

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ (ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΥ) ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Ε. Παγωνά¹, Ε. Τζάμος², Α. Ζουμπούλης³, Μ. Μήτρακας^{1,*}

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πολυτεχνική Σχολή, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα R&D, North Aegean Slops ΑΕ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

³Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

(*manasis@eng.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός εφτά δειγμάτων (W_1 - W_7), τα οποία ελήφθησαν από διάφορες βαθμίδες του μεταλλείου μαγνησίτη «Ραχώνι» της εταιρείας «Ελληνικοί Λευκόλιθοι ΑΕ» στη Γερακινή Χαλκιδικής. Στόχος της εργασίας, ήταν η αξιολόγησή τους και η επιλογή των κατάλληλων δειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω θερμική επεξεργασία. Ο χημικός χαρακτηρισμός έγινε με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με φλόγα, μετά από διαλυτοποίηση των δειγμάτων. Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με τη χρήση της μεθόδου Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD), ενώ συμπληρωματικές πληροφορίες για τη σύσταση και τη δομή ελήφθησαν με τη μέθοδο της Θερμοσταθμικής-Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG-DTA) και προσδιορισμό της απώλειας βάρους (%LOI). Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων των αναλύσεων, προκύπτει τόσο η ορυκτολογική, όσο και η χημική διαφοροποίηση των δειγμάτων αυτών καθώς και η διαφορετικού τύπου εξαλλοίωση που έχουν αυτά υποστεί. Τα δείγματα W_1 και W_2 έχοντας υποστεί χαμηλού βαθμού μετασωματικές διεργασίες, έχουν χάσει εντελώς τον υπερβασικό τους χαρακτήρα. Το δείγμα W_3 , πέρα από τη σερπεντινίωση, έχει υποστεί και αργλική εξαλλοίωση με αποτέλεσμα την παρουσία σε αυτό βερμικουλίτη και τάλκη. Τα δείγματα W_4 έως W_7 έχουν υποστεί σερπεντινίωση διαφορετικού βαθμού το κάθε ένα διατηρώντας τον υπερβασικό τους χαρακτήρα τόσο ορυκτολογικά, όσο και πετροχημικά. Τα αποτελέσματα αυτά, υποδεικνύουν ως πιο κατάλληλα δείγματα για θερμική επεξεργασία και βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους είναι τα δείγματα W_4 , W_5 , W_6 και W_7 , με την παρουσία του μαγνησίτη στα δείγματα W_6 και W_7 να μπορεί να ωφελήσει περισσότερο την θερμική επεξεργασία τους εξαιτίας της παρουσίας του διαθέσιμου μαγνησίτου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα μεταλλεία παραγωγής μαγνησίτη, την αρχική εξόρυξη του μεταλλεύματος ακολουθεί μια σειρά διεργασιών για το διαχωρισμό του μαγνησίτη από το «στείρο» μητρικό υπερβασικό πέτρωμα, το οποίο αποτελεί το παραπροϊόν της διαδικασίας διαχωρισμού. Λόγω της εξαλλοίωσης των υπερβασικών πετρωμάτων (σερπεντινίωση) και της μετατροπής των πρωτογενών ορυκτών (ολιβίνης-πυρόξεντοι) σε δευτερογενή σερπεντίνη, καθώς και σε άλλα ορυκτά, η οποία συνέβη κατά τη γένεση και τοποθέτηση των κοιτασμάτων του μαγνησίτη στη σημερινή τους θέση. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των παραπροϊόντων αυτών θεωρούνται υποβαθμισμένες, με αποτέλεσμα η δυνατότητα οικονομικής και εμπορικής αξιοποίησής τους να είναι σήμερα περιορισμένη. Σκοπός της παρούσας εργασίας, είναι ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός δειγμάτων του στείρου μητρικού πετρώματος που φιλοξενεί το κοίτασμα μαγνησίτη. Για το λόγο αυτό, ελήφθησαν εφτά δείγματα από διάφορες βαθμίδες του μεταλλείου μαγνησίτη «Ραχώνι» της εταιρείας «Ελληνικοί Λευκόλιθοι ΑΕ» στη Γερακινή Χαλκιδικής. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός καθώς και αξιολόγηση των δειγμάτων με στόχο στη συνέχεια την ανάπτυξη κατάλληλης τεχνολογίας σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα για τη μετατροπή των αποβλήτων αυτών σε εμπορικό προϊόν (δουνίτη) με προστιθέμενη αξία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των δειγμάτων αυτών, πραγματοποιήθηκε χημικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με φλόγα, καθώς επίσης και προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης (LOI). Πιο συγκεκριμένα, για την εφαρμογή της μεθόδου της φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με φλόγα, κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε (<73 μ m) και μια μικρή ποσότητα (~0,2g) διαλυτοποιήθηκε σε διάλυμα 1mL HClO₄ και 15mL HF σε δοχεία Teflon με θέρμανση σε αμμόλουτρο μέχρι ξηρού. Το υπόλειμμα διαλύθηκε με τη χρήση 20mL 6N HCl και αραιώθηκε μέχρι τελικό όγκο 200mL με αποσταγμένο νερό. Η απώλεια πύρωσης μετρήθηκε στους 950°C για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών που βρίσκονται στα ορυκτά (υδροξύλια, ένυδρες ουσίες και οργανικές ουσίες).

Ο δομικός χαρακτηρισμός έγινε με χρήση των μεθόδων Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD), ενώ συμπληρωματικές πληροφορίες για τη σύσταση και τη δομή ελήφθησαν με τη μέθοδο της Θερμοσταθμικής-Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG-DTA).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε ότι αφορά τη χημική σύσταση των δειγμάτων (Πίνακας 1), το ποσοστό του SiO₂ κυμαίνεται από 37,5-65,2% (κ.β.), του MgO από 5,9-43%, του Fe₂O₃ από 1,7-8,1%, του Al₂O₃ από 0,5-10,8, του CaO από 0,3-7,5%, του Na₂O από 0,1-3,3%, ενώ σε μικρότερα ποσοστά εντοπίζονται τα συστατικά K₂O, MnO₂, NiO, Cr₂O₃. Με βάση την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε SiO₂, διακρίνονται δύο ομάδες δειγμάτων: υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (W₁ και W₂) και χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (W₃ έως W₇). Η απώλεια πύρωσης των δειγμάτων κυμαίνεται από 3,7-16% κ.β., ενώ των σερπεντινωμένων πετρωμάτων κυμαίνεται από 12-13,5% κ.β.^[1].

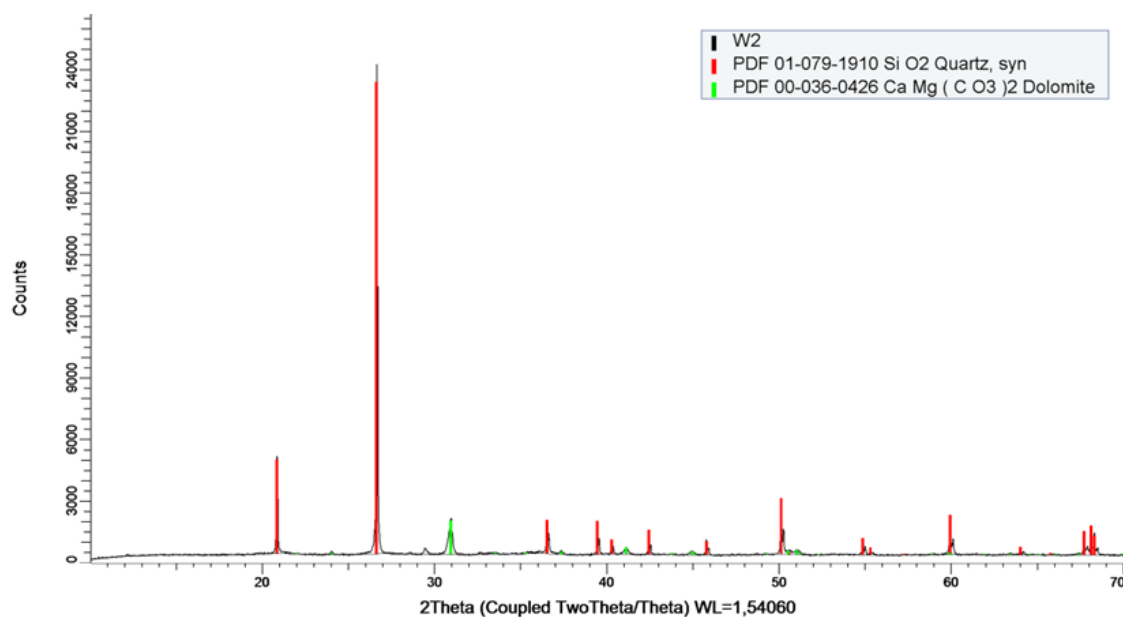
Πίνακας 1. Συγκέντρωση κυριότερων και δευτερευόντων οξειδίων των δειγμάτων.

Δείγμα	W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇
	wt%						
MgO	8,1	5,9	32,5	43,0	41,8	39,1	39,7
Fe ₂ O ₃	1,7	6,7	6,8	7,6	8,1	7,2	7,3
Al ₂ O ₃	10,8	1,1	2,9	0,7	0,5	0,5	0,7
CaO	3,8	7,5	1,4	0,6	0,5	0,3	0,4
Na ₂ O	3,3	0,1	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3
SiO ₂	64,1	65,2	39,4	43,3	39,2	37,5	38,7
LOI	7,3	12,5	16,0	3,7	9,3	14,2	12,4
	mg/kg						
K ₂ O	4730	620	340	720	695	720	745
MnO ₂	365	1260	1290	1455	1860	1365	1475
NiO	509	1814	1586	2900	2955	2802	2621
Cr ₂ O ₃	575	570	730	910	320	340	585

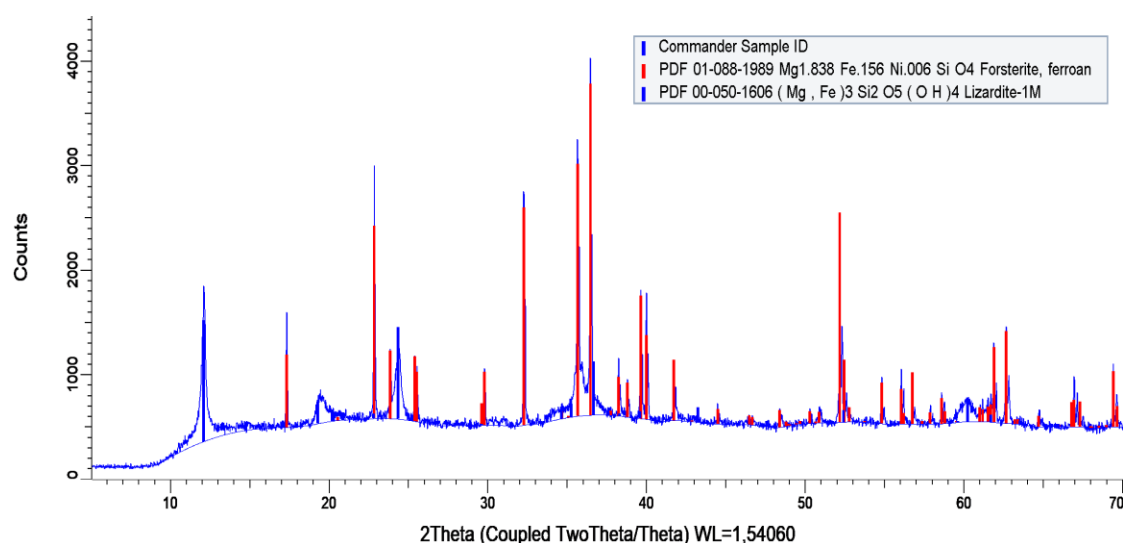
Όσον αφορά την ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων, τα διαγράμματα XRD έδειξαν, ότι τα δείγματα W₁ και W₂ αποτελούνται κυρίως από χαλαζία + ανθρακικά (δολομίτης + ασβεστίτης). Το γεγονός αυτό μαζί την αυξημένη περιεκτικότητα των εν λόγω δειγμάτων σε SiO₂ και CaO (Πίνακας 1), δείχνει μία τυπική σύσταση που τα κατατάσσει (πετρολογικά) ως λιστβανίτες και επιβεβαιώνει τη χημική διαφοροποίηση των δειγμάτων μας σε υψηλού και χαμηλού πυριτίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Οι λιστβανίτες είναι πετρώματα πλούσια σε πυρίτιο και ανθρακικά, προϊόντα χαμηλού βαθμού μετασωματικών διεργασιών βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων^[2]. Το δείγμα W₃ αποτελείται από βερμικουλίτη - χαλαζία - σερπεντίνη - τάλκη - αμφιβόλους - ανθρακικά. Η παρουσία του αργιλικού ορυκτού βερμικουλίτη υποδεικνύει πως το εν λόγω δείγμα έχει υποστεί, εκτός της σερπεντινίωσης, αργιλική εξαλλοίωση^[3]. Τα δείγματα W₄ έως W₇ αποτελούνται κυρίως από ολιβίνη (φορστερίτη) - σερπεντίνη - πυροξένους, ενώ, στα δείγματα W₆ και W₇ εμφανίζεται

και μαγνησίτης, με τον ολιβίνη και τον σερπεντίνη να αποτελούν τις κυριότερες φάσεις και στα 4 αυτά δείγματα. Η παραπάνω ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων αυτών είναι τυπική για υπερβασικά πετρώματα που φιλοξενούν κοιτάσματα μαγνησίτη και έχουν υποστεί διάφορους βαθμούς σερπεντινίωσης. Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται διαγράμματα XRD για τα δείγματα W_2 και W_5 , αντίστοιχα.

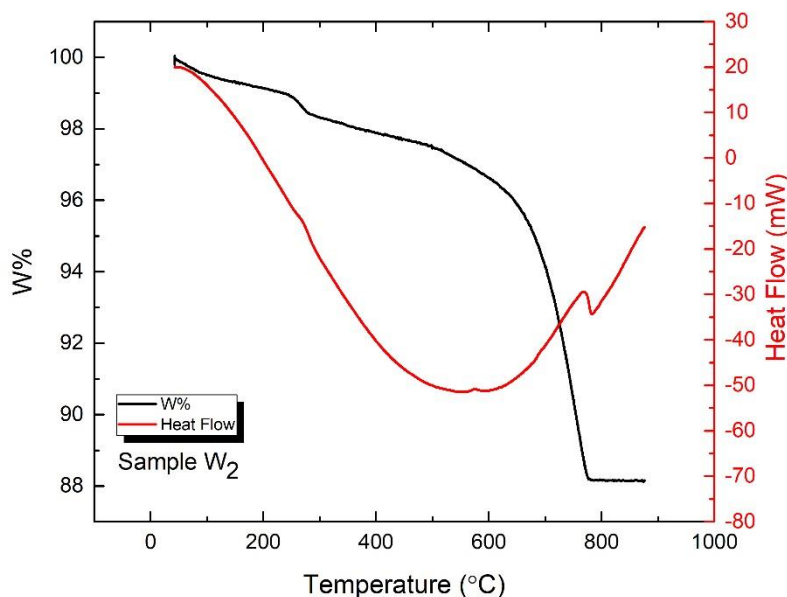
Τα διαγράμματα XRD δείχνουν την παρουσία διαφόρων ορυκτών σερπεντίνη (χρυσοτίλης, αντιγορίτης, λιζαρδίτης)^[4] στα δείγματα με την μεγαλύτερη απώλεια πύρωσης εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού περιεχόμενου κρυσταλλικού νερού. Τα ποσοστά της απώλειας πύρωσης των δειγμάτων συσχετίζονται θετικά με την απώλεια βάρους από τα διαγράμματα TG-DTA. Από τη μελέτη των διαγραμμάτων TG-DTA των δειγμάτων W_1 , W_2 (Σχήμα 3) και W_3 προκύπτει πως δεν παρατηρείται ο σχηματισμός φορστερίτη, ενώ, στο δείγμα W_4 παρατηρείται μικρός σχηματισμός φορστερίτη στους $\sim 830^\circ\text{C}$.



Σχήμα 1. Διάγραμμα XRD για το δείγμα W_2 .

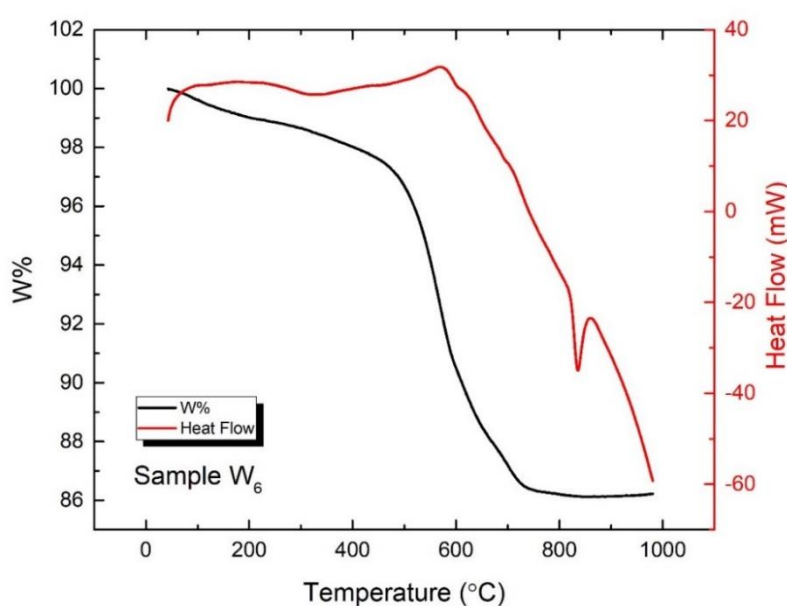
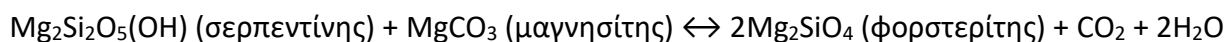


Σχήμα 2. Διάγραμμα XRD για το δείγμα W_5 .



Σχήμα 3. Διάγραμμα Θερμοσταθμικής-Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG-DTA) για το δείγμα W_2 .

Αντίθετα, στα δείγματα W_5 , W_6 και W_7 παρατηρείται σημαντικός σχηματισμός φορστερίτη, με το μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού να παρατηρείται στα δείγματα W_6 και W_7 στους $\sim 850^\circ\text{C}$ ^[5]. Στο διάγραμμα TG-DTA για το δείγμα W_6 (Σχήμα 4), παρατηρείται η απώλεια των κρυσταλλικών νερών στην περιοχή $550 - 700^\circ\text{C}$ με τη μορφή μιας ενδόθερμης αντίδρασης, ενώ κοντά στους $\sim 850^\circ\text{C}$ παρατηρείται ο σχηματισμός φορστερίτη^[5]. Καθώς το δείγμα W_6 περιέχει λιζαρδίτη και μαγνησίτη, συμπεραίνεται ότι ο λιζαρδίτης σε συνδυασμό με την περίσσεια μαγνησίτη, ευνοούν το σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας φορστερίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που δεν περιέχουν μαγνησίτη (Αντίδραση 1). Η συνολική απώλεια βάρους για το δείγμα W_6 είναι $\sim 12,5\text{wt.}\%$.



Σχήμα 4. Διάγραμμα Θερμοσταθμικής-Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (TG-DTA) για το δείγμα W_6 .

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα του συνόλου των αναλύσεων, προκύπτει η ορυκτολογική/πετρογραφική και χημική σύσταση των δειγμάτων καθώς και ο βαθμός σερπεντινίωσής τους. Τα αποτελέσματα αυτά υποδεικνύουν ως πιο κατάλληλα δείγματα για περαιτέρω θερμική επεξεργασία με στόχο τη βελτίωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους τα δείγματα W₄, W₅, W₆ και W₇. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την ορυκτολογική τους σύσταση, καθώς αποτελούνται κυρίως από σερπεντίνη και φορστερίτη (το μαγνησιούχο μέλος του ολιβίνη). Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων αυτών, αναμένεται να οδηγήσει στην διάσπαση του σερπεντίνη και στον σχηματισμό της δεύτερης γενιάς φορστερίτη, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες του υλικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα W₆ και W₇ περιέχουν επιπλέον και μαγνησίτη. Η παρουσία του μαγνησίτη στα δείγματα αυτά, μπορεί να ωφελήσει περισσότερο την θερμική επεξεργασία τους εξαιτίας της παρουσίας του διαθέσιμου μαγνησίου. Σύμφωνα με την αντίδραση της σερπεντινίωσης, ο μαγνησίτης θα χρειαστεί για την μετατόπιση της αντίδρασης προς τα αριστερά για τον σχηματισμό φορστερίτη που είναι και ο κύριος στόχος της εργασίας αυτής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Αξιοποίηση βιομηχανικών μεταλλευτικών αποβλήτων στην παραγωγή καινοτόμων πυρίμαχων προϊόντων-[MagWasteVal]», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ (κωδικός έργου: Τ1ΕΔΚ-03543).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. Z. Dlugogorski, R.D. Balucan. Ren. and Sust. Energy Rev. 31 (2014) 353-367.
- [2] B. Tsikouras, S. Karipi, T. Grammatikopoulos, K. Hatzipanagiotou. Europ. Journal of Min. 18 (2006) 243-255.
- [3] K. Serelis, E. Gartzos, P. Tsaousidou. Bulletin of the Geol. Society of Greece XXXVI (2004) 377-386.
- [4] J. B. Moody. Lithos 9 (1976) 125-138.
- [5] T.W. Cheng, Y.C. Ding, J.P. Chiu. Min. Eng. 15 (2002) 271-275.