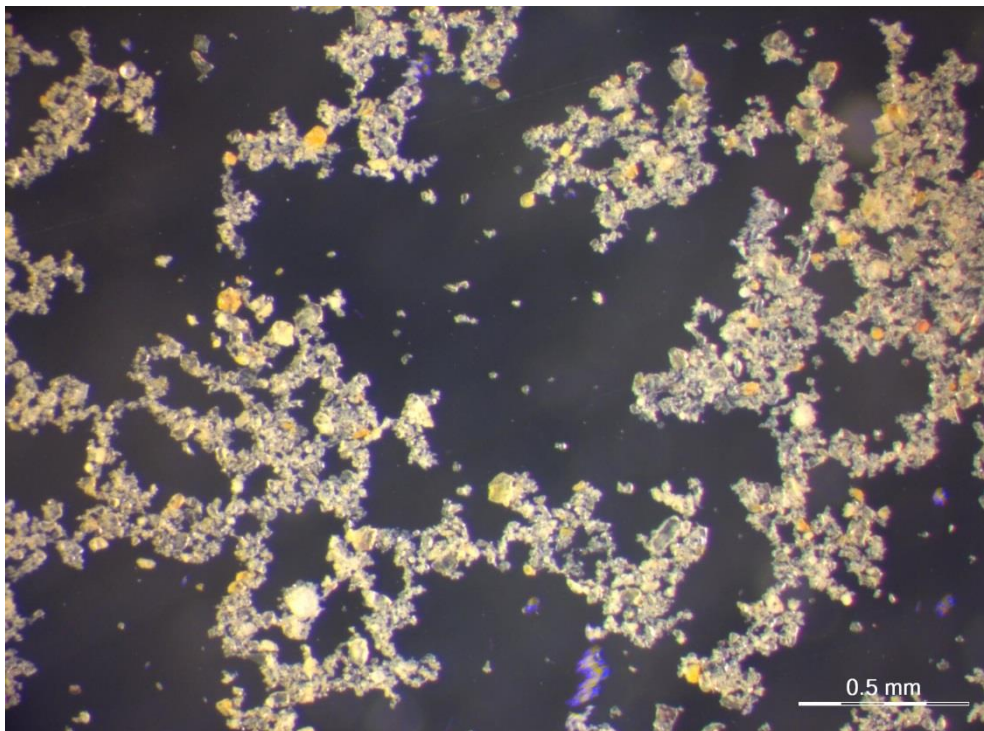
(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 3. Συσσωματώματα μαγνησίτη που σχηματίστηκαν με προσθήκη μίγματος 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου και 5 l/t κηροζίνης σε pH =9





(α) Μεγέθυνση 25 φορές



(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 4. Συσσωματώματα σιδήρου 1 που σχηματίστηκαν με προσθήκη μίγματος 2,5 kg/t ελαϊκού νατρίου και 5 l/t κηροζίνης σε pH =9

### 8.3 Πειράματα με δωδεκυλαμίνη (dodecylamine, DDA)

#### 8.3.1 Υλικά - Διαδικασία

Στις δοκιμές συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα που είχαν χρησιμοποιηθεί στις δοκιμές με ελαϊκό νάτριο, δηλαδή καθαρός μαγνησίτης και στείρο που περιέχει χρυσοτίλη, ιμμενίτη και φορστερίτη (δείγμα στείρου 1). Τα υλικά, μετά τη λειοτρίβησή τους χωριστά, υποβλήθηκαν σε υγρή κοκκομετρική ανάλυση σε κόσκινο με άνοιγμα βροχίδας 75  $\mu\text{m}$ . Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε σε μύλο πορσελάνης με αλεστικό μέσο σφαίρες πορσελάνης διαφόρων μεγεθών. Το υλικό του κάθε δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές συσσωμάτωσης είχε μέγεθος  $\sim 75 \mu\text{m}$ .

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: δωδεκυλαμίνη ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ ), η οποία είναι τεταρτοταγής αμίνη με ευθεία υδρογονανθρακική αλυσίδα, ενώ για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκαν, κατά περίπτωση, αραιά διαλύματα NaOH και HCl.

Όλες οι δοκιμές έγιναν με την ίδια διαδικασία η οποία ήταν η εξής. Σε υψίκορμο ποτήρι ζέσης 300 ml τοποθετούνται 200 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης, κατάλληλης συγκέντρωσης κατά περίπτωση, μαζί με 2 g από το υλικό (καθαρός μαγνησίτης ή στείρο). Ακολουθεί μέτρηση του pH, ρύθμιση στην επιθυμητή τιμή και ανάδευση για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Έπειτα, μετράται πάλι το pH υπό συνεχή ανάδευση, και, σε περίπτωση απόκλισης από την επιθυμητή τιμή, ρυθμίζεται εκ νέου μέχρις ότου σταθεροποιηθεί. Μετά το τέλος της ανάδευσης, το αιώρημα αφήνεται να ηρεμήσει και να καθιζάνουν τα τεμαχίδια για συγκεκριμένο χρόνο. Ακολουθεί διαχωρισμός του προϊόντος που είχε καθιζήσει στον πυθμένα του ποτηριού και αυτού που ήταν σε αιώρηση και διήθηση των προϊόντων σε διηθητήρα της εταιρίας Millipore Corporation με φίλτρα διήθησης τύπου HA με μέγεθος πόρων 0,45  $\mu\text{m}$ .

Τα στερεά προϊόντα ξηραίνονται σε θερμοκρασία 90 °C χρησιμοποιώντας ξηραντήριο, ζυγίζονται σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας με τέσσερα δεκαδικά ψηφία και, αφού αφαιρεθεί το απόβαρο του φίλτρου, καταγράφεται το ποσοστό των προϊόντων. Το ποσοστό των προϊόντων που κατάβυθίστηκε αποτελεί κριτήριο αξιολόγησης της συσσωμάτωσης που επιτεύχθηκε. Στις δοκιμές με τεχνητά μίγματα μαγνησίτη και στείρου ή με σχετικά λεπτομερές απόρριμμα από επεξεργασία μαγνησίτη, τα προϊόντα υποβλήθηκαν σε διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) για να

προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε μαγνησίτη από την απώλεια βάρους λόγω έκλυσης του αντίστοιχου CO<sub>2</sub>.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κάθε δοκιμή έγινε τρεις φορές και τα αποτελέσματα είναι ο μέσος όρος των τριών δοκιμών, με την προϋπόθεση ότι οι τιμές δεν διέφεραν μεταξύ τους περισσότερο από 5%. Αν διέφεραν, γινόντουσαν άλλες δυο δοκιμές, επιλεγόντουσαν οι τρεις με τις πιο κοντινές τιμές και, με βάση αυτές, προέκυπτε ο μέσος όρος.

Οι δοκιμές έγιναν πρώτα σε καθαρά ορυκτά, στη συνέχεια σε μείγματα ορυκτών σε συγκεκριμένες αναλογίες, και τέλος σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού. Επίσης, στα αποτελέσματα έχει ληφθεί υπ' όψη η ποσότητα του κάθε ορυκτού που καθιζάνει χωρίς αντιδραστήρια στις διάφορες συνθήκες των δοκιμών και έχει γίνει η αντίστοιχη διόρθωση βάρους.

Στις δοκιμές που έγιναν σε καθαρό μαγνησίτη και στείρο οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν το pH και η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης. Ο χρόνος προοδοποίησης και ο χρόνος καθίζησης διατηρήθηκαν σταθεροί σε όλες τις δοκιμές και ίσοι με 180 sec και 60 sec αντίστοιχα. Για κάθε σειρά δοκιμών μεταβαλλόταν ένας μόνο παράγοντας ενώ οι υπόλοιποι παρέμεναν σταθεροί. Σε όλες τις δοκιμές η ποσότητα του υλικού ήταν σταθερή και ίση με 2 g, ο όγκος του διαλύματος 200 ml και η ταχύτητα περιστροφής της πτερωτής 210 rpm. Για τα τεχνητά μείγματα και το απόρριμμα, οι συνθήκες περιγράφονται στα αντίστοιχα κεφάλαια.

### **8.3.2 Αποτελέσματα**

#### **8.3.2.1 Επίδραση του pH**

Κατά την διερεύνηση της επίδρασης του pH στην εκλεκτική συσσωμάτωση των ορυκτών, οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή pH από 7 έως 11. Κατά τις δοκιμές με μεταβλητή το pH, οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων διατηρήθηκαν σταθερές στις εξής τιμές: ποσότητα δωδεκυλαμίνης 1000 g/t μεταλλεύματος, ποσότητα υλικού 2 g, ταχύτητα περιστροφής 210 rpm, χρόνος ανάδευσης 180 sec και χρόνος καθίζησης 60 sec. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με βάση το ποσοστό του



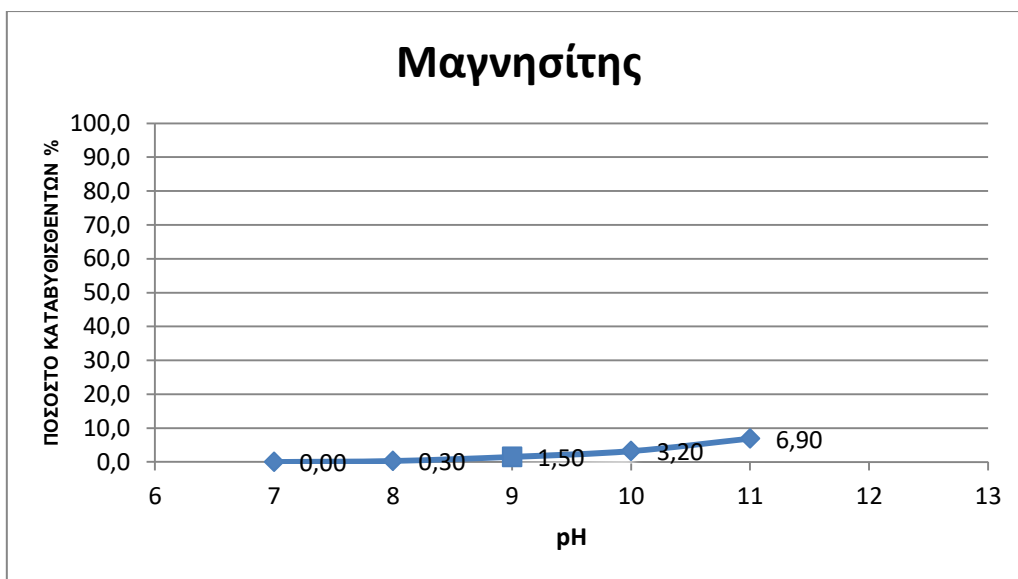
υλικού που καθιζάνει ως συσσωματωμένο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στους Πίνακες 21-24 και στα Διαγράμματα 25-28.

Από τα αποτελέσματα για τον **καθαρό μαγνησίτη** (Πίνακας 21, Διάγραμμα 25) φαίνεται ότι, η δωδεκυλαμίνη πρακτικά δεν επηρεάζει τον μαγνησίτη ή έχει μικρή επίδραση σε αλκαλικό pH. Πιο συγκεκριμένα για pH μεταξύ 7 και 8, για τη συγκεκριμένη ποσότητα δωδεκυλαμίνης, η ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει λόγω συσσωμάτωσης είναι μηδενική. Από το pH=9, παρατηρείται καθίζηση του μαγνησίτη. Για pH=9 το ποσοστό που καθιζάνει είναι πολύ μικρό, μόλις 1,5% του αρχικού (πρακτικά μηδενικό), αλλά στις μεγαλύτερες τιμές pH που εξετάστηκαν (pH=10-11) παρατηρείται μια μικρή αύξηση του ποσοστού του μαγνησίτη που καθιζάνει ως συσσωματωμένος, με μέγιστη τιμή περίπου 7% που παρατηρείται για pH=11.

Αντίστοιχες δοκιμές έγιναν στο **στείρο 1** (δείγμα 1), το οποίο αποτελείται από χρυσοτίλη, ιλμενίτη και φορστερίτη. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών για ποσότητα δωδεκυλαμίνης 1000 g/t (Πίνακας 22, Διάγραμμα 26), προκύπτει ότι το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει είναι αρκετά μεγάλο, στο επίπεδο του 78%, και παραμένει σταθερό σε όλη την περιοχή pH μεταξύ 7 και 11.

Πίνακας 21. Επίδραση του pH στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

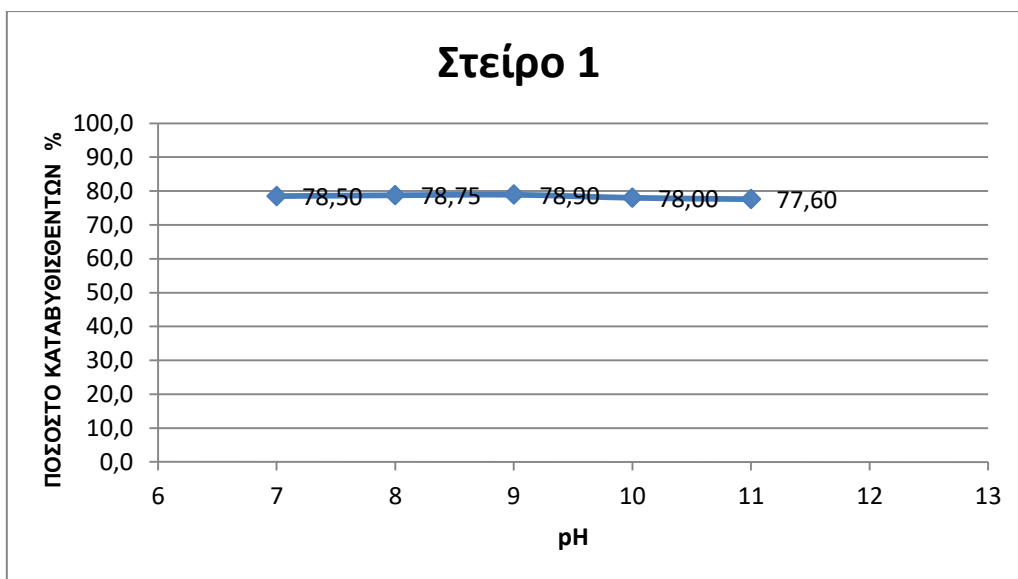
pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	0,0	100,0
8	0,3	99,7
9	1,5	98,5
10	3,2	96,8
11	6,9	93,1



Διάγραμμα 25. Επίδραση του pH στην καθίζηση του καθαρού μαγνησίτη (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

Πίνακας 22. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στερίου 1 (δείγμα 1) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	78,50	21,50
8	78,75	21,25
9	78,90	21,10
10	78,00	22,00
11	77,60	22,40

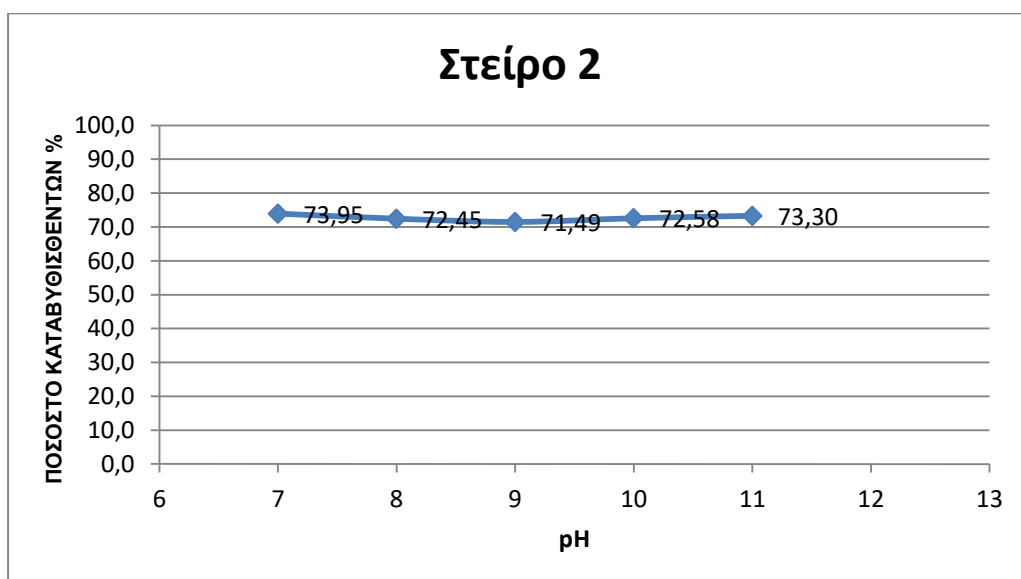


Διάγραμμα 26. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου 1 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

Εκτός από το στείρο 1, εξετάστηκε η επίδραση της δωδεκυλαμίνης και στα στείρα 2 και 4. Το στείρο 2 αποτελείται από χρυσοσίλη, ιλμενίτη, φορστερίτη και τάλκη ενώ το στείρο 4 από χρυσοσίλη, μαγνησίτη και δολομίτη (Πίνακες 23-24, Διαγράμματα 27-28). Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών στα στείρα 2 και 4, τα συμπεράσματα συνοψίζονται στα εξής:

Πίνακας 23. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου (δείγμα 2) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

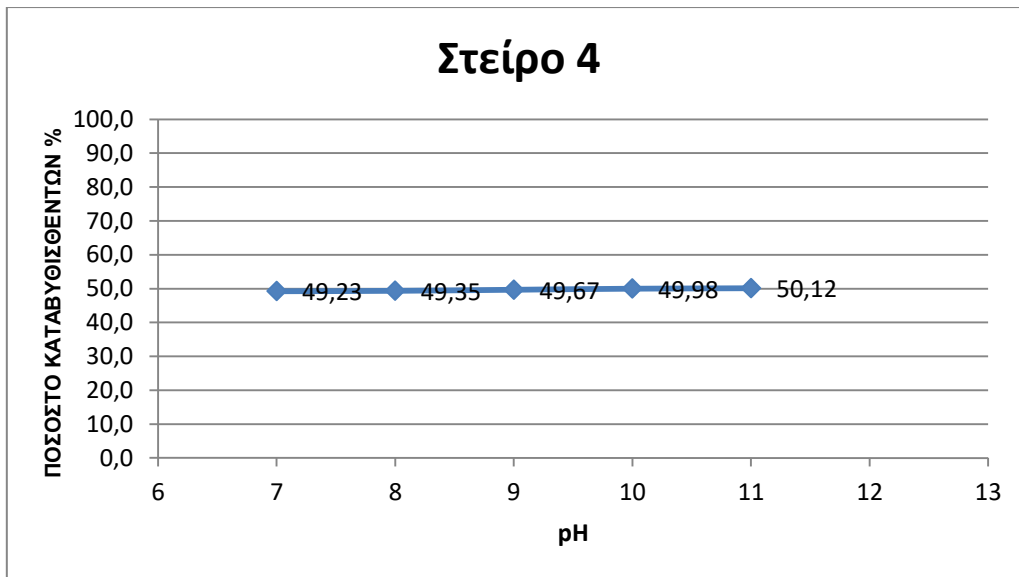
pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	73,95	26,05
8	72,45	27,55
9	71,49	28,51
10	72,58	27,42
11	73,30	26,70



Διάγραμμα 27. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου 2 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

Πίνακας 24. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου (δείγμα 4) που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

pH	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
7	49,23	50,77
8	49,35	50,65
9	49,67	50,33
10	49,98	50,02
11	50,12	49,88

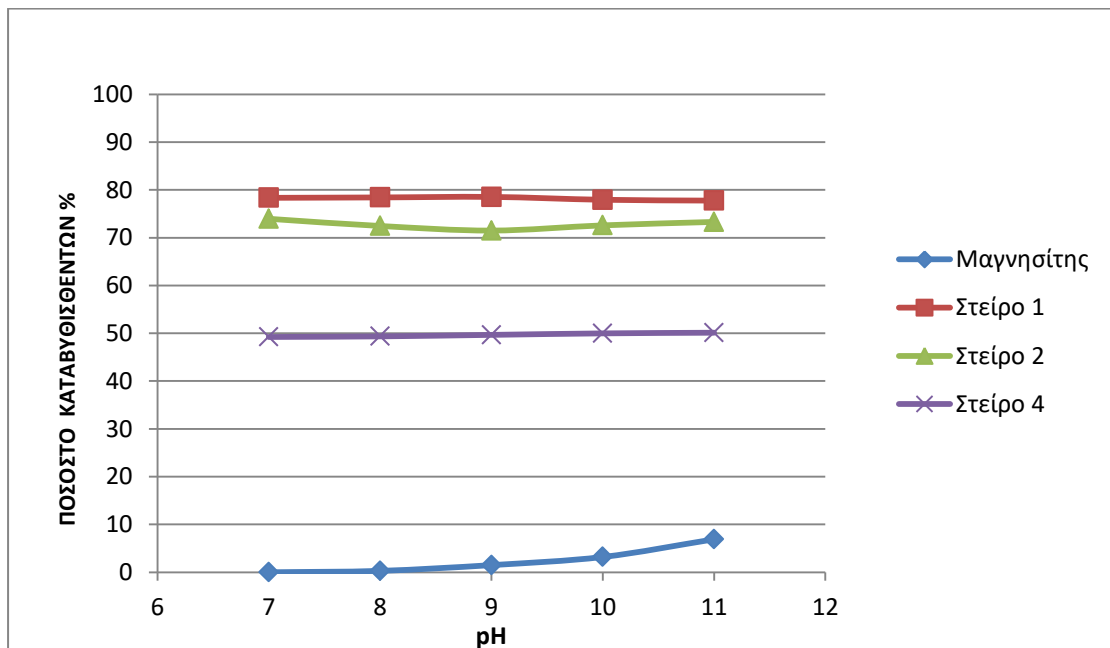


Διάγραμμα 28. Επίδραση του pH στην ποσότητα του στείρου 4 που καθιζάνει (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

- Το στείρο 2, το οποίο έχει περίπου την ίδια σύσταση με το στείρο 1, παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με αυτό. Όπως προκύπτει, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει εξ αιτίας της επίδρασης της δωδεκυλαμίνης είναι αρκετά υψηλό, κατά μέσο όρο περίπου 73% του αρχικού. Επίσης, το pH δεν φαίνεται να επηρεάζει το ποσοστό του στείρου 2 που καθιζάνει, δεδομένου ότι αυτό παραμένει σταθερό σε όλη την περιοχή μεταξύ 7 και 11. Παρά τη μικρή διαφορά σε σχέση με το στείρο 1, η συμπεριφορά του στείρου 2 κρίνεται ίδια με αυτή του στείρου 1, όπως άλλωστε προκύπτει από την παρόμοια σύστασή τους.
- Το στείρο 4, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, έχει σημαντική διαφορά από τα προηγούμενα στείρα ως προς τη σύσταση, δεδομένου ότι το στείρο 4, εκτός από τον χρυσοσίδη, περιέχει μαγνησίτη και δολομίτη. Αυτή η διαφορά έχει ως αποτέλεσμα τη διαφορετική συμπεριφορά ως προς την καταβύθιση του στείρου 4 σε σχέση με τα προηγούμενα.
- Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το ποσοστό του στείρου 4 που καθιζάνει παραμένει σταθερό σε όλη την περιοχή pH μεταξύ 7 και 11 και ίσο με 50% περίπου του αρχικού. Το ποσοστό αυτό είναι σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο των στείρων 1 και 2, πράγμα που οφείλεται στην παρουσία μαγνησίτη και δολομίτη. Αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα των

δοκιμών του καθαρού μαγνησίτη με δωδεκυλαμίνη (Πίνακας 21, Διάγραμμα 25), σύμφωνα με τα οποία, στην ίδια περιοχή pH και για την ίδια ποσότητα δωδεκυλαμίνης, το ποσοστό του μαγνησίτη που καθιζάνει είναι περίπου μηδενικό (σε pH μικρότερο από 9) έως πολύ μικρό (σε pH 10 με 11). Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι και ο δολομίτης έχει την ίδια συμπεριφορά με τον μαγνησίτη, δεδομένου ότι έχουν παρόμοια ορυκτολογική δομή και χημική σύσταση.

Τα αποτελέσματα καθίζησης για τον καθαρό μαγνησίτη και τα στείρα παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης στο Διάγραμμα 29. Από αυτό είναι φανερό ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά σε σημαντικό βαθμό στα στείρα 1 και 2, που αποτελούνται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη ενώ έχει μηδενική ή πολύ μικρή επίδραση στον καθαρό μαγνησίτη, ανάλογα με το pH. Τέλος, έχει ενδιάμεση επίδραση στο στείρο 4 που αποτελείται από μαγνησίτη, δολομίτη και χρυσοτίλη. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, φαίνεται δυνατός ο διαχωρισμός του μαγνησίτη από στείρο που αποτελείται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη.



Διάγραμμα 29. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση του pH στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη και των στείρων που καθιζάνουν (δωδεκυλαμίνη 1000 g/t μεταλλεύματος)

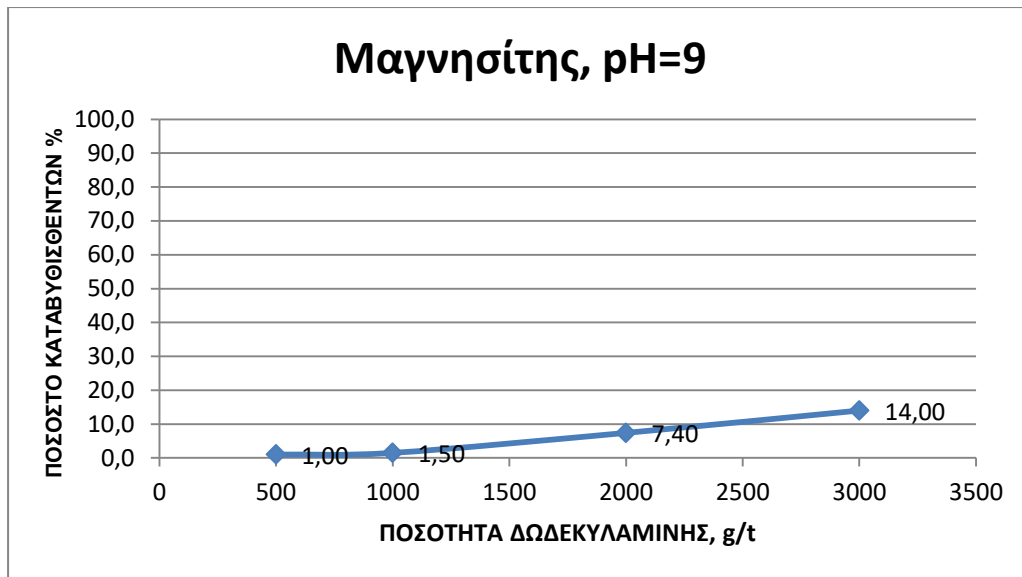
### 8.3.2.2 Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης

Κατά τις δοκιμές αυτές, η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης κυμάνθηκε μεταξύ 500 και 3000 g/t μεταλλεύματος ενώ οι τιμές των υπόλοιπων παραμέτρων διατηρήθηκαν σταθερές στις εξής τιμές: pH=9, ποσότητα υλικού 2 g, ταχύτητα περιστροφής 210 rpm, χρόνος ανάδευσης 180 sec και χρόνος καθίζησης 60 sec. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με βάση το ποσοστό του υλικού που καθιζάνει ως συσσωματωμένο. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών για τον μαγνησίτη και τα σείρα παρουσιάζονται στους Πίνακες 25-28 και στα Διαγράμματα 30-34.

Αναφορικά με την επίδραση της δωδεκυλαμίνης στον **καθαρό μαγνησίτη** (Πίνακας 25, Διάγραμμα 30), παρατηρείται ότι, για ποσότητα δωδεκυλαμίνης μέχρι 1000 g/t, το ποσοστό του υλικού που καθιζάνει είναι πολύ μικρό (μικρότερο από 2,5% του αρχικού). Για μεγαλύτερες ποσότητες, το ποσοστό παρουσιάζει αύξηση, η οποία είναι σημαντική για ποσότητα δωδεκυλαμίνης 3000 g/t.

Πίνακας 25. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9

Ποσότητα δωδεκυλαμίνης g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
500	1,0	99,0
1000	1,5	98,5
2000	7,4	92,6
3000	14,0	86,0



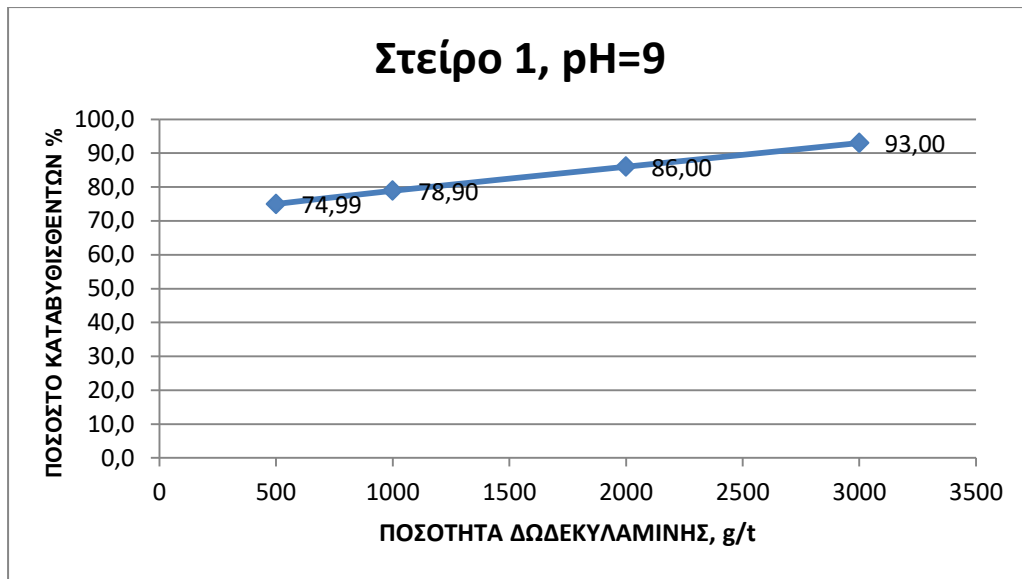
Διάγραμμα 30. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στην ποσότητα του καθαρού μαγνησίτη που καθιζάνει σε pH=9

Στις ίδιες συνθήκες, ελέγχθηκε και η επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στα **στείρα 1, 2 και 4** (Πίνακες 26-28, Διαγράμματα 31-33).

Πίνακας 26. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 1 που καθιζάνει σε pH=9

Ποσότητα δωδεκυλαμίνης g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
500	74,99	25,01
1000	78,90	21,47
2000	86,00	14,00
3000	93,00	7,00

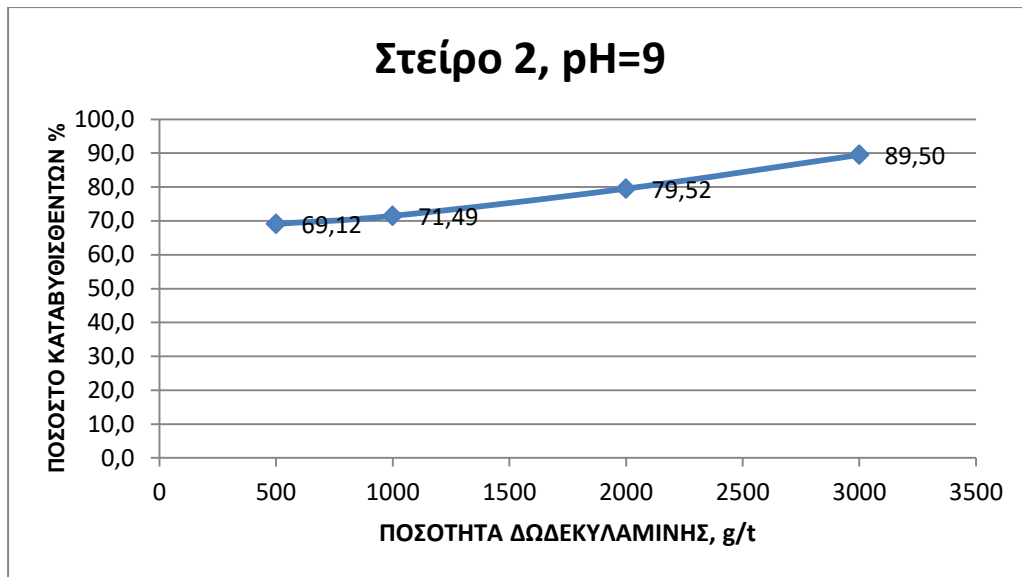




Διάγραμμα 31. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 1 που καθιζάνει σε pH=8

Πίνακας 27. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 2 που καθιζάνει σε pH=9

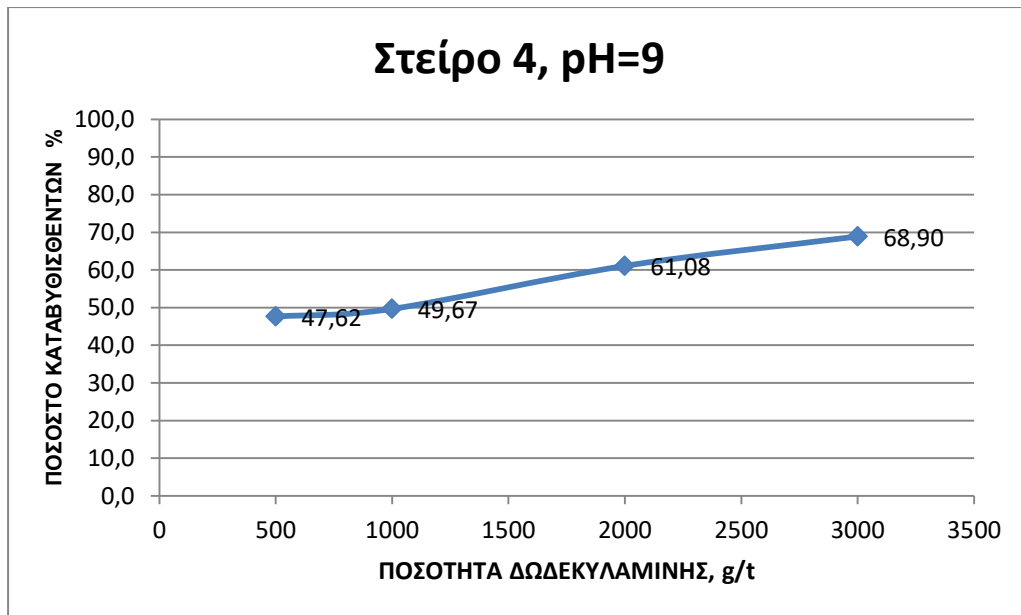
Συγκέντρωση δωδεκυλαμίνης g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
500	69,12	30,88
1000	71,49	28,51
2000	79,52	20,48
3000	89,50	10,50



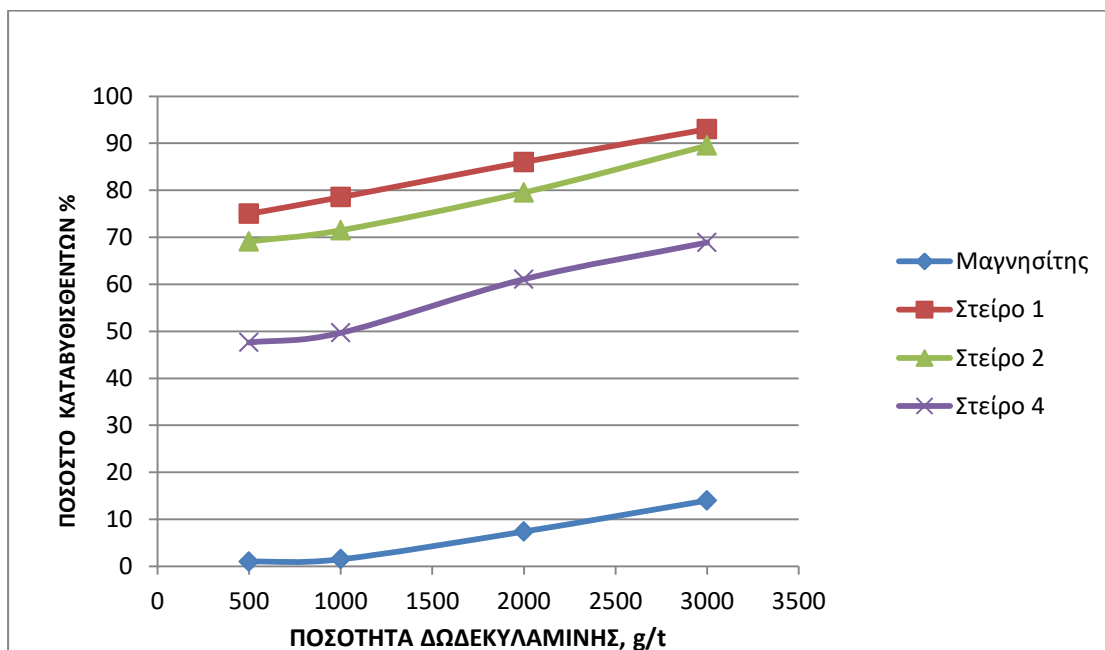
Διάγραμμα 32. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 2 που καθιζάνει σε pH=9

Πίνακας 28. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 4 που καθιζάνει σε pH=9

Συγκέντρωση δωδεκυλαμίνης g/t	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
500	47,62	52,38
1000	49,67	50,33
2000	61,08	38,92
3000	68,90	31,10



Διάγραμμα 33. Επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του στείρου 4 που καθιζάνει σε pH=9



Διάγραμμα 34. Συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στο ποσοστό του καθαρού μαγνησίτη και των στείρων που καθιζάνουν σε pH=9

Από τα αποτελέσματα των δοκιμών αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης στα στείρα 1, 2 και 4 σε pH=9, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Και στις τρεις περιπτώσεις, το ποσοστό του στείρου που καθιζάνει αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης μεταξύ 500 και 3000 g/t μεταλλεύματος. Η αύξηση αυτή κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3,5 μονάδων για μικρές ποσότητες δωδεκυλαμίνης (<1000 g/t), με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται για το στείρο 1. Η αύξηση είναι μεγαλύτερη (μεταξύ 7,5 και 11 μονάδων) καθώς αυξάνεται η ποσότητα από 1000 σε 2000 g/t, με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται για το στείρο 4. Για αύξηση της ποσότητας δωδεκυλαμίνης από 2000 σε 3000 g/t, η αύξηση του ποσοστού που καθιζάνει συνεχίζει να είναι ίδιας τάξης μεγέθους με την προηγούμενη (αύξηση μεταξύ 7 και 10 μονάδων), με την μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται για το στείρο 2.
- Συγκρίνοντας τις καμπύλες των τριών στείρων που καθιζάνουν (Διάγραμμα 34), προκύπτει ότι το στείρο 1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη τάση για καθίζηση σε όλες τις ποσότητες της δωδεκυλαμίνης που εξετάστηκαν, ακολουθεί με μικρή διαφορά το στείρο 2 ενώ το μικρότερο ποσοστό καταγράφεται για το στείρο 4, το οποίο, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, έχει διαφορετική σύσταση σε σχέση με τα στείρα 1 και 2.
- Για τα στείρα 1 και 2, τα οποία έχουν παρόμοια σύσταση, το ποσοστό του υλικού που καθιζάνει είναι μεγάλο και κυμαίνεται μεταξύ 80 και 86% περίπου για ποσότητα 2000 g/t, ενώ αυξάνεται σε 90-93% για ποσότητα 3000 g/t. Παρά την μικρή διαφορά, τα στείρα 1 και 2 θεωρούνται ότι έχουν την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με την ποσότητα της δωδεκυλαμίνης. Για το στείρο 4, το ποσοστό που καθιζάνει είναι μικρότερο από 69% ακόμα και για ποσότητα αμίνης 3000 g/t.

Τα συγκριτικά αποτελέσματα αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης για όλα τα συστατικά παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 29. Από αυτό είναι φανερό ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά σε σημαντικό βαθμό στα στείρα 1 και 2, που αποτελούνται από φορστερίτη, χρυσοτίλη, ιλμενίτη ή/και τάλκη ενώ έχει μηδενική ή μικρή επίδραση στον καθαρό μαγνησίτη για ποσότητες μεταξύ 500 και 3000 g/t.

Τέλος, έχει ενδιάμεση επίδραση στο στείρο 4 που αποτελείται από μαγνησίτη, δολομίτη και χρυσοτίλη.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι η αυξημένη ποσότητα της δωδεκυλαμίνης επιδρά θετικά στον διαχωρισμό, καθώς διευρύνεται η διαφορά μεταξύ των ποσοστών του στείρου και του μαγνησίτη. Ειδικότερα, συγκρίνοντας τις διαφορές στο ποσοστό του κάθε στείρου με τον μαγνησίτη για ποσότητα δωδεκυλαμίνης 500 g/t, οι διαφορές είναι 74 μονάδες μεταξύ στείρου 1 και μαγνησίτη, 68 μονάδες μεταξύ στείρου 2 και μαγνησίτη και 46,6 μονάδες μεταξύ στείρου 4 και μαγνησίτη. Οι αντίστοιχες διαφορές για προσθήκη 2000 g/t δωδεκυλαμίνης είναι 78,6, 72,1 και 53,7 μονάδες. Πρακτικά, οι διαφορές για ποσότητα 3000 g/t δωδεκυλαμίνης είναι σχεδόν ίδιες με αυτές για ποσότητα 2000 g/t. Συνεπώς η μικρότερη ποσότητα δωδεκυλαμίνης θεωρείται ότι πλεονεκτεί έναντι της μεγαλύτερης, δεδομένου ότι τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια.

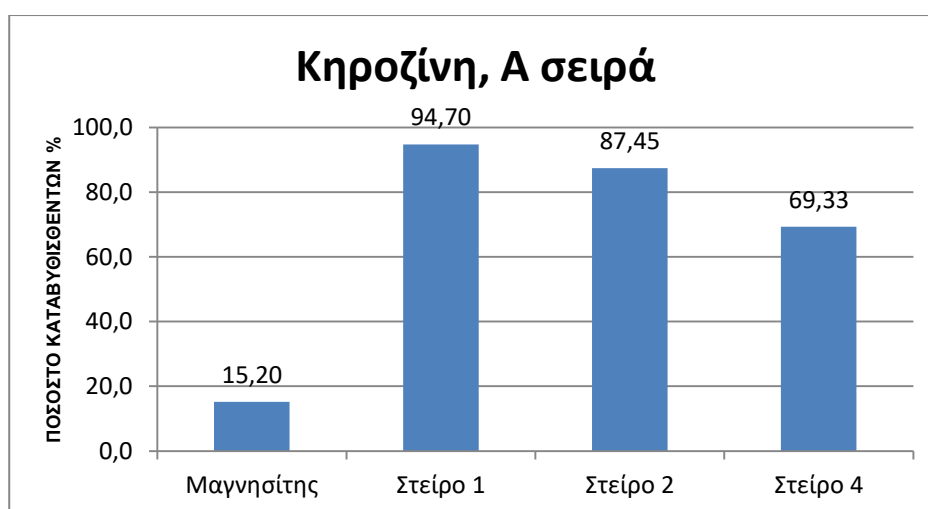
### **8.3.2.3 Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης**

Οι δοκιμές αυτές έγιναν στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες, που καθορίστηκαν από τα αποτελέσματα των προηγούμενων δοκιμών σε μεμονωμένα ορυκτά (μαγνησίτης, στείρα 1, 2 και 4), και με την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές δοκιμών, οι οποίες είχαν μεταξύ τους μικρή διαφορά ως προς τον τρόπο διεξαγωγής. Στην πρώτη σειρά, σε υψίκορμο ποτήρι ζέσης 300 ml τοποθετήθηκαν 2 g υλικό και 200 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης έτσι ώστε να ανταποκρίνεται σε ποσότητα δωδεκυλαμίνης 2 kg/t. Ακολούθησε ρύθμιση του pH σε τιμή 9, ανάδευση του μίγματος για 180 sec με ταχύτητα περιστροφής του αναδευτήρα 210 rpm, προσθήκη κηροζίνης έτσι ώστε να αντιστοιχεί σε 4 l/t υλικού. Το μίγμα αναδεύτηκε για άλλα 180 sec και αφέθηκε να καθιζήσει για 60 sec. Ακολούθησε διήθηση του ιζήματος και του υπερκείμενου, ξήρανση και ζύγιση των στερεών (λευκόλιθος και στείρα). Για μεγαλύτερη ακρίβεια ακολούθησε επανάληψη των δοκιμών. Στη δεύτερη σειρά δοκιμών, η προσθήκη της κηροζίνης και του γαλακτωματοποιητή έγινε ταυτόχρονα με τον συλλέκτη, με συνέπεια ο συνολικός χρόνος προοδοποίησης με τα αντιδραστήρια να είναι 180 sec αντί για 360 sec (180 sec προοδοποίηση με δωδεκυλαμίνη και 180 sec με κηροζίνη και γαλακτωματοποιητή).

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των δοκιμών με κηροζίνη παρουσιάζονται στους Πίνακες 29-30 και στα Διαγράμματα 35α-35β. Για λόγους σύγκρισης, στον Πίνακα 31 και στο Διάγραμμα 37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών με κηροζίνη και τα αντίστοιχα χωρίς κηροζίνη, όπως προκύπτουν από τους Πίνακες 25-28 για τις αντίστοιχες συνθήκες (δωδεκυλαμίνη 2 kg/t).

Πίνακας 29. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείων 1, 2 και 4 (Α σειρά δοκιμών)

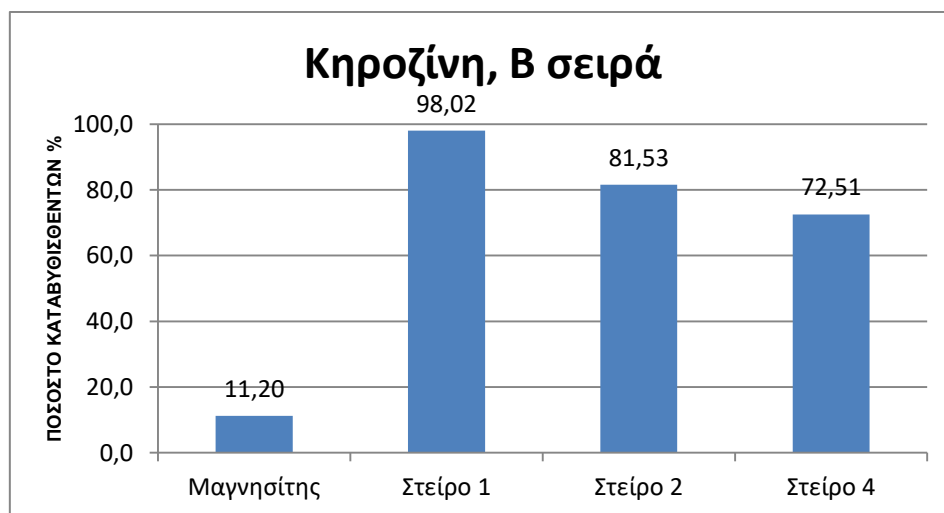
Υλικό	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
Μαγνησίτης	15,20	84,80
Στείρο 1	94,70	5,30
Στείρο 2	87,45	12,55
Στείρο 4	69,33	30,67



Διάγραμμα 35α. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείων 1, 2 και 4 (Α σειρά δοκιμών)

Πίνακας 30. Επίδραση της κηροζίνης στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (B σειρά δοκιμών)

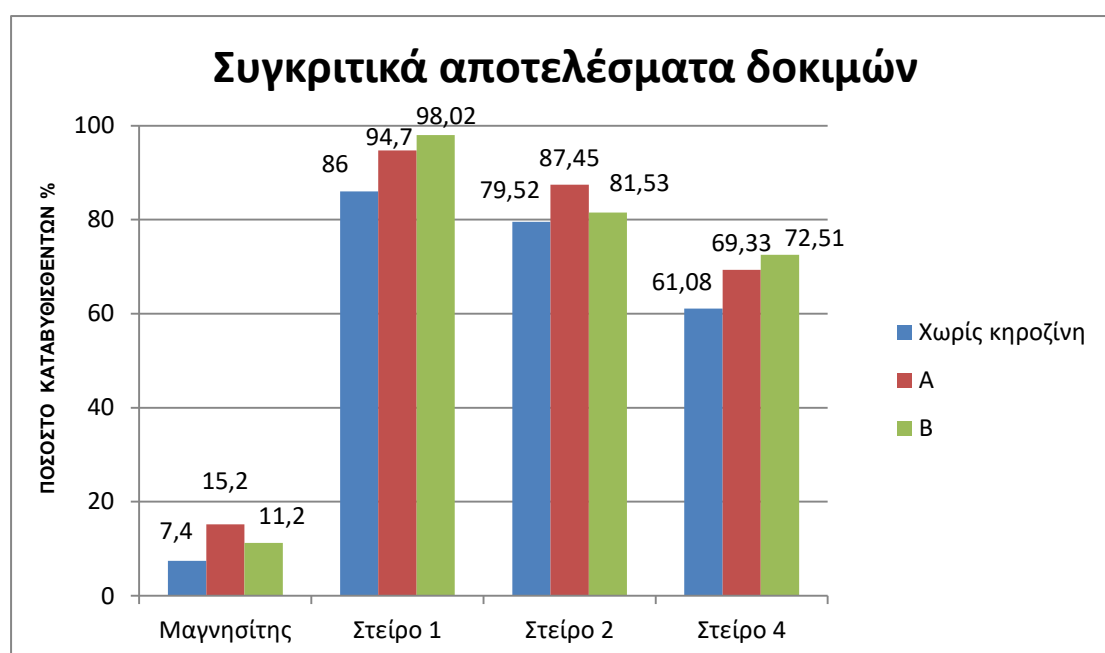
Υλικό	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)	Ποσοστό Αιωρούμενων Στερεών (%)
Μαγνησίτης	11,20	88,80
Στείρο 1	98,02	1,98
Στείρο 2	81,53	18,47
Στείρο 4	72,51	27,49



Διάγραμμα 35β. Επίδραση της προσθήκης κηροζίνης στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (B σειρά δοκιμών)

Πίνακας 31. Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών με κηροζίνη και χωρίς κηροζίνη στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4 (δωδεκαλαμίνη 2 kg/t)

Υλικό	Ποσοστό Συσσωματωμένων Στερεών (%)		
	Με κηροζίνη		Χωρίς κηροζίνη
	A	B	
Μαγνησίτης	15,20	11,20	7,40
Στείρο 1	94,70	98,02	86,00
Στείρο 2	87,45	81,53	79,52
Στείρο 4	69,33	72,51	61,08



Διάγραμμα 36. Συγκριτικά αποτελέσματα δοκιμών με κηροζίνη και χωρίς κηροζίνη στην καθίζηση του μαγνησίτη και των στείρων 1, 2 και 4



Από τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με κηροζίνη, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συνδυασμός δωδεκυλαμίνης και κηροζίνης φαίνεται να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού του υλικού που καθιζάνει σε σχέση με την προσθήκη δωδεκυλαμίνης μόνο.
- Η κηροζίνη φαίνεται να έχει μεγαλύτερη επίδραση στα στείρα, και ιδίως στο στείρο 1, παρά στον μαγνησίτη. Αυτό οφείλεται στην υδροφοβή επιφάνεια των στείρων εξ αιτίας της δωδεκυλαμίνης και της ενίσχυσης της υδροφοβίας που προκαλεί η κηροζίνη, ως βοηθητικός συλλέκτης. Επομένως, η κηροζίνη ενισχύει την εκλεκτικότητα της καταβύθισης των στείρων σε σχέση με τον μαγνησίτη.
- Στον μαγνησίτη, η επίδραση είναι μικρή, όπως φαίνεται και από το μικρό ποσοστό του υλικού που καθιζάνει, που είναι της τάξης του 15% (έναντι 7,4% μόνο με δωδεκυλαμίνη).
- Αντίθετα, στα στείρα η κηροζίνη προκαλεί σημαντική αύξηση του ποσοστού που καθιζάνει, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 8 και 11 μονάδων στις περισσότερες περιπτώσεις. Πρέπει να τονιστεί η επίδραση στο στείρο 1, του οποίου το ποσοστό που καθιζάνει κυμαίνεται από 95 έως 98% περίπου. Στα υπόλοιπα στείρα το ποσοστό είναι σχετικά μικρότερο αλλά πολύ μεγαλύτερο από αυτό του μαγνησίτη.
- Μικροσκοπικές παρατηρήσεις των συσσωματωμάτων με και χωρίς κηροζίνη, έδειξαν ότι η δομή των συσσωματωμάτων των στείρων, ιδίως του στείρου 1, επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη κηροζίνης, δεδομένου ότι αυτά είναι μεγαλύτερα και συγκρατούνται πολύ πιο ισχυρά σε σχέση με τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μόνο με δωδεκυλαμίνη. Αντίθετα για τον μαγνησίτη, δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά με ή χωρίς κηροζίνη.
- Από τα αποτελέσματα δεν προκύπτει ότι ο τρόπος προσθήκης της κηροζίνης, ως μίγμα με δωδεκυλαμίνη ή διαδοχικά μετά την δωδεκυλαμίνη, έχει κάποια σημασία, δεδομένου ότι δεν παρατηρείται συστηματικό πλεονέκτημα του ενός τρόπου έναντι του άλλου.

### **8.3.3 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε τεχνητά μίγματα υλικών και σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού**

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών σε καθαρά ορυκτά, πραγματοποιήθηκαν αρχικά δοκιμές σε τεχνητά μίγματα ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα διαχωρισμού του μαγνησίτη από το στείρο με την χρήση δωδεκυλαμίνης.

Στις δοκιμές, το τεχνητό δείγμα είχε μεταβλητή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη. Για pH μεταξύ 7 και 9, τα τεχνητά μίγματα είχαν περιεκτικότητα 60% σε μαγνησίτη ενώ για pH=10-11 είχε περιεκτικότητα 45% μαγνησίτη. Το υπόλοιπο αποτελούνταν από στείρο 1, 2 και 4 σε ίση αναλογία. Τα υλικά για την παρασκευή του μίγματος συλλέχθηκαν με χειροδιαλογή από το αρχικό υλικό. Μετά την παρασκευή του τεχνητού μίγματος, ποσότητα υλικού 2 g τοποθετήθηκε μαζί με 200 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης σε υψίκορμο ποτήρι ζέσης, όγκου 300 ml. Στη συνέχεια, ακολούθησε ρύθμιση του pH του αιωρήματος στην επιθυμητή τιμή (μεταξύ 7 και 10), ανάδευση για χρόνο 180 sec, μετά το τέλος του οποίου το αιώρημα αφέθηκε σε ηρεμία για 60 sec. Κατόπιν, το υλικό που ήταν σε αιώρηση διηθήθηκε με διηθητήρα της εταιρίας Millipore Corporation χρησιμοποιώντας φίλτρα διήθησης τύπου HA με μέγεθος πόρων 0,45 μm, ενώ σε δεύτερη φάση διηθήθηκε και το υλικό που είχε καθιζήσει. Τα δυο προϊόντα ξηράνθηκαν, ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν με διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητά τους σε MgCO<sub>3</sub>. Στις δοκιμές με τεχνητά μίγματα ορυκτών διερευνήθηκε η επίδραση του pH.

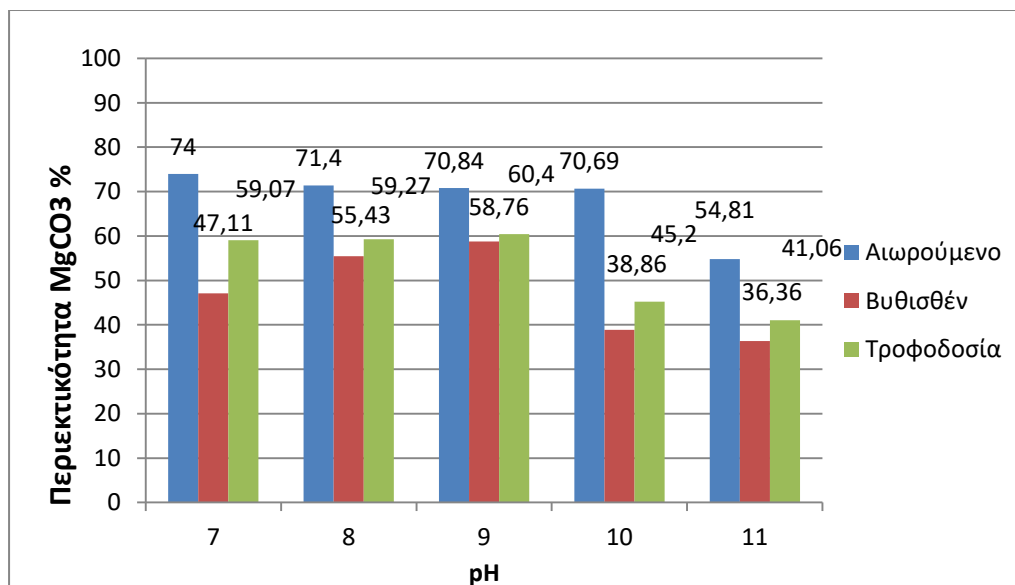
Στη συνέχεια, έγιναν αντίστοιχες δοκιμές σε απόρριμμα από εργοστάσιο εμπλουτισμού.

#### **8.3.3.1 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε τεχνητά μίγματα ορυκτών**

Αυτές οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στις εξής πειραματικές συνθήκες, στις οποίες φαινόταν πιθανότητα επιτυχούς διαχωρισμού, με βάση τα αποτελέσματα σε μεμονωμένα ορυκτά: pH=7-10, ποσότητα μίγματος ορυκτών 2 g, ποσότητα δωδεκυλαμίνης 1 kg/t μίγματος, χρόνος ανάδευσης 180 sec και χρόνος καθίζησης 60 sec. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 32 και στο Διάγραμμα 37.

Πίνακας 32. Επίδραση του pH στην καθίζηση τεχνητού μίγματος μαγνησίτη και στείρων με συλλέκτη δωδεκυλαμίνη 1 kg/t.

pH	Προϊόν	Ποσοστό (%)	Περιεκτικότητα MgCO <sub>3</sub> (%)	Κατανομή MgCO <sub>3</sub> (%)
7	Αιωρούμενο	44,47	74,00	55,71
	Βυθισθέν	55,53	47,11	44,29
	Τροφοδοσία	100,00	59,07	100,00
8	Αιωρούμενο	24,05	71,40	28,97
	Βυθισθέν	75,95	55,43	71,03
	Τροφοδοσία	100,00	59,27	100,00
9	Αιωρούμενο	13,60	70,84	15,94
	Βυθισθέν	86,40	58,76	84,06
	Τροφοδοσία	100,00	60,40	100,00
10	Αιωρούμενο	19,93	70,69	31,17
	Βυθισθέν	80,07	38,86	68,83
	Τροφοδοσία	100,00	45,20	100,00
11	Αιωρούμενο	25,45	54,81	33,98
	Βυθισθέν	74,55	36,36	66,02
	Τροφοδοσία	100,00	41,06	100,00



Διάγραμμα 37. Επίδραση του pH στην καθίζηση τεχνητού μίγματος μαγνησίτη και στείρων (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t)

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις δοκιμές αυτές συνοψίζονται στα εξής:

- Γενικά, παρατηρείται μια τάση διαχωρισμού των υλικών (μαγνησίτης, στείρο) σε όλη την περιοχή pH μεταξύ 7 και 11, με τον μαγνησίτη να συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στο αιώρημα και το στείρο στο συσσωματωμένο υλικό, όπως προκύπτει από τις περιεκτικότητες των προϊόντων.
- Στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 9, παρατηρείται σημαντική αύξηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$ . Πιο συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα στο αιώρημα κυμαίνεται μεταξύ 70 και 74% (περιεκτικότητα τροφοδοσίας 59 έως 60,40%  $MgCO_3$ ), δηλαδή αύξηση κατά 10 με 15 μονάδες, με τη μέγιστη διαφορά να σημειώνεται σε pH=7. Αναφορικά με την ανάκτηση του μαγνησίτη στο αιώρημα, γενικά, κυμαίνεται σε χαμηλές τιμές (μικρότερες από 30%), με εξαίρεση την ανάκτηση σε τιμή pH=7, που είναι περίπου 56%.
- Για τις δοκιμές που έγιναν σε συνθετικά δείγματα με περιεκτικότητα περίπου 45% μαγνησίτη, παρατηρείται βελτίωση της περιεκτικότητας του αιωρήματος κατά 25 μονάδες περίπου σε σχέση με αυτή της τροφοδοσίας (από 45 σε 70% μαγνησίτη) σε pH=10, η οποία είναι πολύ σημαντική. Όμως, η ανάκτηση του μαγνησίτη είναι σχετικά μικρή (περίπου 31%) εξ αιτίας της μικρής ποσότητας του αιωρήματος.
- Η περιεκτικότητα του αιωρήματος για τιμή pH=11 είναι σημαντικά μειωμένη σε σχέση με αυτή για pH=10. Παρ' όλα αυτά, είναι σημαντικά αυξημένη (κατά 14 μονάδες περίπου) σε σχέση με αυτή της τροφοδοσίας. Η ανάκτηση του μαγνησίτη στο αιώρημα είναι ίδιας τάξης μεγέθους (περίπου 34%) με αυτή σε pH=10, εξ αιτίας της μεγαλύτερης ποσότητας του αιωρήματος.
- Από τις δοκιμές που έγιναν σε συνθετικά μίγματα, τα συγκριτικά καλύτερα αποτελέσματα παρατηρούνται για pH=7 για περιεκτικότητα τροφοδοσίας 60% σε μαγνησίτη και σε pH=10 για περιεκτικότητα περίπου 45%.

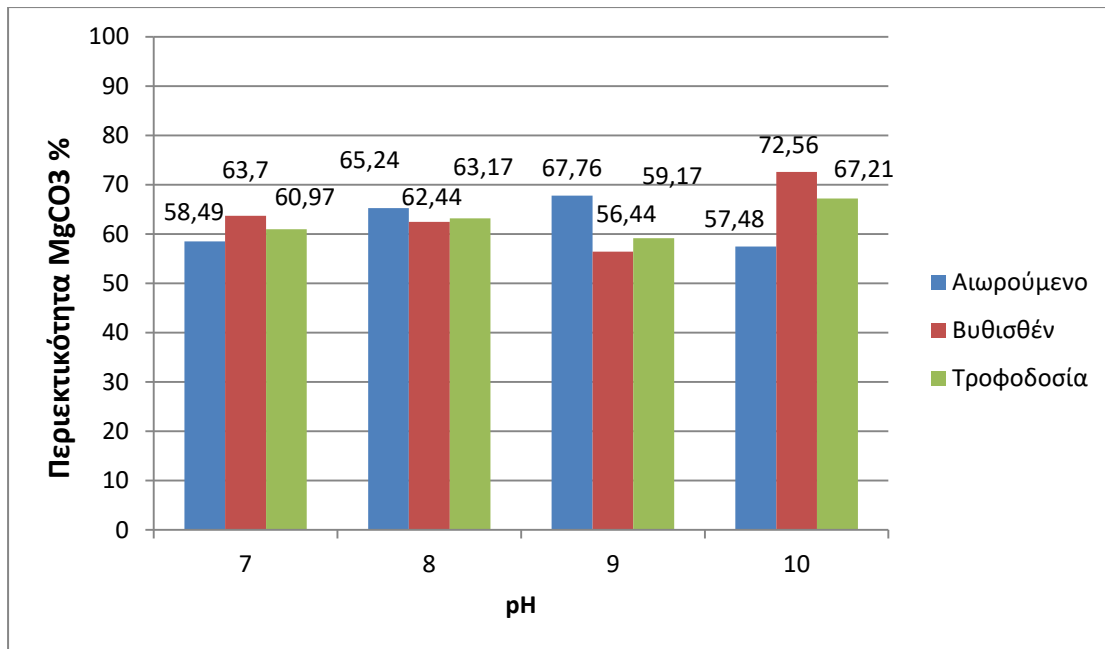
### **8.3.3.2 Δοκιμές εκλεκτικής συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού**

Μετά τις δοκιμές σε καθαρά ορυκτά και τεχνητά μίγματα μαγνησίτη-στείων, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε απόρριμμα από εργοστάσιο εμπλουτισμού, με μέση περιεκτικότητα περίπου 63%  $MgCO_3$ . Οι συνθήκες που έγιναν οι δοκιμές ήταν ίδιες

με αυτές στο τεχνητό μίγμα: pH = 7 – 11, 2 g υλικού, 1 kg/t δωδεκυλαμίνη, χρόνος ανάδευσης 180 sec και χρόνο καθίζησης 60 sec. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 33α και στο Διάγραμμα 38.

Πίνακας 33α. Αποτελέσματα δοκιμών διαχωρισμού μαγνησίτη από απόρριμμα μαγνησίτη με εκλεκτική καθίζηση του στεΐρου (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t)

<b>pH</b>	<b>Προϊόν</b>	<b>Ποσοστό (%)</b>	<b>Περιεκτικότητα MgCO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Κατανομή MgCO<sub>3</sub> (%)</b>
7	Αιωρούμενο	52,4	58,49	50,27
	Βυθισθέν	47,6	63,70	49,73
	Τροφοδοσία	100,0	60,97	100,00
8	Αιωρούμενο	25,9	65,24	26,75
	Βυθισθέν	74,1	62,44	73,25
	Τροφοδοσία	100,0	63,17	100,00
9	Αιωρούμενο	24,1	67,76	27,60
	Βυθισθέν	75,9	56,44	72,40
	Τροφοδοσία	100,0	59,17	100,00
10	Αιωρούμενο	35,5	57,48	30,42
	Βυθισθέν	64,5	72,56	69,58
	Τροφοδοσία	100,0	67,21	100,00



Διάγραμμα 38. Αποτελέσματα δοκιμών διαχωρισμού μαγνησίτη από απόρριμμα μαγνησίτη με εκλεκτική καθίζηση του μαγνησίτη (συλλέκτης δωδεκυλαμίνη 1 kg/t)

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Γενικά, τα αποτελέσματα των δοκιμών δεν είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα σε συνθετικά μίγματα. Στις δοκιμές με συνθετικά μίγματα, σε όλες τις τιμές pH παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του αιωρήματος σε  $MgCO_3$  είναι μεγαλύτερη από αυτή του συσσωματωμένου. Στις δοκιμές με το απόρριμμα, η περιεκτικότητα του αιωρήματος είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή της τροφοδοσίας μόνο για  $pH=9$ , αλλά με μικρή ανάκτηση μαγνησίτη.
- Για τιμές  $pH$  7 και 8, δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  του αιωρήματος ή του συσσωματωμένου προϊόντος, σε σχέση με την αρχική, παρά το γεγονός ότι σε  $pH = 7$  η περιεκτικότητα του αιωρήματος είναι ελαφρά μικρότερη από αυτή του συσσωματωμένου προϊόντος.
- Αντίθετα, σε  $pH = 11$ , παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του αιωρούμενου υλικού σε  $MgCO_3$  είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του συσσωματωμένου, γεγονός που υποδηλώνει ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά και στον μαγνησίτη, με αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση και την καθίζησή του.

- Το γενικό συμπέρασμα από τις παραπάνω δοκιμές είναι ότι τα παραπάνω συστατικά δεν μπορούν να διαχωριστούν εκλεκτικά με εκλεκτική συσσωμάτωση και καθίζηση με δωδεκυλαμίνη, είτε λόγω συσσωμάτωσης, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με την τιμή του pH, και στα δυο υλικά (μαγνησίτης, μίγμα στείρων) είτε λόγω παγίδευσης του ενός υλικού στα συσσωματώματα του άλλου.

#### **8.3.4 Δοκιμές συνδυασμού εκλεκτικής συσσωμάτωσης με μαγνητικό διαχωρισμό**

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα συσσωμάτωσης των ορυκτών (καθαρά ή τεχνητά μίγματα) με δωδεκυλαμίνη, τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι ορισμένα από τα στείρα ορυκτά έχουν μαγνητικές ιδιότητες, στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες να διαχωριστεί ο μαγνησίτης από τα στείρα με συνδυασμό εκλεκτικής συσσωμάτωσης και μαγνητικού διαχωρισμού. Δεδομένου ότι, από τις δοκιμές σε μεμονωμένα ορυκτά, είναι σαφές ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά εντονότερα στα πυριτικά στείρα ορυκτά, το αντικείμενο των δοκιμών ήταν να συσσωματωθούν τα στείρα και να διαχωριστούν, στην συνέχεια, από τον μαγνησίτη με υγρό μαγνητικό διαχωρισμό. Επίσης, με βάση την φυσικοχημική συμπεριφορά των μη μαγνητικών ορυκτών, πρόσθετος στόχος ήταν η ενσωμάτωση των μη μαγνητικών στείρων στα μαγνητικά συσσωματώματα ώστε να απομακρυνθούν με το μαγνητικό στείρο και να επιτευχθεί μη μαγνητικό συμπύκνωμα με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνησίτη.

Σε αυτές τις δοκιμές εξετάστηκε ο διαχωρισμός σε καθαρά στείρα υλικά (στείρο 1-4) και σε απόρριμμα από εργοστάσιο εμπλουτισμού μαγνησίτη. Οι συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών και τα αποτελέσματα του διαχωρισμού παρουσιάζονται με λεπτομέρειες στα επόμενα κεφάλαια.

##### **8.3.4.1 Δοκιμές συσσωμάτωσης / μαγνητικού διαχωρισμού των στείρων 1 - 4**

Αρχικά έγιναν προκαταρκτικές δοκιμές συσσωμάτωσης με δωδεκυλαμίνη και επακόλουθο μαγνητικό διαχωρισμό για να διερευνηθεί η συμπεριφορά των στείρων συστατικών (στείρα 1, 2, 3, και 4), τα οποία είναι συστατικό της τροφοδοσίας μαζί με τον μαγνησίτη. Όπως έχει αναφερθεί, τα συστατικά αυτά έχουν επιλεγεί με χειροδιαλογή από το αρχικό υλικό.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για κάθε στείρο χωριστά ήταν η ακόλουθη: 5 g από το στείρο αναμίχθηκε με 700 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης κατάλληλης συγκέντρωσης ώστε να αντιστοιχεί σε 5 kg/t, το pH ρυθμίστηκε σε τιμή 9, και το μίγμα αναδεύτηκε για 180 sec. Ακολούθησε προσθήκη κηροζίνης σε ποσότητα 10 kg/t, επαρκούς ποσότητας γαλακτωματοποιητή για την πλήρη διασπορά της ελαιώδους φάσης, και ανάδευση του μίγματος για επιπλέον 180 sec. Στη συνέχεια, ο πολφός τροφοδοτήθηκε με αντλία σε υγρό μαγνητικό διαχωριστή με ένταση ρεύματος 0,6 A. Μετά την παραλαβή του μαγνητικού προϊόντος (M1), το μη μαγνητικό επανατροφοδοτήθηκε στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή στην ίδια ένταση ρεύματος για να απομακρυνθεί το μαγνητικό υλικό που τυχόν δεν απομακρύνθηκε στο πρώτο στάδιο, οπότε και συλλέχθηκαν ένα μαγνητικό προϊόν (M2) και ένα μη μαγνητικό (MM). Ακολούθησε ξήρανση και προσδιορισμός της περιεκτικότητας των προϊόντων σε  $MgCO_3$  με βάση την απώλεια βάρους  $CO_2$  κατά την πύρωση των προϊόντων (LOI), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 33β και στο Διάγραμμα 39.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

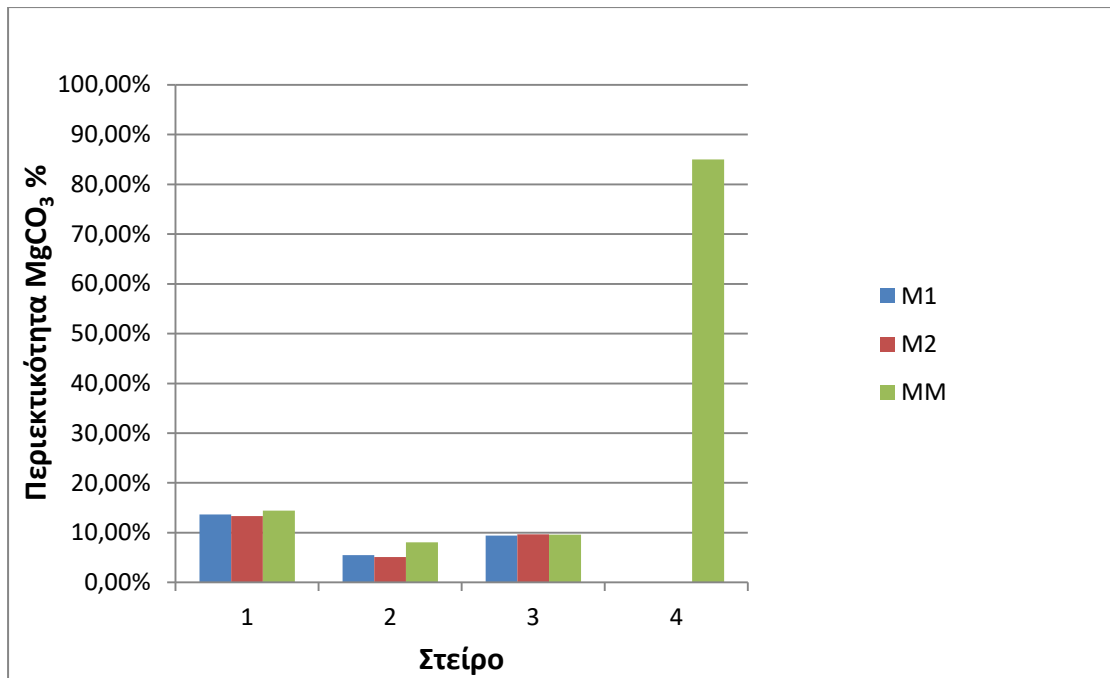
- Κατ' αρχήν παρατηρείται ότι τα στείρα 1 και 2 περιέχουν μαγνησίτη σε ποσοστό 7 έως 14% περίπου σε αντίθεση με τις αρχικές ορυκτολογικές αναλύσεις (δείγματα 1 και 2), στις οποίες δεν είχε ανιχνευθεί μαγνησίτης. Αυτό οφείλεται στην αλλαγή του δείγματος, η επιλογή του οποίου γινόταν με καθαρά οπτικά κριτήρια. Αντίθετα, η περιεκτικότητα μαγνησίτη στα στείρα 3 και 4 είναι σε συμφωνία με αυτή των αρχικών ορυκτολογικών αναλύσεων (δείγμα 3 και 4 αντίστοιχα).
- Στα στείρα 1, 2 και 3, στα οποία ο μαγνησίτης βρίσκεται σε μικρή ποσότητα, δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση περιεκτικότητας των προϊόντων (μαγνητικό, μη μαγνητικό) σε  $MgCO_3$ , που πιθανόν υποδηλώνει εγκλωβισμό του μαγνησίτη στα μαγνητικά συσσωματώματα ή/και ταυτόχρονη συσσωμάτωσή του.
- Αντίθετα, στο στείρο 4, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από μαγνησίτη, σχεδόν όλο το υλικό (πάνω από 98%) συγκεντρώνεται στο μη μαγνητικό προϊόν.



Πίνακας 33β. Αποτελέσματα δοκιμών συσσωμάτωσης / μαγνητικού διαχωρισμού στα  
στείρα

Στείρο	Προϊόν	Ποσοστό %	Περιεκτικότητα MgCO <sub>3</sub> %	Κατανομή MgCO <sub>3</sub> %
1	M1	30,38	13,68	29,99
	M2	31,84	13,36	30,70
	MM	37,78	14,42	39,31
	Τροφοδοσία	100,00	13,86	100,00
2	M1	26,03	5,48	20,63
	M2	16,97	5,14	12,61
	MM	57,00	8,10	66,76
	Τροφοδοσία	100,00	6,92	100,00
3	M1	7,90	9,39	7,74
	M2	7,80	9,69	7,88
	MM	84,30	9,60	84,38
	Τροφοδοσία	100,00	9,59	100,00
4	M1	1,11	ΔΠ	
	M2	0,69	ΔΠ	
	MM	98,20	85,00	
	Τροφοδοσία	100,00	--	

ΔΠ: Δεν προσδιορίστηκε λόγω μικρής ποσότητας προϊόντος



Διάγραμμα 39. Διάγραμμα περιεκτικότητας προϊόντων συσσωμάτωσης / μαγνητικού διαχωρισμού για τα στείρα

### 8.3.4.2 Δοκιμές σε απόρριμμα εργοστασίου εμπλουτισμού

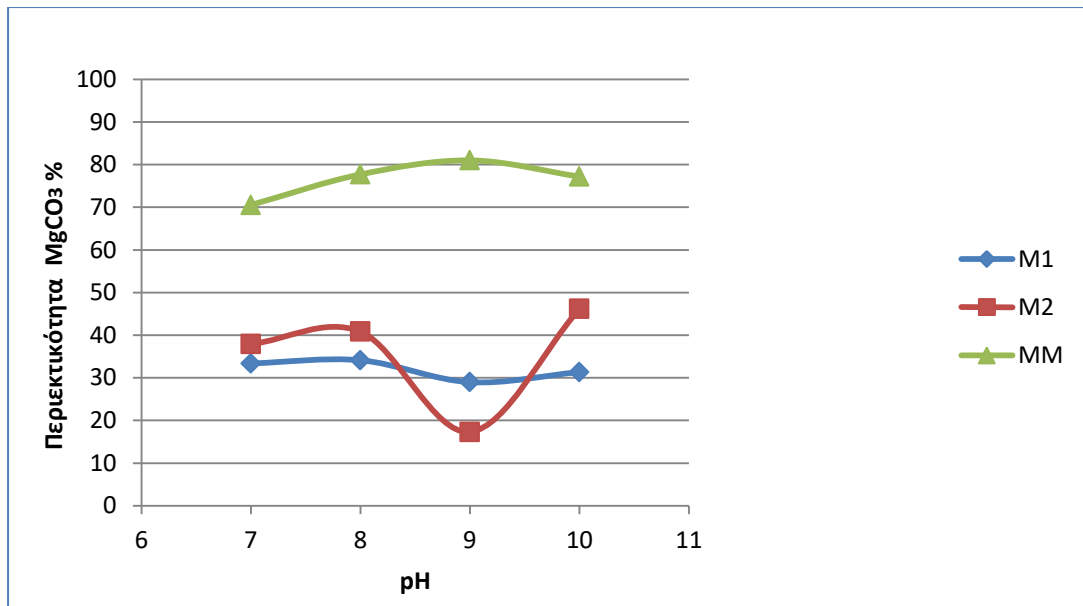
#### 8.3.4.2.1 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού σε συνάρτηση με το pH χωρίς προσθήκη συλλέκτη

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτές τις δοκιμές ήταν η ακόλουθη: σε 700 ml νερού προστέθηκαν 5 g από το απόρριμμα, ρυθμίστηκε το pH στην επιθυμητή τιμή (μεταξύ 7 έως 10) και ακολούθησε ανάδευση του πολφού για 360 sec. Μετά, ο πολφός τροφοδοτήθηκε με αντλία στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή σε χαμηλή ένταση 0,6 A. Στη συνέχεια, το μη μαγνητικό προϊόν ξανατροφοδοτήθηκε στον μαγνητικό διαχωριστή στην ίδια ένταση ρεύματος, οπότε και προέκυψαν τα εξής προϊόντα: μαγνητικό πρώτου διαχωρισμού (M1), μαγνητικό δεύτερου διαχωρισμού (M2) και μη μαγνητικό (MM). Τα προϊόντα ξηράνθηκαν, ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν σε TGA για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$ .

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού στις διάφορες τιμές pH, χωρίς την προσθήκη συλλέκτη, είναι τα ακόλουθα (Πίνακας 34, Διάγραμμα 40):

Πίνακας 34. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εργοστασίου εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό χωρίς την παρουσία συλλέκτη

<b>pH</b>	<b>Προϊόντα</b>	<b>Ποσοστό %</b>	<b>Περιεκτικότητα MgCO<sub>3</sub> %</b>	<b>Κατανομή MgCO<sub>3</sub> %</b>
7	M1	3,66	33,39	1,79
	M2	2,89	37,91	1,61
	MM	93,45	70,55	96,60
	Τροφοδοσία	100,00	68,24	100,00
8	M1	5,27	34,13	2,41
	M2	2,50	40,84	1,37
	MM	92,23	77,71	96,22
	Τροφοδοσία	100,00	74,49	100,00
9	M1	5,42	28,99	2,07
	M2	3,36	17,33	0,77
	MM	91,22	81,00	97,16
	Τροφοδοσία	100,00	76,04	100,00
10	M1	4,31	31,36	1,83
	M2	3,91	46,17	2,44
	MM	91,78	77,22	95,73
	Τροφοδοσία	100,00	74,03	100,00



Διάγραμμα 40. Επίδραση του pH στην περιεκτικότητα των προϊόντων του απορρίμματος με μαγνητικό διαχωρισμό χωρίς την παρουσία συλλέκτη

- Γενικά παρατηρείται ότι, σε όλες τις περιπτώσεις απομακρύνεται ποσότητα μαγνητικού προϊόντος, της οποίας το ποσοστό κυμαίνεται μεταξύ 6,55 (σε pH = 7) και 8,78% (σε pH = 9).
- Από πλευράς περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  στις παραπάνω τιμές pH, παρατηρείται ότι τα μαγνητικά προϊόντα έχουν σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$ , σε σχέση με την αναμενόμενη, πιθανόν εξ αιτίας ατελούς αποδέσμευσης μεταξύ των τεμαχιδίων του μεταλλεύματος ή/και παγίδευσης των μη μαγνητικών τεμαχιδίων του μαγνησίτη στα μαγνητικά συσσωματώματα. Εξ αιτίας όμως της μικρής ποσότητας των μαγνητικών προϊόντων, οι απώλειες σε μαγνησίτη δεν είναι σημαντικές.
- Αναφορικά με το μη μαγνητικό προϊόν, παρατηρείται μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$ , που κυμαίνεται μεταξύ 2,3 (σε pH=7) και 5 μονάδων περίπου (σε pH=9). Η σχετικά μικρή αύξηση πιθανόν οφείλεται στην ύπαρξη μη μαγνητικών στείρων ορυκτών (π.χ., δολομίτης, τάλκης) ή/και στην ύπαρξη μαγνητικών τεμαχιδίων, τα οποία δεν απομακρύνονται στο μαγνητικό προϊόν εξ αιτίας των ασθενών μαγνητικών δυνάμεων λόγω του μικρού μεγέθους τους.

#### 8.3.4.2.2 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με το pH και με προσθήκη συλλέκτη

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτές τις δοκιμές ήταν η ακόλουθη: σε 700 ml διαλύματος δωδεκυλαμίνης, που αντιστοιχεί σε κατανάλωση 5 kg/t, προστέθηκαν 5 g από το απόρριμμα, ρυθμίστηκε το pH μεταξύ 7 έως 10 κατά περίπτωση και αναδεύτηκε ο πολφός για 180 sec. Ακολούθησε προσθήκη μιας σταγόνας κηροζίνης και δυο σταγόνων γαλακτωματοποιητή και ανάδευση του πολφού για ακόμα 180 sec. Στη συνέχεια, ο πολφός τροφοδοτήθηκε με αντλία στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή σε ένταση 0,6 A. Μετά την παραλαβή του μαγνητικού προϊόντος (M1), το μη μαγνητικό ξανατροφοδοτήθηκε στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή στην ίδια ένταση ρεύματος, οπότε και συλλέχθηκε μαγνητικό προϊόν (M2) και τελικό μη μαγνητικό (MM). Τα προϊόντα ξηράνθηκαν, ζυγίστηκαν και αναλύθηκαν σε TGA για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$ .

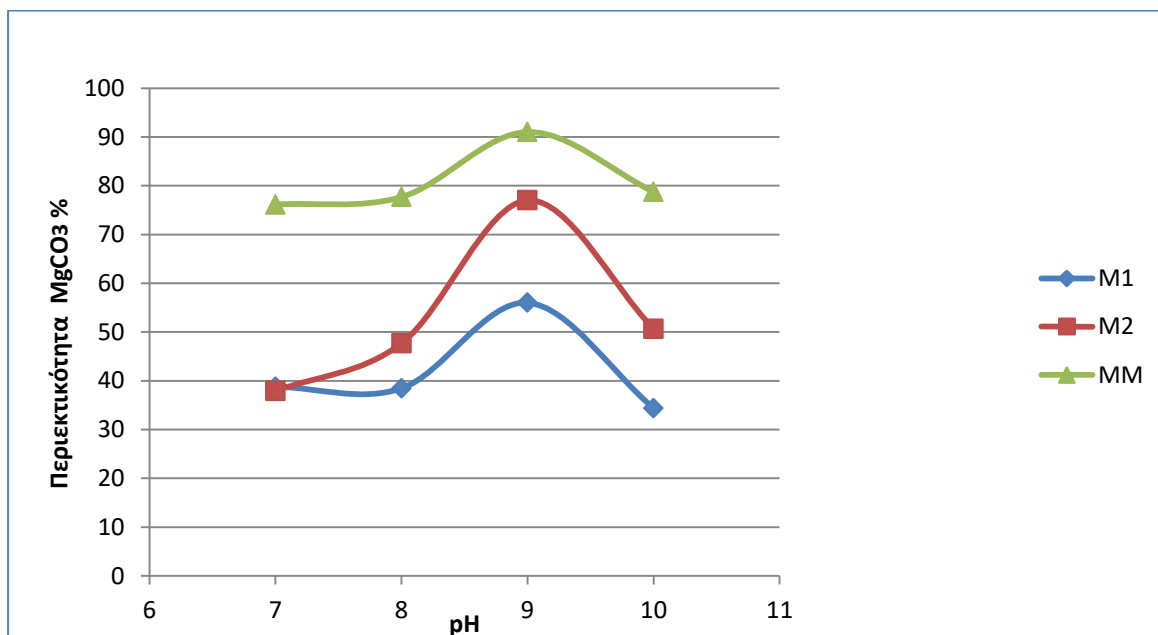
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού στις διάφορες τιμές pH, έπειτα από την προσθήκη συλλέκτη, είναι τα ακόλουθα (Πίνακας 35, Διάγραμμα 41):

- Γενικά παρατηρείται ότι, το αθροιστικό ποσοστό του μαγνητικού προϊόντος στις χαμηλές τιμές pH που εξετάστηκαν είναι μικρότερο από αυτές στην αλκαλική περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 8, το ποσοστό είναι της τάξης του 7-7,5%. Αντίθετα, στην αλκαλική περιοχή παρουσιάζει σημαντική αύξηση σε 35% για pH=9 και 10,50% για pH=10.
- Συγκρίνοντας με τα αντίστοιχα ποσοστά των προϊόντων χωρίς συλλέκτη, προκύπτει ότι στις χαμηλές τιμές pH, το ποσοστό είναι ίδιας τάξης μεγέθους (6,5-7,8%). Αντίθετα παρατηρείται σημαντική διαφορά σε pH=9 (χωρίς συλλέκτη το ποσοστό είναι 8,23%) και μικρότερη σε pH=10 (χωρίς συλλέκτη το ποσοστό είναι 8,22). Αυτό σημαίνει ότι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων ευνοείται περισσότερο σε αλκαλικό pH παρά σε ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό.
- Από πλευράς περιεκτικότητας σε  $MgCO_3$  στις παραπάνω τιμές pH, παρατηρείται ότι τα μαγνητικά προϊόντα σε αλκαλικό pH έχουν σχετικά αυξημένη περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$ , σε σχέση με το ουδέτερο έως ελαφρά αλκαλικό, με την μεγαλύτερη τιμή να παρατηρείται σε pH=9.

Πίνακας 35. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εργοστασίου εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό και παρουσία συλλέκτη

<b>pH</b>	<b>Προϊόντα</b>	<b>Ποσοστό %</b>	<b>Περιεκτικότητα MgCO<sub>3</sub> %</b>	<b>Κατανομή MgCO<sub>3</sub> %</b>
7	M1	4,65	38,80	
	M2	2,58	ΔΠ	
	MM	92,77	76,14	
	Τροφοδοσία	100,00		
8	M1	3,19	38,46	1,63
	M2	4,49	47,68	2,85
	M1 + M2	7,68	43,85	4,48
	MM	92,32	77,68	95,52
	Τροφοδοσία	100,00	75,07	100,00
9	M1	26,0	56,0	18,06
	M2	9,0	77,0	8,60
	M1 + M2	35,0	61,4	26,66
	MM	65,0	91,0	73,34
	Τροφοδοσία	100,00	80,6*	100,00
10	M1	5,85	34,39	2,69
	M2	4,60	50,67	3,11
	M1 + M2	10,45	41,56	5,80
	MM	89,55	78,77	94,20
	Τροφοδοσία	100,00	74,88	100,00

\*Η ανάλυση του δείγματος τροφοδοσίας έδωσε περιεκτικότητα 78,08% MgCO<sub>3</sub>



Διάγραμμα 41. Επίδραση του pH στο διαχωρισμό του απορρίμματος εμπλουτισμού με μαγνητικό διαχωρισμό παρουσία συλλέκτη δωδεκυλαμίνης 5 kg/t

- Συγκρίνοντας με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες των προϊόντων χωρίς συλλέκτη, προκύπτει ότι τα μαγνητικά προϊόντα με συλλέκτη έχουν πάντοτε μεγαλύτερη περιεκτικότητα μαγνησίτη, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στον εγκλωβισμό τεμαχιδίων μαγνησίτη, αποδεσμευμένων ή μη, στα συσσωματώματα του μαγνητικού υλικού. Εξ αιτίας όμως του μικρής ποσότητας των μαγνητικών προϊόντων, οι απώλειες σε μαγνησίτη δεν είναι σημαντικές, με εξαίρεση τον διαχωρισμό σε pH=9, όπου οι απώλειες σε MgCO<sub>3</sub> ανέρχονται σε 27% περίπου.
- Αναφορικά με το μη μαγνητικό προϊόν, παρατηρείται μικρή αύξηση της περιεκτικότητας σε MgCO<sub>3</sub> (περίπου 2,50 μονάδες), σε σχέση με την τροφοδοσία, σε ουδέτερο και ελαφρά αλκαλικό pH. Αντίθετα σε αλκαλικό pH, η περιεκτικότητα του προϊόντος βελτιώνεται σημαντικά, ιδιαίτερα για pH=9, όπου η αύξηση είναι περίπου 10,5 μονάδες. Η αύξηση αυτή ενδέχεται να είναι μεγαλύτερη, δεδομένου ότι η ανάλυση της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας έδωσε περίπου 75% MgCO<sub>3</sub>, ενώ αυτή του Πίνακα 35 προέκυψε

από σύνθεση της τροφοδοσίας από όλα τα προϊόντα. Για σύγκριση, η ανάλυση της τροφοδοσίας για την δοκιμή σε pH=9 έδωσε περιεκτικότητα 78,08% MgCO<sub>3</sub> ενώ από την σύνθεση των προϊόντων προέκυψε περιεκτικότητα 80,6% MgCO<sub>3</sub>. Σε τιμή pH=10, η βελτίωση της περιεκτικότητας είναι μικρότερη, περίπου 4 μονάδες, με μέτρο σύγκρισης την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας που προκύπτει από τη σύνθεση των προϊόντων.

- Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη της δωδεκυλαμίνης βελτιώνει σημαντικά την περιεκτικότητα του μη μαγνητικού προϊόντος σε σχέση με αυτή χωρίς συλλέκτη σε αλκαλικό pH. Ιδιαίτερα για τιμή pH=9, η βελτίωση είναι περίπου 10,5 μονάδες με δωδεκυλαμίνη και 5 μονάδες χωρίς, με σημείο αναφοράς την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας που προκύπτει από την σύνθεση των προϊόντων. Αν η σύγκριση γίνει με βάση τον απ' ευθείας προσδιορισμό της περιεκτικότητας της τροφοδοσίας, τότε η βελτίωση είναι περίπου 13 μονάδες. Συνεπώς, τα αποτελέσματα του διαχωρισμού του στείρου από τον μαγνησίτη σε αλκαλικό pH φαίνονται ενθαρρυντικά. Ιδιαίτερα για τιμή pH=9, τα αποτελέσματα είναι πολύ βελτιωμένα και το προϊόν που προκύπτει εμπορεύσιμο, με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός να φαίνεται εφικτός.

#### **8.3.4.2.3 Αποτελέσματα μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με την ποσότητα του συλλέκτη**

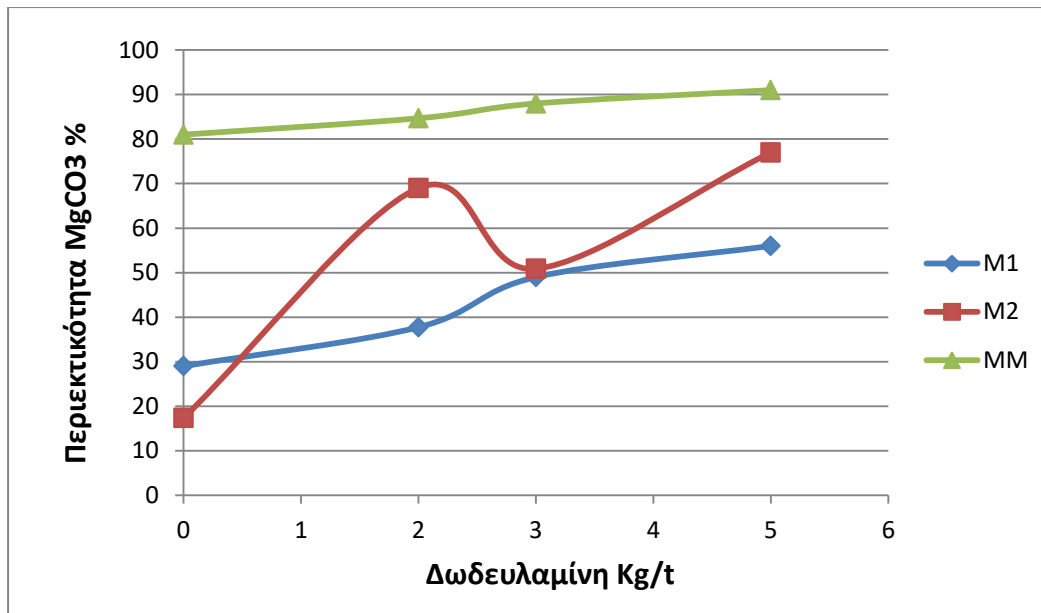
Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε pH = 9 ενώ οι υπόλοιπες συνθήκες ήταν ίδιες με αυτές των δοκιμών σχετικά με την επίδραση του pH. Τα αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 36 και στο Διάγραμμα 42.



Πίνακας 36. Επίδραση της ποσότητας δωδεκυλαμίνης στον μαγνητικό διαχωρισμό του απορρίμματος εμπλουτισμού

Ποσότητα Δωδεκυλαμίνης kg/t	Προϊόντα	Ποσοστό %	Περιεκτικότητα MgCO <sub>3</sub> %	Κατανομή MgCO <sub>3</sub> %
0	M1	5,42	28,99	2,07
	M2	3,36	17,33	0,77
	M1 + M2	8,78	24,53	2,84
	MM	91,22	81,00	97,16
	Τροφοδοσία	100,00	76,02	100,00
2	M1	17,0	37,74	8,43
	M2	4,0	69,00	3,63
	M1 + M2	21,0	43,69	12,06
	MM	79,0	84,67	87,94
	Τροφοδοσία	100,0	76,06	100,00
3	M1	14,3	49,00	8,77
	M2	6,7	50,87	4,26
	M1 + M2	21,0	49,60	13,03
	MM	79,0	88,00	86,97
	Τροφοδοσία	100,0	79,93	100,00
5	M1	26,0	56,0	18,06
	M2	9,0	77,0	8,60
	M1 + M2	35,0	61,4	26,66
	MM	65,0	91,0	73,34
	Τροφοδοσία	100,00	80,6*	100,00

\*Η ανάλυση του δείγματος της τροφοδοσίας έδωσε περιεκτικότητα 78,08% MgCO<sub>3</sub>



Διάγραμμα 42. Αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού απορρίμματος εμπλουτισμού σε συνάρτηση με την ποσότητα δωδεκυλαμίνης

Από τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών (Πίνακας 36, Διάγραμμα 42), προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Χωρίς δωδεκυλαμίνη, η περιεκτικότητα του απορρίμματος αυξάνεται κατά 5 μονάδες μετά από τον μαγνητικό διαχωρισμό (από 76% σε 81%  $MgCO_3$ ), δηλαδή παρατηρείται αύξηση 5 μονάδων, η οποία όμως δεν έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή εμπορεύσιμου προϊόντος. Υπενθυμίζεται ότι, διεθνώς, οι προδιαγραφές του εμπορεύσιμου μαγνησίτη για πυρίμαχα είναι 40-47%  $MgO$ , που αντιστοιχεί σε 84,0-99,0%  $MgCO_3$ . Η παρουσία μαγνησίτη στα μαγνητικά προϊόντα M1 και M2 υποδηλώνει ότι κάποια τεμαχίδια μαγνησίτη εγκλωβίζονται και παρασύρονται μαζί με το μαγνητικό ή/και το μαγνητικό προϊόν περιέχει και μη αποδεσμευμένους κόκκους, όπου συνυπάρχει μαγνησίτης και μαγνητικό ορυκτό.
- Με τη χρήση δωδεκυλαμίνης, γενικά παρατηρείται βελτίωση της περιεκτικότητας του μη μαγνητικού προϊόντος, η οποία είναι τόσο πιο μεγάλη, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα της δωδεκυλαμίνης. Αντίστοιχα, με την αύξηση της ποσότητας, παρατηρείται μείωση του βάρους του μη μαγνητικού προϊόντος και ελάττωση της ανάκτησης  $MgCO_3$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα μη μαγνητικά προϊόντα που παράγονται με τη χρήση δωδεκυλαμίνης είναι

εμπορεύσιμα, δεδομένου ότι έχουν περιεκτικότητα σε  $MgCO_3$  μεγαλύτερη από 84%.

- Πιο συγκεκριμένα, για ποσότητα δωδεκυλαμίνης 2 και 3 kg/t αντίστοιχα, το ποσοστό του μη μαγνητικού προϊόντος παραμένει σταθερό και ίσο με 79% ενώ παρουσιάζεται μια διαφοροποίηση στην περιεκτικότητα του προϊόντος, με την περιεκτικότητα για 3 kg/t να είναι μεγαλύτερη (88% έναντι 84,67%  $MgCO_3$  για 2 kg/t). Η ανάκτηση και στις δυο περιπτώσεις είναι πρακτικά σταθερή, αν και αυτή για 2 kg/t είναι ελαφρά μεγαλύτερη (περίπου 88% έναντι 87% για 3 kg/t), όπως ήταν αναμενόμενο.
- Για ποσότητα δωδεκυλαμίνης 5 kg/t, τα αποτελέσματα βελτιώνονται από πλευράς περιεκτικότητας, η οποία ανέρχεται σε 91%  $MgCO_3$ , αλλά η αύξηση της περιεκτικότητας συνοδεύεται από ελάττωση της ανάκτησης του μαγνησίτη σε 73% περίπου.
- Αναφορικά με το μαγνητικό προϊόν, η χρήση δωδεκυλαμίνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αθροιστικού ποσοστού ( $M1 + M2$ ), και μάλιστα, το ποσοστό αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό του μαγνητικού προϊόντος είναι περίπου 9% χωρίς δωδεκυλαμίνη, ενώ αυξάνει σταδιακά σε 21% για ποσότητα 2-3 kg/t και σε 35% για ποσότητα 5 kg/t. Αντίστοιχη, σταδιακή αύξηση παρατηρείται στην περιεκτικότητα του μαγνητικού προϊόντος και στις απώλειες. Πιο συγκεκριμένα, από 24,5% (χωρίς δωδεκυλαμίνη) η περιεκτικότητα αυξάνει σε 61%  $MgCO_3$  (για 5 kg/t). Από τα παραπάνω αποτελέσματα, φαίνεται ότι η σταδιακή αύξηση της δωδεκυλαμίνης έχει ως αποτέλεσμα τον εγκλωβισμό μαγνησίτη στα συσσωματώματα του μαγνητικού προϊόντος.
- Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι, με βάση τα αποτελέσματα, ο διαχωρισμός κρίνεται επιτυχής και, συνεπώς, έχει εκπληρωθεί ο στόχος της παρούσας Διατριβής.

### 8.3.4.3 Συμπεράσματα και ερμηνεία αποτελεσμάτων με δωδεκυλαμίνη

Με βάση τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν σε μεμονωμένα ορυκτά και σε τεχνητά μίγματα, φαίνεται ότι τα λεπτομερή τεμαχίδια του στείρου είναι δυνατόν να διαχωριστούν από λεπτομερή τεμαχίδια μαγνησίτη με μαγνητικό διαχωρισμό έπειτα από προηγούμενη συσσωμάτωσή τους με δωδεκυλαμίνη. Το πρώτο και βασικότερο βήμα στον διαχωρισμό είναι η εκλεκτική συσσωμάτωση του στείρου, ο οποίος ολοκληρώνεται στο δεύτερο στάδιο με υγρό μαγνητικό διαχωρισμό υψηλής έντασης.

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα κεφάλαια, τα βασικά ορυκτά που αποτελούν το στείρο είναι ο χρυσοτίλης (ορυκτό της ομάδας του σερπεντίνη), ο φορστερίτης (ορυκτό της ομάδας του ολιβίνη) και ο ιλμενίτης. Από τα παραπάνω ορυκτά, ο ιλμενίτης είναι ισχυρά μαγνητικό ορυκτό. Ο χρυσοτίλης και ο φορστερίτης θεωρητικά είναι μη μαγνητικά ορυκτά αλλά σπάνια είναι καθαρά μαγνησιούχα ορυκτά. Συνήθως, ένα μέρος του μαγνησίου αντικαθίσταται από σίδηρο στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες. Έτσι, ο σερπεντίνης εμφανίζεται ασθενώς έως ισχυρά μαγνητικός ενώ ο ολιβίνης ασθενώς μαγνητικός έως μη μαγνητικός, ανάλογα με τον βαθμό υποκατάστασης του μαγνησίου από σίδηρο (Φραγκίσκος 1995). Από την άλλη πλευρά, ο μαγνησίτης είναι μη μαγνητικός.

Το πρώτο και βασικό στάδιο στον διαχωρισμό είναι η εκλεκτική συσσωμάτωση του στείρου, που περιέχει ορυκτά με μαγνητικές ιδιότητες, με δωδεκυλαμίνη. Τα αποτελέσματα από τις δοκιμές του pH φανερώνουν καθαρά ότι ο διαχωρισμός είναι ευνοϊκός σε ελαφρά αλκαλικό pH, καθώς τα ορυκτά του στείρου συσσωματώνονται εκλεκτικά με τη βοήθεια της δωδεκυλαμίνης ενώ πρακτικά δεν συμβαίνει το ίδιο με τον μαγνησίτη.

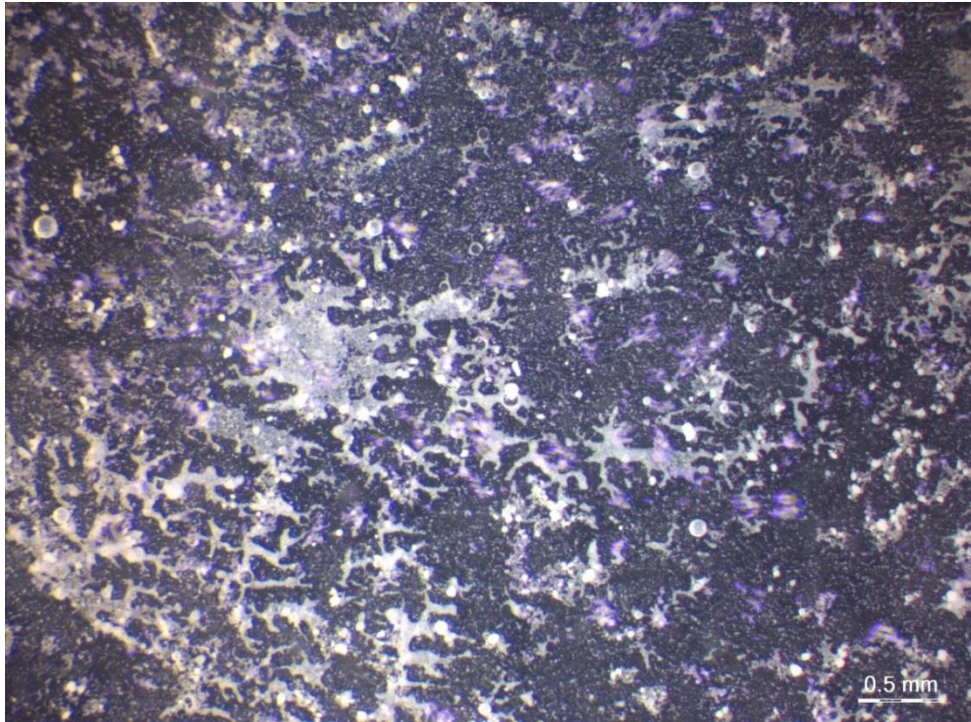
Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι συμβατά με την φυσικοχημική συμπεριφορά των ορυκτών σε υδατικό διάλυμα δωδεκυλαμίνης. Στην περιοχή pH 7 έως 12, που έγιναν οι δοκιμές, η επιφάνεια των ορυκτών του στείρου (ιλμενίτης, ολιβίνης, σερπεντίνης) εμφανίζει ισχυρό αρνητικό φορτίο (Mehdilo et al. 2013, Manser 1975, Anastassakis, 1999) ενώ του μαγνησίτη είναι αρνητικά φορτισμένη για pH μεγαλύτερο του 8,5 (Anastassakis 1999), με αποτέλεσμα η ελαφρά αλκαλική περιοχή pH (=8-9) να είναι ευνοϊκή για τον εκλεκτικό διαχωρισμό του στείρου από τον μαγνησίτη. Από την άλλη

πλευρά, σε αυτή την περιοχή του pH υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση κατιόντων δωδεκυλαμίνης (Smith και Akhtar 1976), με αποτέλεσμα την φυσική ρόφηση της δωδεκυλαμίνης στην επιφάνεια των στείων και την μεταξύ τους συσσωμάτωση. Αντίθετα, η δωδεκυλαμίνη δεν προσροφάται στην επιφάνεια του μαγνησίτη ή προσροφάται ασθενώς στην παραπάνω περιοχή pH, με αποτέλεσμα τη μη συσσωμάτωση των λεπτομερών τεμαχιδίων του μαγνησίτη λόγω της ανάπτυξης απωστικών δυνάμεων μεταξύ τους (Bimpilas και Anastassakis 2016).

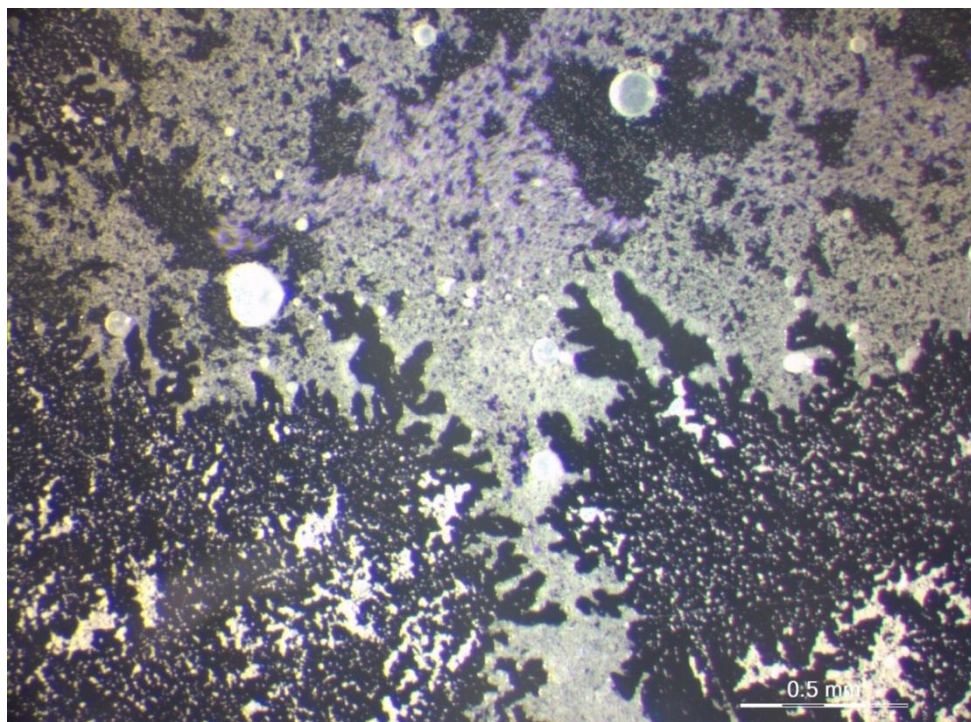
Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται στις Εικόνες 5 και 6, οι οποίες έχουν ληφθεί σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και παρουσιάζουν, αντίστοιχα, την κατάσταση του μαγνησίτη και του στείου από πλευράς συσσωμάτωσης στις εξής πειραματικές συνθήκες: pH=9, ποσότητα δωδεκυλαμίνης 1 kg/t υλικού (μαγνησίτης ή στείρο), χρόνος ανάδευσης 180 sec και χρόνος καθίζησης 60 sec.

Στην Εικόνα 5, η οποία απεικονίζει τα αποτελέσματα της συσσωμάτωσης για τον μαγνησίτη, φαίνεται ότι, στις παραπάνω πειραματικές συνθήκες, τα λεπτομερή τεμαχίδια του μαγνησίτη παραμένουν ανεξάρτητα (λευκές κουκίδες), καθώς υπάρχει μικρή απόσταση μεταξύ τους. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι, και στις περιοχές που φαίνεται να υπάρχει κάποιος βαθμός συσσωμάτωσης (λευκές νησίδες), τα τεμαχίδια είτε ήταν πολύ ασθενώς συσσωματωμένα, ώστε να αποσυντίθενται από ελαφρά κίνηση της υάλου που βρίσκονταν, είτε φαίνονταν συσσωματωμένα λόγω του πλήθους τους ή της ελαιώδους φύσης της δωδεκυλαμίνης. Συνεπώς, οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι η δωδεκυλαμίνη, σε γενικές γραμμές, δεν έχει προσροφηθεί στον μαγνησίτη ή έχει προσροφηθεί ασθενώς. Γενικά, όμως, τα όποια συσσωματώματα δεν ήταν σταθερά αλλά τα τεμαχίδια του μαγνησίτη συγκρατούνταν μεταξύ τους χαλαρά.

Αντίθετα, στην Εικόνα 6 φαίνεται καθαρά ότι το στείρο 1 (ιμμενίτης, φορστερίτης, χρυσοτίλης) σχηματίζει συνεκτικά συσσωματώματα λεπτομερών τεμαχιδίων, όπως υποδηλώνει η δομή τους, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με αρκετά ισχυρές δυνάμεις. Αυτό σημαίνει ότι τα ορυκτά του στείου προσροφούν την δωδεκυλαμίνη στην επιφάνειά τους ισχυρά, με αποτέλεσμα να συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρές δυνάμεις. Με σύγκριση των Εικόνων 5β και 6β, προκύπτει εύκολα η διαφορά στη δομή των συσσωματωμάτων μαγνησίτη και στείου.



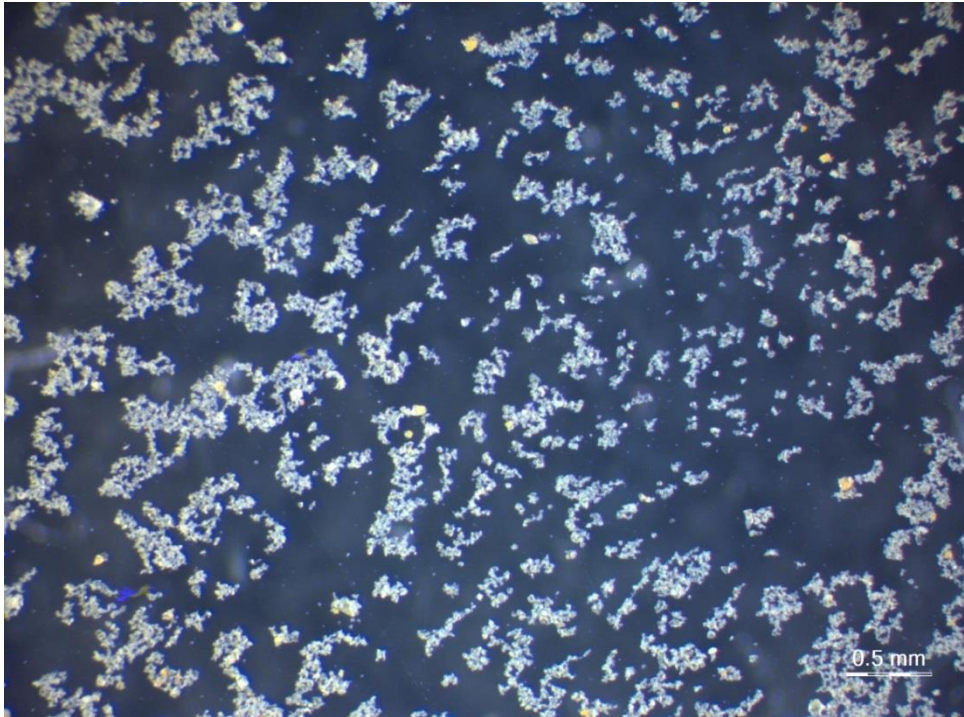
(α) Μεγέθυνση 25 φορές



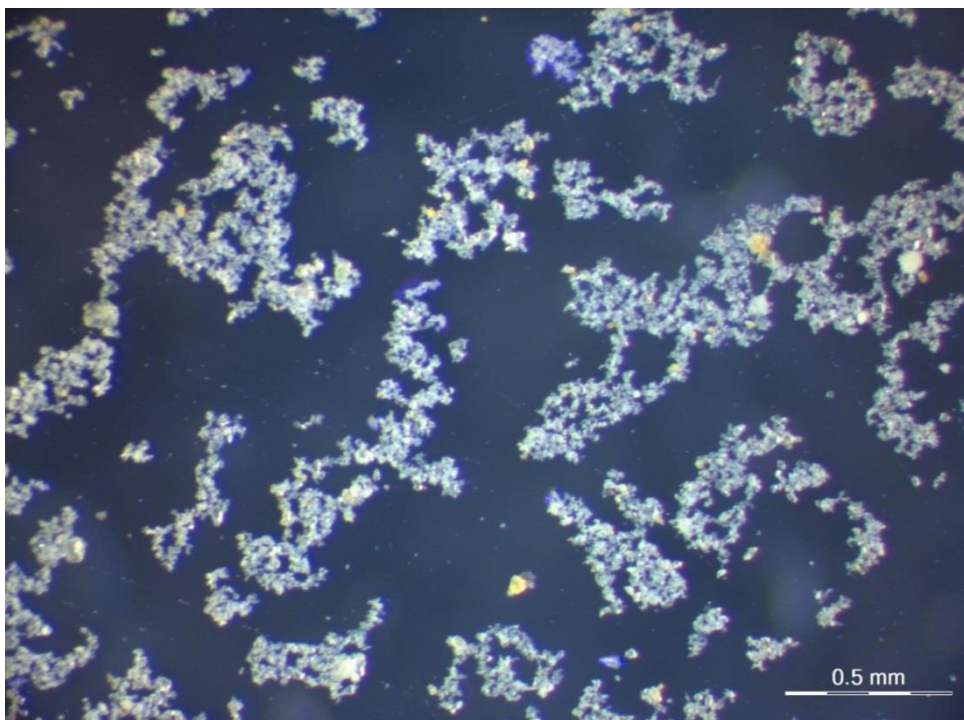
(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 5. Φωτογραφία μαγνησίτη έπειτα από επεξεργασία με 1 kg/t δωδεκυλαμίνη σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min)





(α) Μεγέθυνση 25 φορές



(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 6. Φωτογραφία στείρου έπειτα από επεξεργασία με 1 kg/t δωδεκυλαμίνη σε pH = 9 (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min)

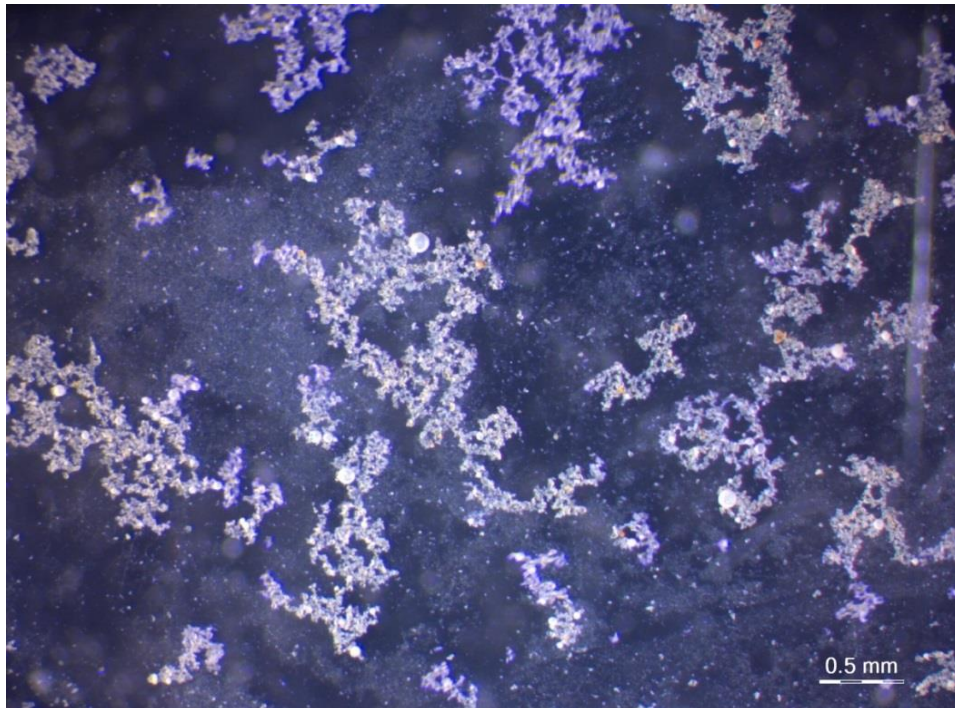
Οι δοκιμές που έγιναν αναφορικά με την επίδραση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης και της κηροζίνης στον μαγνησίτη και στο στείρο 1 (Πίνακες 25, 26, 29 και 31) έδειξαν ότι το ποσοστό του συσσωματωμένου υλικού, κυρίως του στείρου, αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας της δωδεκυλαμίνης. Επίσης, αυξάνεται και με την προσθήκη κηροζίνης για την ίδια ποσότητα δωδεκυλαμίνης. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις (Εικόνα 7), που έγιναν στο συσσωματωμένο στείρο 1 στις εξής πειραματικές συνθήκες: pH = 9, δωδεκυλαμίνη 2,5 kg/t, κηροζίνη 5 l/t, χρόνος ανάδευσης 3 min και χρόνος καθίζησης 1 min. Στην Εικόνα 7 φαίνεται ότι ο συνδυασμός αυξημένης ποσότητας δωδεκυλαμίνης και προσθήκης κηροζίνης επιτυγχάνει ισχυρότερα και πιο συνεκτικά συσσωματώματα.

Λαμβάνοντας υπ' όψη ότι και τα τρία ορυκτά του στείρου (ιμμενίτης, φορστερίτης, χρυσοτίλης) συσσωματώνονται μεταξύ τους, και ότι τουλάχιστον ένα από αυτά (ιμμενίτης) έχει ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες, η ενσωμάτωσή του στα συσσωματώματα επαυξάνει τις μαγνητικές ιδιότητες των άλλων δυο, αν ο χρυσοτίλης και ο φορστερίτης έχουν παραμαγνητικές ιδιότητες, όπως άλλωστε συμβαίνει στην πράξη. Σε περίπτωση που ο χρυσοτίλης με τον φορστερίτη είναι διαμαγνητικά ορυκτά, τότε η ενσωμάτωση του ιμμενίτη προσδίδει στα συσσωματώματα των τριών ορυκτών μαγνητικές ιδιότητες.

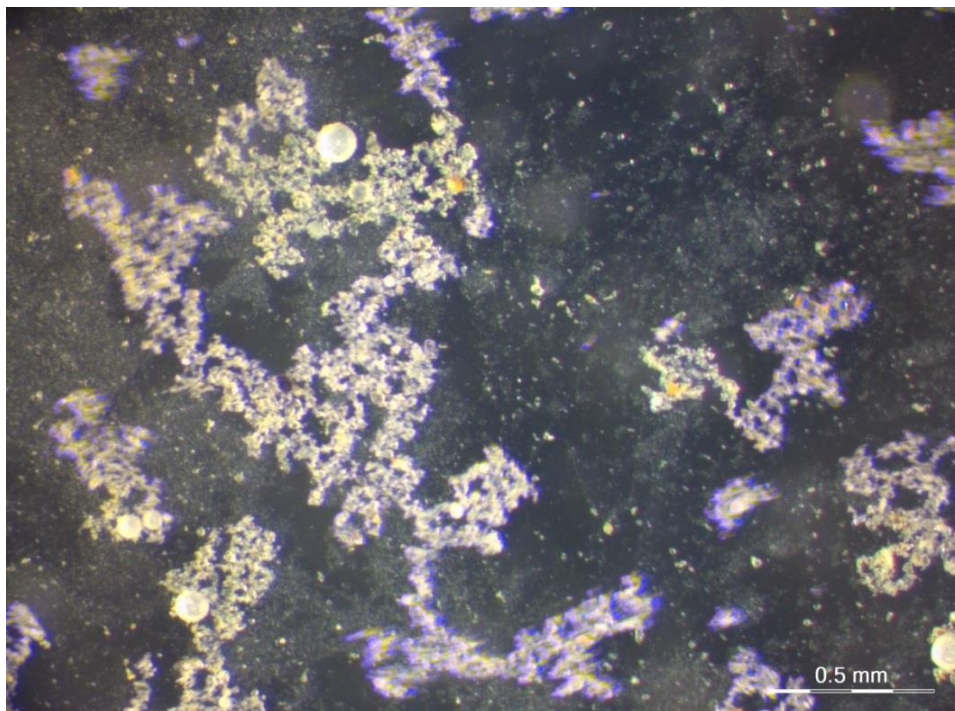
Η επίπτωση στον μαγνησίτη είναι πολύ πιο ασθενής, δεδομένου ότι η δωδεκυλαμίνη πρακτικά δεν προσροφάται. Ακόμα όμως και αν προσροφηθεί, η προσρόφηση είναι μικρής έκτασης, με αποτέλεσμα η αλληλεπίδραση των τεμαχιδίων να είναι ασθενής, όπως, επίσης, και οι δυνάμεις συγκράτησης των συσσωματωμάτων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα συσσωματώματα του στείρου συναντάται και μαγνησίτης, όπως φανερώνουν και οι χημικές αναλύσεις. Η συμμετοχή του, όμως, στα συσσωματώματα δεν οφείλεται στην ταυτόχρονη συσσωμάτωσή του με τα ορυκτά του στείρου αλλά στην παγίδευσή του στα συσσωματώματα, δεδομένης της μεγάλης συμμετοχής του τόσο στα τεχνητά μείγματα όσο και στο απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού. Για τιμές pH μεγαλύτερες από 9, η παγίδευσή του μπορεί να αποδοθεί και σε ταυτόχρονη συσσωμάτωση με τα ορυκτά του στείρου, δεδομένου ότι ο μαγνησίτης προσροφεί την δωδεκυλαμίνη.





(α) Μεγέθυνση 25 φορές



(β) Μεγέθυνση 50 φορές

Εικόνα 7. Φωτογραφία στείρου έπειτα από επεξεργασία με μίγμα δωδεκυλαμίνης και κηροζίνης σε  $\text{pH} = 9$  (χρόνος ανάδευσης 3 min, χρόνος καθίζησης 1 min)

## ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών φαίνεται ότι με την χρήση ελαϊκού νατρίου δεν μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός του μαγνησίτη και των στείρων (χρυσοτίλης, φορστερίτης, ιλμενίτης, τάλκης και δολομίτης) καθώς τόσο ο μαγνησίτης όσο και τα ορυκτά του στείρου παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά σε σχέση με το ελαϊκό νάτριο στην περιοχή  $\text{pH}=7-12$ . Το ελαϊκό νάτριο προσροφάται στην επιφάνεια και των δυο παραπάνω συστατικών. Αυτό έχει ως συνέπεια να συσσωματώνονται στον ίδιο περίπου βαθμό και τα δυο συστατικά (μαγνησίτης, στείρο) και να μην υπάρχει δυνατότητα εκλεκτικού διαχωρισμού με συσσωμάτωση ή σε συνδυασμό με άλλη μέθοδο.

Οι δοκιμές σε καθαρά ορυκτά παρουσία δωδεκυλαμίνης έδειξαν ότι η δωδεκυλαμίνη επιδρά σημαντικά στα στείρα ορυκτά, ενώ έχει μηδενική ή πολύ μικρή επίδραση στον καθαρό μαγνησίτη, ανάλογα με το  $\text{pH}$ .

Τα αποτελέσματα των δοκιμών σε μείγματα ορυκτών έδειξαν ότι παρατηρείται μια τάση διαχωρισμού των υλικών (μαγνησίτης, στείρο) σε όλη την περιοχή  $\text{pH}$  μεταξύ 7 και 11, με τον μαγνησίτη να συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στο αιώρημα και το στείρο στο συσσωματωμένο υλικό.

Παρ' όλα αυτά οι δοκιμές στο απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού δεν ήταν σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των δοκιμών σε συνθετικά μίγματα και το γενικό συμπέρασμα από τις παραπάνω δοκιμές είναι ότι τα παραπάνω συστατικά δεν μπορούν να διαχωριστούν με εκλεκτική συσσωμάτωση και καθίζηση με δωδεκυλαμίνη, είτε λόγω συσσωμάτωσης, σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό ανάλογα με την τιμή του  $\text{pH}$  και των δυο υλικών (μαγνησίτης, μίγμα στείρων), είτε λόγω παγίδευσης του ενός υλικού στα συσσωματώματα του άλλου.

Αντίθετα οι δοκιμές σε απόρριμμα του εργοστασίου εμπλουτισμού με συνδυασμό συσσωμάτωσης παρουσία δωδεκυλαμίνης και μαγνητικού διαχωρισμού έδειξαν ότι μπορεί να επιτευχθεί διαχωρισμός του μαγνησίτη από τα στείρα και να παραχθούν προϊόντα τα οποία είναι εμπορεύσιμα καθώς έχουν περιεκτικότητα σε  $\text{MgCO}_3$  από 84% έως 91% για ποσότητες δωδεκυλαμίνης από 2 kg/t έως 5kg/t μεταλλεύματος.

Η διαδικασία αυτή είναι επιτυχής λόγω της ταυτόχρονης, εκλεκτικής και καθολικής συσσωμάτωσης των στείρων, ορισμένα από τα οποία έχουν μαγνητικές ιδιότητες, γεγονός που επιτρέπει τον επακόλουθο διαχωρισμό των μαγνητικών

συσσωματωμάτων των στείρων από τον λεπτομερή (μη μαγνητικό) μαγνησίτη με εφαρμογή μαγνητικού διαχωρισμού.

Στο μέλλον θα μπορούσε να διερευνηθεί η δυνατότητα διαχωρισμού του λεπτομερούς μαγνησίτη και των στείρων με τον συνδυασμό συσσωμάτωσης και μαγνητικού διαχωρισμού με την παρουσία διαφορετικών αντιδραστηρίων. Η δημιουργία μεγαλύτερων και πιο ισχυρών συσσωματωμάτων μεταξύ των στείρων ορυκτών θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή καθαρότερων συμπυκνωμάτων και η χρήση ενός συλλέκτη ο οποίος δεν επηρεάζει καθόλου τον μαγνησίτη θα μπορούσε να οδηγήσει σε περαιτέρω αύξηση της ανάκτησης .

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Αγγλική**

- Akdemir, U., and Hicyilmaz, C., 1998. Selective shear flocculation of chromite from chromite-serpentine mixtures, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 132, pp. 75-79.
- Aksel'rod, L.M., Turchin, M.O., Nazmiev, M.I., Manuilova, E.V., and Galikhanov, I.I., 2016. Satkinsk Deposit Magnesite Enrichment by an X-Ray Transmission Method, *Refractories and Industrial Ceramics*, 57(3), pp. 229–233.
- Anastassakis, G.N., 1999. A study on the separation of magnesite fines by magnetic carrier methods, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149, pp. 585–593.
- Anastassakis, G.N., 2002. Separation of fine mineral particles by selective magnetic coating, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, pp. 114–120.
- Anastassakis, G.N., 2012. Fine/ultrafine mineral particle separation through hydrophobic agglomeration, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 1-22. doi: 10.1081/E-ESCS-120047358.
- Anastassakis, G.N., 2014. Separation of mineral fine particles. In: Ü. Ipekoglu, V. Arslan, & S. Sen (Eds.), *Proceedings of 14<sup>th</sup> International Mineral Processing Symposium*, Istanbul, Turkey: Turkish Mining Development Foundation, pp. 27-34.
- Arbiter, N., 1979. Problems in sulfide ore processing, in: *Beneficiation of Mineral Fines. Problems and Research Needs*, P. Somasundaran and N. Arbiter (Eds), Report of Workshop, Sterling Forest-New York, USA, August 27-29, 1978, The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc.: Michigan, pp. 139-152.
- Askin, A., Tatar, I., Kilinc, S., and Tezel, Ö., 2017. The utilization of waste magnesite in the production of the cordierite ceramic, *Energy Procedia*, 107, pp. 137–143.
- Aslani, S., Samim Bani Hashemi, H.R., and Arianpour, F., 2010. Beneficiation of Iranian magnesite ores by reverse flotation process and its effects on shaped and unshaped refractories properties, *Bull. Material Science*, 33(6), pp. 697–705.
- Atkinson, A.W., and Rickards, A.L., 1971. Acid decomposition of highly opened chrysotile, in: *Proceedings of The Physics and Chemistry of Asbestos Minerals*, 2nd International Conference on Asbestos Minerals, 6-9 September 1971, Louvain Univ., Inst. of Natural Sciences, Belgium, Paper 3:1.

- Bentli, I., Erdogan, N., Elmas, N., and Kaya, M., 2017. Magnesite concentration technology and caustic – calcined product from Turkish magnesite middlings by calcination and magnetic separation, *Separation Science and Technology*, 52(6), pp. 1129-1142.
- Bimpilas, G., and Anastassakis, G.N., 2016. Magnetic separation of fine gangue minerals from magnesite as hydrophobic co-agglomerates, Paper No 338, XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings - ISBN: 978-1-926872-29-2, Published by the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Bulatovic, S., and Wyslouzil, D.M., 1999. Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores, *Minerals Engineering*, 12(12), pp. 1407-1417.
- Bray, E.L., 2018. Mineral Commodities Summaries 2018, Magnesium Compounds, U.S. Department of Interior, U.S. Geological Survey, pp. 100-101.
- Brezáni, I., Škvarla, J., and Sisol, M., 2017. Reverse froth flotation of magnesite ore by using (12-4-12) cationic gemini surfactant, *Minerals Engineering*, 110, pp. 65–68.
- Cao, Y., Wang, Z., Wang, J., Li, G., 2016. Experimental study on magnesite and mineral components electrostatic methods separation, Proceedings, Electrostatics Joint Conference, West Lafayette, Indiana, USA, June 14-16, 2016, paper L2, pp. 1-11.
- Casas Botero, A.E., Torem, A.M., and Souza de Mesquita, L.M., 2007. Fundamental studies of *Rhodococcus opacus* as a biocollector of calcite and magnesite, *Minerals Engineering*, 20, pp. 1026–1032.
- Chachula, F., and Liu, Q., 2003. Upgrading a rutile concentrate produced from Athabasca oil sands tailings, *Fuel*, 82(8), pp. 929-942.
- Chen, Z., and Dai, S., 2016. An experimental study on the flotation of a magnesite ore in Liaoning, *International Journal of Simulation: Systems, Science & Technology*, 17(30), pp. 32.1-32.5.
- Chen, G., and Tao, D., 2004. Effect of solution chemistry on floatability of magnesite and dolomite, *International Journal of Mineral Processing*, 74, pp. 343–357.
- Chen, G.L., and Tao, D., 2005. Reverse flotation of magnesite by dodecyl phosphate from dolomite in the presence of sodium silicate, *Separation Science and Technology*, 39(2), pp. 377-390.

- Chen, L., Xiong, D., and Huang, H., 2009. Pulsating high-gradient magnetic separation of fine hematite from tailings, *Minerals and Metallurgical Processing*, 26(3), pp. 163-168.
- Chen, L., Qian, Z., Wen, S., and Huang, S., 2013. High-gradient magnetic separation of ultrafine particles with rod matrix, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34, pp. 340-347.
- Chin, E., 1975. Magnesium, in: *Mineral Facts and Problems*, USBM, pp. 637-651.
- Dabitzias, S., 1980. Petrology and genesis of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits, Chalkidiki peninsula, Northern Greece, *Economic Geology*, 75, pp. 1138-1151.
- da Silva, M.B., and da Luz, J.A.M., 2013. Magnetic scavenging of ultrafine hematite from itabirites, *REM: Revista Escolas de Minas*, 66(4), pp. 499-505.
- Davis, R.E., 1957. Magnesium Resources of the United States – A Geological Summary and Annotated Bibliography to 1953, in: *Contributions to Bibliography of Mineral Resources*, Geological Survey Bulletin 1019-E, U.S. Department of Interior, pp. 373-515.
- Daykin, C.W., 1971. A study of the infrared spectra of chrysotile and related minerals, in: *Proceedings of The Physics and Chemistry of Asbestos Minerals*, 2nd International Conference on Asbestos Minerals, 6-9 September 1971, Louvain Univ., Inst. of Natural Sciences, Belgium, Paper No 2, 6p.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., 2013. *An introduction to the rock-forming minerals*, 3<sup>rd</sup> Edition, The Mineralogical Society, London, U.K., 498p.
- Delgado, J., Aznar, M.P., and Corella, J., 1996. Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: Life and Usefulness, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35(10), pp. 3637-3643.
- Didenko, P.I., and Efremov, A.A., 2004. SIMS study of self-consisted fractionation of iron and titanium isotopes in ilmenites, *Applied Surface Science*, 231-232, pp. 903-906.
- Dimopoulos, E., and Anastassakis, G.N., 2013. Recovery of magnesite from waste material rejected before hand-sorting, *Proceedings of XV Balkan Mineral Processing Congress*, Sozopol, Bulgaria, 12-16 June 2013, I. Nishkov, I. Grigorova, D. Mochev (Eds), pp. 213-216.

- Doerner, H.A., and Harris, D.L., 1938. Concentration of low-grade magnesite ores by flotation, Bulletin P-1, Washington College Mining Experiment Station, pp. 1-38.
- Doerner, H.A., and Harris, D.L., 1940. Process for concentrating ores, US Patent Office, Patent No 2,205,923, patented June 25, 1940.
- Fahrenwald, A.W., 1942. Flotation of magnesite and the like magnesium ores, US Patent Office, Patent No 2,280,905, patented April 28, 1942.
- Fan, X., and Rowson, N.A., 2000. The effect of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  on ilmenite flotation, *Minerals Engineering*, 13(2), pp. 205-215.
- Fan, X., Waters, K.E., Rawson, N.A., and Parker D.J., 2009. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329(1), pp. 187-172.
- Feng, D., and Aldrich, C., 1999. Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores, *Minerals Engineering*, 12(7), pp. 721-731.
- Fytikas, M., Guiliani, O., Innocenti, F., Marinelli, P., and Mazzuoli, R., 1976. Geochronological data on recent magmatism of the Aegean Sea, *Tectonophysics*, 31, pp. 29-34.
- Frangiskos, A.Z., and Kontopoulos, A., 1976. New process for recovery of magnesite from its ores by calcination, *IMM Trans.*, pp. C68-C72.
- Fuerstenau, D.W., 1980. Fine particle flotation, in: *Fine Particles Processing, Proceedings of International Symposium Fine Particles Processing, Las Vegas-USA, 1980, Vol. 1*, pp. 669-705.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., and Kuhn M.C., 1985. *Chemistry of Flotation*, AIMMPE Inc., New York.
- Gambopoulos, Th., and Nestoridis, A., 1976. Separation of magnesite from its contaminants by reverse flotation, US Patent Office, Patent No 3,976,251, August 24, 1976.
- Gartzos, E., 1986. On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks of North Evia, PhD Thesis, ETH Zürich, 195p.
- Gartzos, E., 1990. Carbon and oxygen isotope constraints on the origin of magnesite deposits, North Evia (Greece), *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 70, pp. 67-72.
- Gartzos, E., 2004. Comparative stable isotopes study of the magnesite deposits of Greece, *Bulletin of the Geological Society of Greece*, vol. XXXVI, 2004,

- Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, pp. 196-203.
- Gaudin, A.M., Groh, G.O., and Henderson, H.B., 1931. Effect of particle size on flotation, Technical Publications of American Institute of Mining Metallurgical Engineers, 414, pp. 3-23.
- Gence, N., 2001. Enrichment of magnesite ore, Eng. & Arch. Fac. Osmangazi University, 14(2), pp. 1-10.
- Gence, N., 2006. Wetting behavior of magnesite and dolomite surfaces, Applied Surface Science, 252, pp. 3744–3750.
- Gence, N., and Ozdag, H., 1995. Surface properties of magnesite and adsorption mechanism, International Journal of Mineral Processing, 43, pp. 37-47.
- Green, E.W., and Duke, J.B., 1962. Selective froth flotation of ultrafine minerals and slimes, Mining Engineering, 14, pp. 51-55.
- Han, J.H., Li, X.A., Dai, S.J., Wang, Z.Y., and Yu, L.T., 2013. Experimental study on purification of magnesite ore in Liaoning Province, Advanced Materials Research, 826, pp. 48-52.
- Hellmann, T., 1950. Froth flotation beneficiating material containing dolomite or magnesite, US Patent Office, Patent No 2,507,012, patented May 9, 1950.
- Hredzak, S., Pjura, L., Lovas, M., Znamenackova, I., Matik, M., Zubrik, A., and Stefusova K., 2014. High gradient magnetic separation of calcined magnesite, Proceedings of the 14th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2014, Albena, Bulgaria, June 17–26, 2014. Geoconference on Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, Exploration and Mining, Mineral Processing, STEF92 Technology Ltd., Sofia, Bulgaria, 1(3), pp. 875–882.
- Indian Bureau of Mines, 2015. Indian Minerals Yearbook, Part III: Mineral Reviews, 52<sup>nd</sup> Edition, Magnesite, pp. 54.1-54.13.
- Jepsen, T.L.B., 1970. Flotation concentration of magnesite with emulsified collector reagents, US Patent Office, Patent No 3,640,382, Patented on February 8, 1972.
- Karantzavelos, G.E., 1984. Brief description and evaluation of the magnesite flotation processes — Development of a new flotation process, Mining, Metallurgy & Exploration, 1(1), pp. 69–70.
- Katsikatsos G., Migiros G., Triantaphyllis E., and Mettos A., 1986. Geological structure of internal Hellenides (E. Thessaly SW Macedonia, Euboea Attica



- Northern Cyclades and Lesvos), I.G.M.E., Geol. and Geoph. Res., Special issue, pp. 191-212.
- Koh, P.T.L., and Warren, L.J., 1977. Flotation of flocs of ultrafine scheelite, Trans. IMM, Section C, 86, pp. 94-95.
- Komlev, A.M., and Korobkov, B.S., 1964, Reaction of sodium oleate with olivine and ludwigite, *Izv. Sibrsk. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser Khim Nauk*, 3, pp. 44-47, (CA, 63, 2419c).
- Komlev, A.M., and Potapenko, V.E., 1972. Study of the role of reagents in magnesite flotation, *Refractories*, 13(2), pp. 86-88.
- KUMAS Magnesite S.A., 2018. Refractory Sector, Products, webpage: <http://www.kumasref.com/> (πρόσβαση 29 Δεκεμβρίου 2018).
- Kurochkin, M.G., Potapenko, V.E., and Belau, G.G., 1969. Depression effect of sodium fluorosilicate during chromite ore flotation, *Obogashch Rud.*, 13(4), pp. 14-16.
- Lefforge, J.W., 1945. Flotation of magnesite, US Patent Office, Patent No 2,373,123, Patented on April 10, 1945.
- Le Pichon, X., and Angelier, J., 1979. The Hellenic arc and trench system, *Tectonophysics*, 60, pp. 1-42.
- Li, D., and Liu, X., 2015. Study on processing of low-grade magnesite, *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015-08.
- Li, Q., Yin, W.Z., Zhu, D.S., and Lv, Z.F., 2010. Flotation and purification research on low grade magnesite in Kuandian of Liaoning, *Advanced Materials Research*, 92, pp. 97-102.
- Liu, W., Zhang, J., Wang, W., Deng, J., Chen, B., Yan, W., Xiong, S., Huang, Y., and Liu, J., 2015. Flotation behaviors of ilmenite, titanite, and forsterite using sodium oleate as the collector, *Minerals Engineering*, 72, pp. 1-9.
- Liu, W., Liu, W., Zhao, B., Zhao, L., Li, D., Fang, P., and Liu, W., 2019. Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: A combined experimental and theoretical computational study, *Powder Technology*, 343, pp. 366–374.
- Manser, R.M., 1975. *Handbook of Silicate Flotation*, Warren Spring Laboratory.
- Mason, B., and Moore, C.B., 1966. *Principles of Geochemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York.

- Mehdilo, A., Irannajad, M., and Rezai, B., 2013. Effect of chemical composition and crystal chemistry on the zeta potential of ilmenite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, pp. 111-119.
- Matis, K.A., and Gallios, G.P., 1989. Anionic Flotation of Magnesium Carbonates by Modifiers, *International Journal of Mineral Processing*, 25, pp. 261-274.
- Matis, K.A., Balabanidis, Th.N, and Gallios, G.P., 1988. Processing of magnesium carbonate fines by dissolved-air flotation, *Colloids and Surfaces*, 29, pp. 191-203.
- Minerals and Refractories, 2018. Raw Magnesite, webpage: <http://www.mineralsandrefractories.com/Raw-magnesite.htm> (πρόσβαση 28 Δεκεμβρίου 2018).
- Mountrakis D., Sapountzis E., Kiliass A., Eleftheriadis G., and Christofidis G., 1983. Paleogeographic conditions in the western pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental are, *Canadian Journal of Earth Sci.*, 20, pp. 1673 - 1681.
- Nasedkin, V.V., Krupenin, M.T., Safonov, Y.G., Boeva, N.M., Efremova, S.V., and Shevelev, A.I., 2001. The comparison of amorphous (cryptocrystalline) and crystalline magnesites, *Mineralia Slovaca*, 33, pp. 576-574.
- Nuri, S., Mehdilo, A., and Irannajad, M., 2014. Influence of microwave irradiation on ilmenite surface properties, *Applied Surface Science*, 311, pp. 27-32.
- Özkan, S.G., 2002. Beneficiation of magnesite slimes with ultrasonic treatment, *Minerals Engineering*, 15, pp. 99–101.
- Paraskevopoulos, G., 1977. The genesis of the Greek magnesite deposits under very low regional metamorphism, *Acad. Athens Proc.*, vol. 52, pp. 83-97.
- Pohl, W.L., 1990. Genesis of magnesite deposits – models and trends, *Geologische Rundschau*, 79(2), pp. 291-299.
- Potapenko, V.E., Suvorova, D.I., Tyuryukhanov, L.G., Tyuryukhanova, V.V., Mezentsev, E.P., and Simonov, K.V., 1981. Beneficiation of calcined Satkinsk magnesite through magnetic separation, *Refractories*, 22(9-10), pp. 512-514.
- Pownceby, M.I., Sparrow, G.J., and Fisher-White, M.J., 2008. Mineralogical characterization of Eucla Basin ilmenites concentrates - First results from a new global resource, *Minerals Engineering*, 21(8), pp. 587-597.

- Rahman, R.M., Ata, S., and Jameson, G.J., 2012. The effect of flotation variables on the recovery of different particle size fractions in the froth and the pulp, *International Journal of Mineral Processing*, 106-109, pp. 70–77.
- Ran, J.-C., Qiu, X.-Y., Hub, Z., Liu, Q.-J., Song, B.-X., and Yao, Y.-Q., 2019. Effects of particle size on flotation performance in the separation of copper, gold and lead, *Powder Technology*, 344, pp. 654–664.
- Rau, E., 1985. Magnesium Minerals, in: *SME Mineral Processing Handbook*, N.L. Weiss (Ed.), *Nonmetallic Industrial Minerals*, SME, New York, vol. 2, p. 29-14.
- Rogozina, V.G., Bortnikova, N.V., and Baranovskii, N.I., 1989. Photometric separation of Satka Deposit magnesites on an SF separator, *Refractories*, 30(1), pp. 97-98.
- Rogozina, V.G., Bortnikova, N.V., and Baranovskii, N.I., 1990. Improving the quality of magnesia refractory raw materials by beneficiation, *Refractories*, 31(9), pp. 563-565.
- Sadik, C., Moudden, O., Bouari, A.E., and Amrani, I.E.E., 2016. Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, *J. Asian Ceram. Soc.*, 4, pp. 219–233.
- Sagheer, M., 1967. Flotation characteristics of chromite and serpentine, *Trans. Soc. Min. Engineers, AIME*, 235, pp. 60-67.
- Samal, S., Mohapatra, B.K., Mukherjee, P.S., and Chatterjee, S.K., 2009. Integrated XRD, EPMA and XRF study of ilmenite and titanium slag used in pigment production, *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1-2), pp. 484-489.
- Santana, A.N., and Perez, A.E.C, 2001. Reverse magnesite flotation, *Minerals Engineering*, 14(1), pp. 107-111.
- Sivamohan, R., 1990. The problem of recovering very fine particles in Mineral Processing – A review, *International Journal of Mineral Processing*, 28, pp. 247-288.
- Smith, R.W., and Akhtar, S., 1976. Cationic flotation of oxides and silicates, in M.C. Fuerstenau (Ed.), *Flotation*, AIMMPE Inc., New York, USA, Vol. 1, pp. 87-116.
- Song, Q., and Tsai, S.C., 1989. Flotation of ilmenite using benzyl arsonic acid and acidified sodium silicate, *International Journal of Mineral Processing*, 26(1-2), pp. 111-121.

- Sun, D.-Y., Yin, W.-Z., Zhu, D.-S., Liu, M.-B., and Luo, X.-M., 2012. Flotation characteristics of brucite and serpentine, *Advanced Materials Research*, 454, pp. 199–204.
- Sun, Q., Fu, Y., Yao, J., and Li, D., 2017. Experimental study on flotation reducing impurities technique for low-grade magnesite ore from Liaoning Province, *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2017-05.
- Suslikov, G.F., Kurochkin, M.G., and Yur'eva, N.A., 1966. Experimental enrichment of Satkinsk magnesites in heavy suspensions, *Refractories*, 7(1-2), pp. 27–31.
- Tamil Nadu Government of India, 2018. Product range, webpage: <http://www.tn.gov.in/tanmag/> (πρόσβαση 29 Δεκεμβρίου 2018).
- Tan, X., Zheng, G., Yin, K., Zhu, Y., and Wu, G., 2015. Study on separability of silicate and dolomite from a low-grade magnesite ore from Liaoning, *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015-02.
- Teng, Q., Feng, Y., and Li, H., 2018. Effects of silicate-bacteria pretreatment on desilicization of magnesite by reverse flotation, *Colloids and Surfaces A*, 544, pp. 60–67.
- Tian, J., Xu, L., Yang, Y., Liu, J., Zeng, X, and Deng, W., 2017. Selective flotation separation of ilmenite from titanite using mixed anionic/cationic collectors, *International Journal of Mineral Processing*, 166, pp. 102-107.
- Tsoni, N., and Anastassakis, G.N., 2008. Fine particles separation through hydrophobic agglomeration - Application on the system magnesite/quartz, in: Wang Dianzuo, Sun Chuan Yao, Wang Fu Liang, Zhang Li Cheng, and Han Long (Eds.), *Proceedings XXIV IMPC, Vol. II*, Beijing, China: Science Press, pp. 2191-2197.
- USGS, 2012. Mineral Resources Program, webpage: <http://minerals.usgs.gov/> (πρόσβαση 12 Μαρτίου 2012).
- Wang, J.-L., and Sun, Ti-C., 2008. Effects of grain size and regulators on separation of quartz from magnesite, *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008-11.
- Wang, J.-L., and Yang, X-H, 2010. Study on separability of dolomite from magnesite ores, *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2010-04.
- Wasmuth, H.D., and Unkelbach, K.H., 1991. Recent developments in magnetic separation of feeble magnetic minerals. *Minerals Engineering*, 4(7–11), pp. 825-837.

- Wei, Q., Liu Z.-R., and Yi, Y., 2012. Research on Purification of Magnesite by Flotation, Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2012-06.
- Whittaker, E.J.W., 1957. The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture, *Acta Cryst.* (1957), 10, pp. 149-156.
- Yang, Y., Xu, L., Tian, J., Liu, Y., and Han, Y., 2016. Selective flotation of ilmenite from olivine using the acidified water glass as depressant, *International Journal of Mineral Processing*, 157, pp. 73–79.
- Yao, J., Hou, Y., Yin, W.-Z., and Zhang, L.-L., 2013. Influence of serpentite on flotation of magnesite in sodium oleate flotation system, *Dongbei Daxue Xuebao/Journal of Northeastern University*, 34(6), pp. 889-893.
- Yao, J., Yin, W. and Gong, E., 2016. Depressing effect of fine hydrophilic particles on magnesite reverse flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 149, pp. 84–93.
- Yu, S., and Attia, Y.A., 1987. Review of selective flocculation in mineral fines, in: Y.A. Attia (Ed.), *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, pp. 601-637.
- Zhu, Y., Tan, X., Yan, Z., Zheng G., Yin, K., and Wei, M., 2014. Experimental research on flotation technology for the low grade magnesite, *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2014-02.
- Zhu Y.-G, Zhang G.-F, Feng Q.-M., Yan D.-C, Wang W.-Q., 2011. Effect of surface dissolution on flotation separation of fine ilmenite from titanite, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, pp. 1149-1154.

## **Ελληνική**

- Γάλλιος, Γ. 1987. Μελέτης της Συμπεριφοράς των Ανθρακικών Ορυκτών του Μαγνησίου κατά την Επίπλευσή τους, Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, 252 σελ.
- Δημόπουλος, Η., 2012. Αξιοποίηση Απορρίμματος Χειροδιαλογής Μαγνησίτη από τη θέση Γερόρεμα Εύβοιας, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, 73 σελ.
- Ελληνικοί Λευκόλιθοι Α.Μ.Β.Ν.Ε.Ε., 2018. Προϊόντα: ανθρακικό μαγνήσιο, <http://www.grecianmagnesite.gr/προϊόντα/> (πρόσβαση 28 Δεκεμβρίου 2018).
- Θεοδωράτος, Κ.Δ., 1977. Ορυκτά, Πετρώματα και Μεταλλεύματα, Εκδόσεις Χρ. Κατωμέρη, Αθήνα, 128 σελ.

- Θεοδωρίκας, Σ., 2013. Ορυκτολογία – Πετρολογία, 4<sup>η</sup> Έκδοση, Γραφικές Τέχνες «Μέλισσα», Θεσσαλονίκη, σελ. 509-510.
- Θεοδωρίκας, Σ., 2014. Γεωχημεία, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Γραφικές Τέχνες «Μέλισσα», Θεσσαλονίκη, σελ. 70, 694.
- Καρανίκα, Α., 1992. Συμβολή στη επίπλευση του μαγνησίτη, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, 146 σελ.
- Κοντόπουλος Α., 1983. Εισαγωγή στα Πυρίμαχα Υλικά, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 300 σελ.
- Λαμπροπούλου, Π., 2003. Ορυκτολογική μελέτη και ιδιότητες βασικών πυριμάχων και νέων μαγνησιοσπινελικών συνθέσεων που παρήχθησαν από μαγνησίτη της Β. Εύβοιας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Γεωλογίας, 266 σελ.
- Μαράτος, Γ., 1972. Γεωλογία της Ελλάδος, τόμος 1<sup>ος</sup>, Στρωματογραφία – Τεκτονική-Μεταλλογένεσις - Ορυκτός Πλούτος, σελ. 172-174.
- Σερέλης Κ., Γκάρτζος Ε., και Τσαουσίδου Π., 2004. Μελέτη των εξαλλοιώσεων των υπερβασικών πετρωμάτων που φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη στη Β. Εύβοια, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τόμος XXXVI, 2004 Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2004, σελ. 377-386.
- ΣΜΕ, 2018α. Έκθεση Δραστηριοτήτων 2017, 70 σελ.
- ΣΜΕ, 2018β. Ορυκτές πρώτες ύλες Ελλάδας, Μεταλλευτικά ορυκτά, webpage: <http://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/43-magnisitis> (πρόσβαση 5 Δεκεμβρίου 2018).
- Σπηλιάδης, Θ. και Φραγκίσκος, Α., 1979. Μαγνησίτης ή Λευκόλιθος, κεφάλαιο στην έκδοση: Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος, ΣΜΕ, Αθήνα, 1979, σελ. 318-324.
- ΤΕΡΝΑ Λευκόλιθοι Α.Ε., 2018. Προϊόντα: Ωμός λευκόλιθος, webpage: <http://www.ternamag.com/index.php/el/2013-10-31-20-49-53-gr/raw-magnesite> (πρόσβαση 28 Δεκεμβρίου 2018).
- Φραγκίσκος, Α.Ζ., Νικολάου, Μ., Σπηλιάδης, Θ., Μακ, Ε., Schmidt, Η., 1981. Σύγχρονες εξελίξεις στον εμπλουτισμό του μαγνησίτη στην Ελλάδα, Τεχνικά Χρονικά, Μάρτιος-Απρίλιος, σελ. 17-21.
- Φραγκίσκος, Α.Ζ., 1995. Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων και Βιομηχανικών Ορυκτών (Ορυκτουργία), ΕΜΠ, σελ. 325-326.

Χαΐνης, Γ., 1983. Η κατανομή της περιεκτικότητας μαγνησίτη στο κοίτασμα Νο 4 του Κάκκαβου (Μαντουδίου, Ευβοίας) και η σημασία της στην εκμετάλλευση ανάλογων κοιτασμάτων, Διδακτορική Διατριβή, Ανώτατη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων και Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.