



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

**“ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΘΕΙΪΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ
ΑΠΟ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ ”**

Διπλωματική εργασία

Συροπούλου Μαρία

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΣΤΑΜΠΟΛΙΑΔΗΣ ΗΛΙΑΣ (Καθηγητής, επιβλέπων καθηγητής)

ΑΛΕΒΙΖΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ (Επίκουρος Καθηγητής)

ΠΕΝΤΑΡΗ ΔΕΣΠΟΙΝΑ (Λέκτορας)

Χανιά 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Η. Σταμπολιάδη. Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η διερεύνηση παραγωγής κρυσταλλικού θειικού μαγνησίου από μαγνησιούχα ορυκτά, όπως τα απορρίμματα της εκμετάλλευσης μαγνησίτη αλλά και ο σερπεντίνης, με χημική διεργασία.

Οι λόγοι που οδήγησαν στην επιλογή του θέματος είναι ότι η ελληνική βιομηχανία ενώσεων του μαγνησίου αποτελεί βασικό τομέα της ελληνικής βιομηχανίας και συγχρόνως μια από τις πιο σημαντικές πλουτοπαραγωγικές μονάδες της εθνικής οικονομίας. Η αξιοποίηση των απορριμμάτων δημιουργεί καλύτερες οικονομικές συνθήκες εκμετάλλευσης αλλά και προστασία του περιβάλλοντος. Παράλληλα, το θέμα αυτό αποτελεί το συνδετικό κρίκο μεταξύ των θεωρητικών γνώσεων της φοίτησής μου και των προβλημάτων που αντιμετωπίζονται στην πράξη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν θα μπορούσε να είναι εφικτή χωρίς την βοήθεια κάποιων ανθρώπων, οι οποίοι συνέβαλαν με την καθοδήγηση και την τεχνογνωσία τους, τόσο στην διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών και μετρήσεων όσο και στην σύνταξη της εργασίας αυτής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ. Ηλία Σταμπολιάδη, για την καθοδήγησή του σε κάθε φάση της εξέλιξής της, για το αμέριστο ενδιαφέρον του για την πρόοδό της καθώς επίσης και για τις γνώσεις που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια μέσα από τις διαλέξεις των μαθημάτων του. Ένα μεγάλο ευχαριστώ απευθύνεται στον επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Αλεβίζο και την λέκτορα κ. Δέσποινα Πεντάρη για την αποδοχή τους να αξιολογήσουν την παρούσα εργασία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, ιδιαίτερα την κ. Όλγα Παντελάκη για την απλόχερη παροχή κάθε βοήθειας και συμπαράστασης σε σημαντικά θέματα κατά τη διάρκεια εκπόνηση της εργασίας αυτής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Μωραΐτη Δανιήλ και τον κύριο Αντώνη Στρατάκη για την πολύτιμη βοήθεια τους και τη γρήγορη εξυπηρέτηση τους στις αναλύσεις XRF και XRD.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και την αδερφή μου για τη διαρκή υποστήριξη και την αμέριστη συμπαράστασή τους, που επέτρεψαν την επιτυχή διεκπεραίωση των σπουδών μου. Χωρίς τη δικιά τους βοήθεια οτιδήποτε έχω πετύχει μέχρι σήμερα θα ήταν ανέφικτο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους φίλους μου Βαΐτσα Δινοπούλου, Δημήτρη Μυτάκη και Άρτεμι Τιμαμπούλου για την πολύτιμη συμπαράστασή τους.

Τέλος, θα ήθελα να αφιερώσω την παρούσα διπλωματική εργασία στον αγαπημένο μου ξάδερφο Αλέξανδρο Αδαμίδα που περνάει δύσκολες στιγμές αλλά είμαι σίγουρη ότι θα έρθουν σύντομα οι στιγμές που ονειρευόμαστε.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη μίας μεθόδου χημικής διεργασίας για την αξιοποίηση μαγνησιούχων ορυκτών όπως: του μαγνησίτη του εργοστασίου της περιοχής Γερόραμα Ευβοίας, του μαγνησίτη της περιοχής Zarghat της Αραβίας και του σερπεντίνης της περιοχής Κακάβου της Ευβοίας.

Ο μαγνησίτης αυτός ανήκει στα κρυπτοκρυσταλλικά ορυκτά και τα σημαντικότερα στείρα που τον συνοδεύουν είναι ο σερπεντίνης, ο αιματίτης και ο δολομίτης.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου βασίζεται σε ιδέα του καθηγητή Ηλία Σταμπολιάδη που έχει κατατεθεί για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι, για την παραγωγή αρχικού υλικού και τέλος για την παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου :

- Θραύση αρχικού υλικού κοκκομετρίας +5-10 mm και +10-30 mm σε -4mm με το θραυστήρα jaw crusher.
- Λειοτρίβηση του υλικού κοκκομετρίας -4 mm σε -106μm με την βοήθεια του ραβδόμυλου.
- Παραγωγή κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου. Κεκορεσμένο διάλυμα θεωρούμε το διάλυμα στο οποίο το μαγνήσιο δε διαλύεται αλλά χρησιμοποιείται για τη δημιουργία κρυστάλλων θειικού μαγνησίου. Η παραγωγή κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου γίνεται με πειράματα στα οποία βάζουμε κατάλληλη ποσότητα αρχικού υλικού μαγνησίτη, κατάλληλη ποσότητα θειικού οξέος και κατάλληλη ποσότητα αποπλυμάτων(μικρότερη πυκνότητα από κεκορεσμένο διάλυμα). Εκτελούμε εκχύλιση χαμηλών στροφών και από την στιγμή που θα δημιουργηθούν κρύσταλλοι θειικού μαγνησίου έχουμε κεκορεσμένο διάλυμα. Κοσκινίζουμε τον πολφό μας για να κρατήσουμε τους κρυστάλλους και ότι πέρασει από το κόσκινο το διηθούμε για να κρατήσουμε το κεκορεσμένο διάλυμα θειικού

μαγνησίου.

- Παραγωγή διαλύματος θειικού οξέος. Η παραγωγή διαλύματος θειικού οξέος πραγματοποιείται με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας νερού H_2O και θειικού οξέος H_2SO_4 .
- Παραγωγή μίγματος με ανάλογες ποσότητες μεταλλεύματος $MgCO_3$, κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου και διαλύματος θειικού οξέος.
- Πραγματοποίηση εκχύλισης χαμηλών στροφών του μίγματος.
- Κοσκίνηση του μίγματος μετά την εκχύλιση για να μαζέψουμε τους κρυστάλλους θειικού μαγνησίου που παρήγαμε.
- Διήθηση του υλικού που πέρασε από το κόσκινο για ανάκτηση του κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου και διαχωρισμού του απορρίμματος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:	
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2.ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ-ΧΡΗΣΕΙΣ.....	3
2.1 Χρήσεις προϊόντων που περιέχουν μαγνήσιομαγνησίτη.....	3
2.2 Θετικό μαγνήσιο.....	5
3.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ.....	7
3.1 Θραύση.....	7
3.2 Λειοτρίβηση.....	8
3.3 Εκχύλιση.....	10
3.4 Διήθηση.....	12
3.5 Χημική ανάλυση δείγματος.....	12
3.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ.....	13
4.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΡΧΙΚΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ.....	14
4.1 Προέλευση.....	14
4.2 Ορυκτολογική ανάλυση αρχικών δειγμάτων.....	15
4.3 Χημική ανάλυση αρχικών δειγμάτων.....	16
5.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ.....	18

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	51
6.1Συμπεράσματα.....	51
6.2Προτάσεις.....	52
7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52
8.ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ.....	52

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 Θεικό μαγνήσιο	5
Εικόνα 4.1 XRD Αρχικού υλικού μαγνησίτη Γερορέματος.....	15
Εικόνα 4.2 XRD Αρχικού ματαλλεύματος μαγνησίτη Zarghat	15
Εικόνα 4.3 XRD Αρχικού υλικού Σερπεντίνη.....	16
Εικόνα 5.1 Πειραματική διάταξη με μπουκάλια.....	21
Εικόνα 5.3 Διαφορική Θερμοκρασιακή Ανάλυση κρυστάλλων θεικού μαγνησίου.....	23
Εικόνα 5.4 Αναδεδυόμενος αντιδραστήρας.....	24
Εικόνα 5.8 Πειραματική διάταξη με αναδεδυόμενο αντιδραστήρα	27
Εικόνα 5.12 Φωτογραφία κρυστάλλων πειράματος 36 ωρών.....	30
Εικόνα 5.16 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 24 ωρών.....	33
Εικόνα 5.20 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 12 ωρών.....	36
Εικόνα 5.24 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 9 ωρών.....	39
Εικόνα 5.28 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 6 ωρών.....	42
Εικόνα 5.32 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος Zarghat.....	45
Εικόνα 5.35 XRD Προϊόν Μαγνησίτη Γερορέματος.....	47
Εικόνα 5.36 XRD απόρριμμα Μαγνησίτη Γερορέματος.....	48
Εικόνα 5.37 XRD Προϊόν Μαγνησίτη Zarghat.....	48
Εικόνα 5.38 XRD Απόρριμμα Μαγνησίτη Zarghat.....	49

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

3.1 Σχηματική διάταξη σιαγονωτού σπαστήρα.....	8
Σχήμα 5.6 Διάγραμμα pH συναρτήσει του χρόνου 1 ^{ου} δοκιμαστικού πειράματος.....	25
Σχήμα 5.7 Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου 1 ^{ου} δοκιμαστικού πειράματος.....	

Σχήμα 5.10 Διάγραμμα μεταβολής του pH συναρτήσει του χρόνου πείραμα 36 ωρών...	29
Σχήμα 5.11 Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πείραμα 36ωρών.....	29
Σχήμα 5.14 Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου πείραμα 24 ωρών.....	32
Σχήμα 5.15 Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πείραμα 24 ωρών.....	32
Σχήμα 5.18 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου του πειράματος 12 ωρών..	35
Σχήμα 5.19 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 12 ωρών.....	35
Σχήμα 5.22 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος 9 ωρώ.....	38
Σχήμα 5.23 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 9 ωρών.....	38
Σχήμα 5.26 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος 6 ωρών.....	41
Σχήμα 5.27 Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 6 ωρών.....	41
Σχήμα 5.30 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος Zargha.....	44
Σχήμα 5.31 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος Zarghat.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4.4 Πίνακας ορυκτολογικών φάσεων αρχικών μεταλλευμάτων.....	16
Πίνακας 4.5 Χημικές αναλύσεις αρχικών υλικών.....	17
Πίνακας 5.2 Μετρήσεις pH σε διάφορες χρονικά διαστήματα.....	21
Πίνακας 5.5 Μετρήσεις θερμοκρασίας και pH σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....	24
Πίνακας 5.9 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας του πειράματος 36 ωρών.....	28
Πίνακας 5.13 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 24 ωρών.....	31
Πίνακας 5.17 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 12 ωρών.....	34
Πίνακας 5.21 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 9 ωρών.....	37
Πίνακας 5.25 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 6 ωρών.....	40
Πίνακας 5.29 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος Zarghat 24 ωρών.....	43
Πίνακας 5.33 Χημικών αναλύσεων προϊόν και απόριμμα Γερορέματος.....	46
Πίνακας 5.34 Χημικών αναλύσεων προϊόν και απόριμμα Zarghat.....	47
Πίνακας 5.39 Ορυκτολογικές φάσεις προϊόντων και απορριμμάτων των πειραμάτων.....	50

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο της εργασίας αυτής, είναι η παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου από μαγνησιούχα ορυκτά με χημική διεργασία. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το μέταλλευμα λευκολίθου της περιοχής Γερορέματος της Κεντρικής Έυβοιας, το μέταλλευμα λευκολίθου της περιοχής Zarghat της Αραβίας και το μέταλλευμα του σερπεντίνη της περιοχής Κακάβου της Έυβοιας.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη του παραπάνω στόχου είναι η διαδοχική θραύση (θραύση, λειοτρίβηση σε ραβδόμυλο), εκχύλιση με θειικό οξύ σε χαμηλές στροφές, κοσκίνηση του μίγματος για ανάκτηση των κρυστάλλων θειικού μαγνησίου $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και διήθηση του υλικού που πέρασε από το κόσκινο για ανάκτηση του κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου και διαχωρισμού του απορρίμματος.

Η διαδοχική θραύση, που περιελάμβανε τη θραύση και έπειτα τη λειοτρίβηση του μεταλλεύματος, αποσκοπεί στην ελάττωση του μεγέθους των τεμαχίων του σε μεγέθη κατάλληλα προς την εκχύλιση. Η διαδικασία της κατάτμησης εφαρμόζεται συνήθως σε όλες τις μεθόδους προεμπλουτισμού και εμπλουτισμού, ως πρωταρχική διεργασία, για να επιτευχθεί η αποδέσμευση του μεταλλεύματος από τα στείρα, και η δημιουργία κατάλληλων κοκκομετρικών κλασμάτων. Στη δική μας περίπτωση, χρησιμοποιείται για αύξηση της ειδικής επιφάνειας και επιτάχυνση της εκχύλισης.

Ο στόχος της εκχύλισης είναι η δημιουργία κρυστάλλων θειικού μαγνησίου από το μίγμα μας με τις ανάλογες ποσότητες μεταλλεύματος MgCO_3 , κεκορεσμένου διαλύματος θειικού μαγνησίου, θειικού οξέος H_2SO_4 και νερού H_2O .

Τέλος, ο στόχος της διήθησης είναι η ανάκτηση του κεκορεσμένου διαλύματος για να χρησιμοποιηθεί στα επόμενα πειράματα και ο διαχωρισμός του απορρίμματος.

Η αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων θα συμβάλει στην σωστή κρίση της επιτυχίας ή μη της χημικής διεργασίας που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Epsom Salt) στον επιθυμητό χρόνο και μέγεθος.

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή των δειγμάτων, όπου αναφέρεται στην προέλευση , την ορυκτολογική εξέτασή του και τη χημική τους ανάλυση. Τέλος, υπάρχει η περιγραφή και ανάλυση της εργαστηριακής μελέτης, όπου παρουσιάζονται οι διάφορες πειραματικές δοκιμές με τα αποτελέσματα και την αξιολόγηση τους.

2.ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ-ΧΡΗΣΕΙΣ

2.1 Χρήσεις προϊόντων που περιέχουν μαγνήσιο

Οξείδιο του μαγνησίου:

Από την εκμετάλλευση λευκόλιθου προκύπτουν τρεις μορφές προϊόντων:

α) Εμπλουτισμένος λευκόλιθος (λευκόλιθο σε φυσική κατάσταση), β) Καυστική μαγνησία (λευκόλιθος που έχει υποστεί φρύξη σε θερμοκρασία 800-900°C) και γ) Δίπυρος μαγνησία (λευκόλιθος που έχει υποστεί φρύξη πάνω από 1600°C).

Οι χρήσεις των τελικών προϊόντων είναι οι εξής:

Εμπλουτισμένος λευκόλιθος:

- Κεραμικά πλακάκια
- Παραγωγή λιπασμάτων
- Ρυθμιστικό σκωρία
- Ηλεκτρόδια συγκολλήσεων
- Βιομηχανία υάλου
- Παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου
- Αδρανές <<filler>> σε πλαστικά

Καυστική μαγνησία:

- Αδρανές << filler>> σε ελαστικά
- Παραγωγή μαγνησιακού δαπέδου soret
- Παραγωγή λειαντικών τροχών
- Βιομηχανία χάρτου
- Παραγωγή ζωοτροφών
- Παραγωγή λιπασμάτων
- Ρυθμιστικό σκωρίας

Ακόμη η καυστική μαγνησία έχει ένα πλήθος εφαρμογών για περιβαλλοντικούς σκοπούς, οι οποίοι καλύπτουν τις παρακάτω περιοχές:

- Εξουδετέρωση βαρέων μετάλλων (Cd, Cr, As, Pb, κ.τ.λ.)
- Κατεργασία πόσιμων υδάτων
- Αποτέφρωση στερεών απορριμάτων
- Ρύθμιση PH και έλεγχος αλκαλικότητας
- Εξουδετέρωση του << Σύνδρομου Όξινης Βροχής >> και ρύθμιση του PH του εδάφους
- Απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών σε βιομηχανικά απόβλητα
- Κατεργασία απαερίων (αποθείωση)
- Παραγωγή πρόσθετων μαζούτ και κονιοποιημένου άνθρακα
- Επεξεργασία νερού τροφοδοσίας λέβητων και ψυκτικών συγκροτημάτων
- Κατεργασία αστικών λυμάτων προς απομάκρυνση της αμμωνίας και του φωσφόρου
- Απομάκρυνση χρωστικών ουσιών από τα απόβλητα

Δίτυρος μαγνησία:

- Βιομηχανία πυρίμαχων (πυρίμαχοι πλίνθοι, πυρίμαχα κονιάματα)
- Ηλεκτρόδια συγκολλήσεων
- Παραγωγή μεταλλικού μαγνησίου
- Ρυθμιστικό σκωρίας
- Βασικά μονωτικά υλικά

2.2Θευκό μαγνήσιο



Εικόνα 2.1 Θευκό μαγνήσιο

Το θευκό μαγνήσιο (μοριακός τύπος MgSO_4) προκύπτει από την ένωση μαγνήσιου, θείου και οξυγόνου. Έγινε ευρέως γνωστό ως αλάτι Epsom, παίρνοντας το όνομά του από την πόλη κοντά στο Surrey, της Αγγλίας.

Όσοι γνωρίζουν τις ευεγερτικές ιδιότητες των αλάτων Epsom τα χαρακτήρισαν πανάκεια. Όταν το θευκό μαγνήσιο απορροφάται μέσω του δέρματος, όπως σε ένα λουτρό, αφαιρεί τοξίνες από το σώμα, βοηθά στη μείωση φλεγμονών, ηρεμεί το νευρικό σύστημα, μειώνει το πρήξιμο, χαλαρώνει τους μυς, είναι ένα φυσικό μαλακτικό της επιδερμίδας, αφαιρεί τα νεκρά κύτταρα και μειώνει αισθητά πρηξίματα λόγω διαστρέμματος και τους μώλωπες.

Στη γεωργία και την κηπουρική, χρησιμοποιείται για τη διόρθωση της ανεπάρκειας μαγνήσιου στο έδαφος (ουσιαστικό στοιχείο για τη δημιουργία χλωροφύλλης). Παραδοσιακά, χρησιμοποιείται για την απολύμανση του μπάνιου και σκευών περιποίησης άκρων.

Συχνά το συναντάμε στο εμφιαλωμένο μεταλλικό νερό αλλά και στα προϊόντα τόφου επειδή χρησιμοποιείται ως πηκτικό. Το θευκό μαγνήσιο σε φυσιολογικό ορό χρησιμοποιείται ως καθαρτικό.

Στην Ιατρική χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς όπως την αντιμετώπιση της υπομαγνησισαίμιας, τη ρύθμιση ουσιών για την αντιμετώπιση της καρδιακής ανακοπής ή αρρυθμίας. Έχει δοκιμαστεί ως βρογχοδιασταλτικό σε σοβαρές παροξύνσεις του άσθματος και συνήθως χορηγείται ενδοφλεβίως. Το άλας Epsom μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόληψη της προεκλαμψίας στις έγκυες γυναίκες να καθυστερήσει συμπτώματα που οδηγούν σε πρόωρο τοκετό. Η ενδοφλέβια χορήγηση θειικού μαγνήσιου μπορεί να αποτρέψει εγκεφαλική παράλυση στα πρόωρα νεογνά. Και δίνεται συχνά ως πρώτη βοήθεια για τη δηλητηρίαση από χλωριούχο βάριο.

3.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

3.1 Θραύση

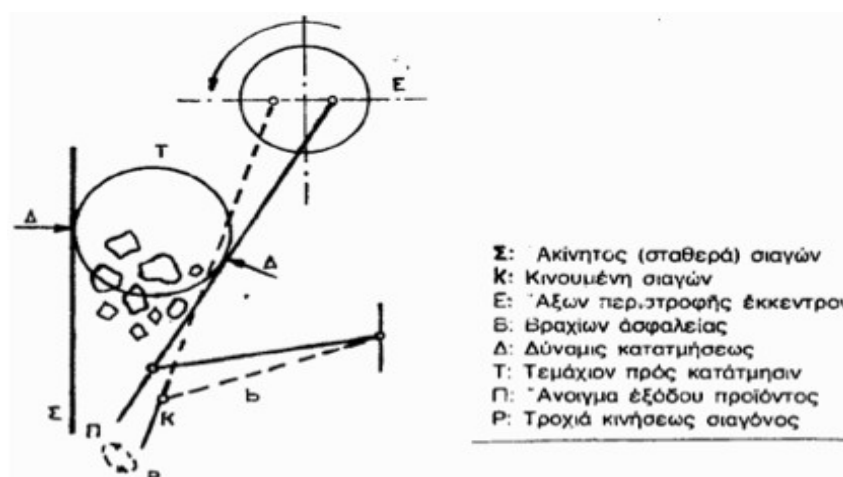
Η θραύση περιλαμβάνει τα στάδια της κατάτμησης από το αρχικό μέγεθος μέχρι περίπου 10mm έως 2mm. Σκοπός της πρωτογενούς θραύσης είναι η ελάττωση του μεγέθους του εξορυσσόμενου υλικού που μπορεί να περιέχει όγκους μέχρι κ ένα μέτρο, ώστε να μπορεί να μεταφερθεί με μεταφορικές ταινίες. Στα επόμενα στάδια η κατάτμηση εξυπηρετεί τις προδιαγραφές χρήσεις του προϊόντος, τις απαιτήσεις της διαδικασίας που ενδεχομένως ακολουθεί και τις ανάγκες αποδέσμευσης του υλικού. Όταν πρόκειται για μετάλλευμα που προορίζεται να υποστεί μια διαδικασία για τον διαχωρισμό του χρήσιμου από το άχρηστο ορυκτό, θα πρέπει το μέγεθος να είναι τέτοιο ώστε να μην συνυπάρχουν το χρήσιμο με τα άχρηστα ορυκτά στον ίδιο κόκκο.

Για να σπάσουμε ένα σώμα πρέπει να καταβάλουμε δυνάμεις που να υπερβαίνουν τις δυνάμεις συνοχής του υλικού αυτού. Οι κυριότερες κατηγορίες δυνάμεων που εξασκούν οι μηχανές κατάτμησης είναι οι ακόλουθες :

- **Θλίψη** : Είναι η συνηθέστερη μορφή δύναμης που χρησιμοποιείται στην κατάτμηση και εφαρμόζεται δια της συμπίεσης των σωμάτων μεταξύ δύο επιφανειών. Η πίεση εξασκείται από την μια επιφάνεια ενώ η άλλη μένει ακίνητη. Οι κυριότεροι τύποι μηχανών κατάτμησης με θλίψη είναι οι σιαγονωτοί σπαστήρες, οι γυροσκοπικοί και οι κωνικοί σπαστήρες.
- **Κρούση** : Είναι η απλούστερη δύναμη κατάτμησης και εξασκείται με τη απότομη πρόσκρουση τεμαχίου επί ταχέως κινούμενης επιφάνειας ή αντιστρόφως, με αποτέλεσμα τον κατακερματισμό του τεμαχίου. Οι κυριότερες μηχανές κατάτμησης με κρούση είναι οι κρουστικοί περιστροφικοί σπαστήρες και εν μέρει οι σφυρόμυλοι, οι ραβδόμυλοι, οι σφαιρόμυλοι και οι μύλοι αυτογενούς λειοτρίβησης.
- **Τριβή** : Είναι η δύναμη κατάτμησης που εφαρμόζεται όταν το υλικό βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων και αντιθέτως κινούμενων επιφανειών που δημιουργούν διατμητικές τάσεις μέσα στο σώμα και ολίσθηση σε εσωτερικές επιφάνειες του σώματος. Ο σφυρόμυλος θεωρείται ως η κυριότερη μηχανή κατάτμησης με τριβή. Άλλες τέτοιες μηχανές είναι οι σφαιρόμυλοι και οι ραβδόμυλοι.

- **Διάτμηση** : είναι κυρίως εφελκυστική δύναμη και έχει περιορισμένη εφαρμογή στην κατάτμηση και εν μέρει παρατηρείται στους σφυρόμυλους και τους οδοντωτούς κυλινδρόμυλους.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες θραύσης του υλικού οι ακόλουθες μηχανές : σιαγονωτός σπαστήρας και για περαιτέρω θραύση περιστρεφόμενοι δίσκοι.



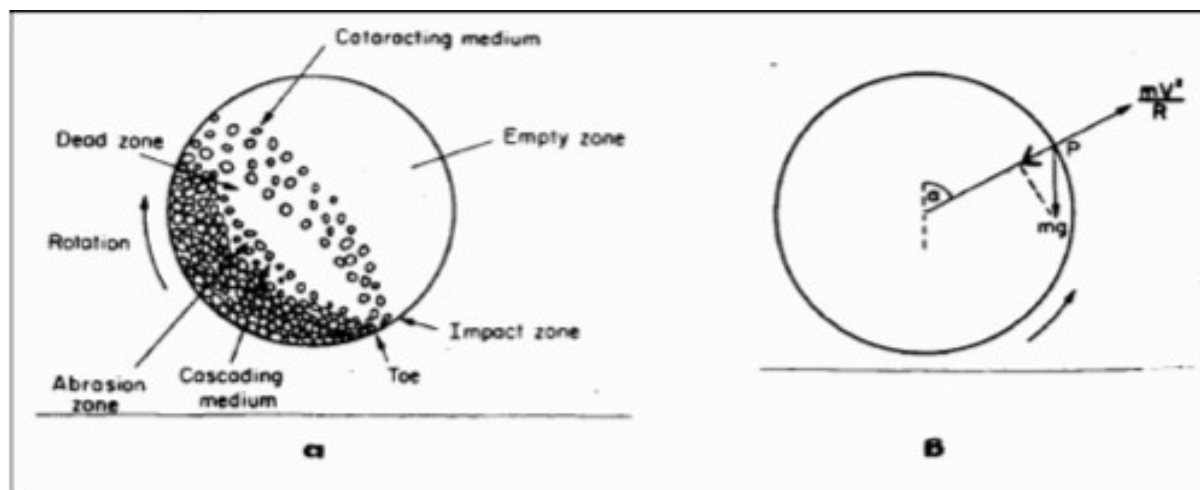
Σχήμα 3.1: Σχηματική διάταξη σιαγονωτού σπαστήρα [10]

3.2 Λειοτρίβηση

Η λειοτρίβηση διενεργείται εντός μηχανών , όπως είναι ο ραβδόμυλος και ο σφαιρόμυλος που στηρίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Λειοτριβούν το μέταλλευμα δια πτώσεως και κυλίσεως των μέσων λειοτρίβησης που περιέχουν. Αποτελούνται απο ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα δύο άκρα και περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του. Μέσα στο κέλυφος υπάρχει ένα μόνιμο φορτίο από μεταλλικές ράβδους ή σφαίρες ή και κροκάλες, που βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της περιστροφής του κελύφους του μύλου.

Κατα την περιστροφή του μύλου οι μεταλλικές ράβδοι ή τα άλλα μέσα λειοτρίβησης είτε ανυψώνονται, μέχρι που πολλές απο αυτές αρχίζουν να κυλίνουν πάνω στις άλλες, είτε ανυψώνονται περισσότερο μέχρι του σημείου που πέφτουν ελεύθερα προς τα κάτω και κατακρημνίζονται ακολουθώντας μια παραβολική τροχιά (σχήμα 3.2.α).

Η πτώση και το κατρακύλισμα των ράβδων ή των σφαιρών λειοτριβεί το μέταλλευμα που συνυπάρχει με αυτές μέσα στο μύλο. Οι κυριότερες δυνάμεις που ασκούνται στους κόκκους του μεταλλεύματος είναι οι δυνάμεις κρούσης, λόγω της ελεύθερης πτώσης των ράβδων και τριβής, λόγω της κύλισης των ράβδων μεταξύ τους.



Σχήμα 3.3: α) Κίνηση φορτίου εντός περιστρεφόμενου μύλου,
β) Δυνάμεις που ασκούνται στα μέσα λειοτρίβησης [10]

Η ανύψωση μιας ράβδου παρασυρόμενης απο την περιστροφική κίνηση του μύλου εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής. Η δύναμη που κρατάει την σφαίρα επί του τυμπάνου είναι η φυγόκεντρος με διεύθυνση που περνάει απο το κέντρο του τυμπάνου και της ράβδου και φορά προς τα έξω (σχημα 3.2.β). Το υψηλότερο σημείο που μπορεί να φτάσει μια ράβδος κατά την περιστροφή του μύλου είναι η κορυφή του κελύφους, όπου η κρίσιμη συχνότητα περιστροφής N_c δίνεται απο την σχέση (3.1):

$$N_c = \frac{42.3}{\sqrt{D}} (rpm) , \quad (3.1)$$

Όπου το D σε m. Για συχνότητες μεγαλύτερες ή ίσες με N_c (γρήγορη περιστροφή) οι ράβδοι δεν πέφτουν και παραμένουν συνεχώς κολλημένοι στο κέλυφος του μύλου, οπότε δεν γίνεται λειοτρίβηση μέσα στο μύλο και το κέλυφος φθείρεται. Συνήθως οι μύλοι περιστρέφονται με συχνότητα 60-80% της κρίσιμης συχνότητας N_c .

Σε μικρές συχνότητες περιστροφής δεν έχουμε ελεύθερη πτώση των ράβδων ή των σφαιρών του μύλου και απλά κυλίνονται η μία πάνω στην άλλη. Η κίνηση αυτή δεν είναι αποδοτική και δημιουργεί πολλά ψιλά. Σε κανονική λειτουργία του μύλου υπάρχει πτώση των μέσω λειοτρίβησης που δημιουργεί κρούσεις και κατάτμηση του μεταλλεύματος.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο ραβδόμυλος, ως μηχανή λειοτρίβησης για την κατάτμηση του λεπτόκοκκου υλικού. Το υλικό τροφοδοσίας των ραβδόμυλων είναι συνήθως -30mm και μπορούν και να δεχτούν και -50mm. Μεταξύ των ράβδων υπάρχουν κόκκοι διαφόρων μεγεθών και η θραύση γίνεται κατά προτίμηση στους μεγαλύτερους. Το αποτέλεσμα είναι να παράγουν ένα ομοιόμορφο υλικό με όσο το δυνατόν λιγότερα ψιλά και λίγα επίσης χονδρά.

3.3 Εκχύλιση

Οι σύγχρονες τεχνολογικές βελτιώσεις στην εκμετάλλευση, τον εμπλουτισμό και τη μεταλλουργία των διάφορων μεταλλευμάτων έχουν καταστήσει εκμεταλλεύσιμες ασήμαντες, παλιότερα, εμφανίσεις μεταλλευμάτων και απορίμματα μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων. Μια από τις σημαντικότερες καινοτομίες των τελευταίων χρόνων είναι η τεχνολογική ανάπτυξη της μεθόδου εκμετάλλευσης κοιτασμάτων με τη χρήση διαλυμάτων εκχύλισης.

Η μέθοδος εκμετάλλευσης κοιτασμάτων με την χρήση διαλυμάτων είναι ένας ευρύτερος όρος που περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές εκχύλισης με τις οποίες πραγματοποιείται απευθείας εξαγωγή του μετάλλου από ένα εξορυγμένο ή μη τμήμα του κοιτάσματος, τροφοδοτώντας ένα κατάλληλο διάλυμα διαμέσου της μάζας του μεταλλεύματος ή βιομηχανικού ορυκτού. Το διάλυμα αυτό στην συνέχεια συλλέγεται και επεξεργάζεται ώστε να ανακτηθούν τα πολύτιμα συστατικά που έχουν περιέλθει σε αυτό.

Η αρχή της μεθόδου της εκχύλισης που εφαρμόζεται σε σωρούς για την ανάκτηση μετάλλων από διάφορα πτωχά μεταλλεύματα είναι γνωστή από τον 16^ο αιώνα. Η τεχνολογική όμως ανάπτυξη της μεθόδου πραγματοποιήθηκε την τελευταία δεκαπενταετία όταν, άρχισε να εφαρμόζεται σε πτωχά μεταλλεύματα πολύτιμων μετάλλων στις ΗΠΑ. Σήμερα συγκαταλέγεται μεταξύ των φθηνότερων και αποδοτικότερων για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, ακόμη και για ιδιαίτερα πτωχά και δυσκατέργαστα μεταλλεύματα, τα οποία σε διαφορετικές συνθήκες θα ήταν αδύνατο να αξιοποιηθούν.

Με τον όρο εκχύλιση εννοείται η διαλυτοποίηση σε υδατικό διάλυμα μιας ενώσεως ή στοιχείου κάποιου μεταλλεύματος και η απόληψή του εκ του διαλύματος σε καθαρότερη και πυκνότερη μορφή. Τα στάδια της εκχύλισης είναι τα εξής :

- εκχύλιση της στερεάς ένωσης στο υδατικό διάλυμα με την βοήθεια ενός διαλύτη.
- διαχωρισμός του διαλύματος από το αδιάλυτο υπόλειμμα
- ανάκτηση του στοιχείου ή ένωσης του από το διάλυμα
- ανακύκλωση του εκχυλιστικού μέσου
- ενίοτε προδιεργασία για την μετατροπή αδιάλυτων ενώσεων σε διαλυτές με φρύξη.

Στην εκχύλιση απαιτείται εκλεκτικότητα στην διάλυση, γρήγορη αντίδραση, μεγάλη συγκέντρωση στο διάλυμα και ελάχιστο κόστος.

3.4 Διήθηση

Διήθηση ονομάζεται η μέθοδος με την οποία απομονώνονται στερεά σωματίδια που περιέχονται σε ένα υγρό μίγμα

Με τη μέθοδο αυτή το μείγμα διοχετεύεται από ένα φίλτρο (διηθητήρα). Το φίλτρο είναι υλικό που φέρει πολύ μικρές οπές. Έτσι το υγρό μείγμα περνάει από τις οπές αυτές οι οποίες όμως κατακρατούν τα στερεά σωματίδια.

- Το απομονωμένο πλέον υγρό που έχει διέλθει από αυτό το φίλτρο ονομάζεται διήθημα.
- Το στερεό κατάλοιπο που έχει συγκρατήσει το φίλτρο ονομάζεται ίζημα.

3.5 Χημική ανάλυση δείγματος

Η χημική ανάλυση του δείγματος παρέχει τη δυνατότητα της αναγνώρισης των οξειδίων που παρέχονται μέσα σε αυτό. Οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

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

- Λήψη αντιπροσωπευτικού δείγματος από το υλικό προς ανάλυση
- Λειοτρίβηση δείγματος σε μέγεθος -0.075mm στη συσκευή του πλανητικού μύλου
- Ψήσιμο δείγματος στους 950°C
- Λήψη δείγματος 5g δείγματος
- Προσθήκη 0.5g Wax
- Ανακατέβουμε το μίγμα και φτιάχνουμε ταμπλέτες

3.6 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση γωνιών και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων X που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης.

Το δείγμα τοποθετείται σε ένα μεταλλικό ή πλαστικό πλακίδιο με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Το πλακίδιο αυτό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του γωνιομέτρου του περιθλασιμέτρου, ο οποίος βρίσκεται στο κέντρο ενός κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων X.

Ταυτόχρονα περιστρέφεται ο απαριθμητής με σταθερή γωνιακή ταχύτητα και το επίπεδο του δείγματος με τη μισή τιμή της γωνιάκης ταχύτητας του απαριθμητή. Η ταυτόχρονη μετατόπιση του απαριθμητή και η περιστροφή του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα ο πρώτος να σχηματίζει την ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με το σημείο εξόδου των ακτίνων X της λυχνίας.

Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η καταγραφή της ακτινοβολίας που περιθλάται στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος που βρίσκονται σε τέτοια γωνία ως προς την κατεύθυνση της δέσμης των ακτίνων X, που προέρχονται από τη λυχνία.

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων X διέπεται από το νόμο του Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Όπου,

n: τάξη ανάκλασης

λ: μήκος κύματος

θ: γωνία πρόσπτωσης

d: πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου.

Στην περιθλασιμετρία ακτίνων X, το ζητούμενο μέγεθος είναι το d, γνωστό μέγεθος το λ και το μετρούμενο μέγεθος το 2θ.

4.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΑΡΧΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

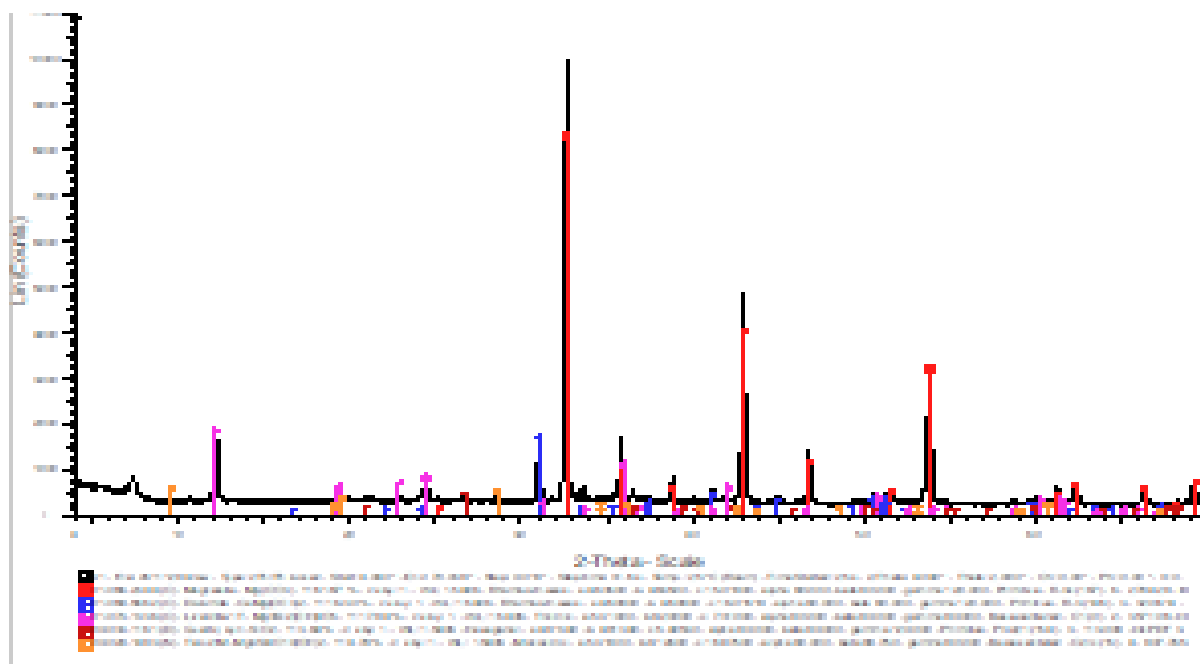
4.1 Προέλευση

Τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία προέρχονται από τα κοιτάσματα μεταλλεύματος μαγνησίτη του νομού Ευβοίας και συγκεκριμένα από το εργοτάξιο του Γερορέματος, από τα κοιτάσματα μεταλλεύματος μαγνησίτη της περιοχής Zarghat της Αραβίας και από κοιτάσματα μεταλλεύματος σερπεντίνη της περιοχής Κακάβου της Ευβοίας.

4.2 Ορυκτολογική ανάλυση αρχικών δειγμάτων

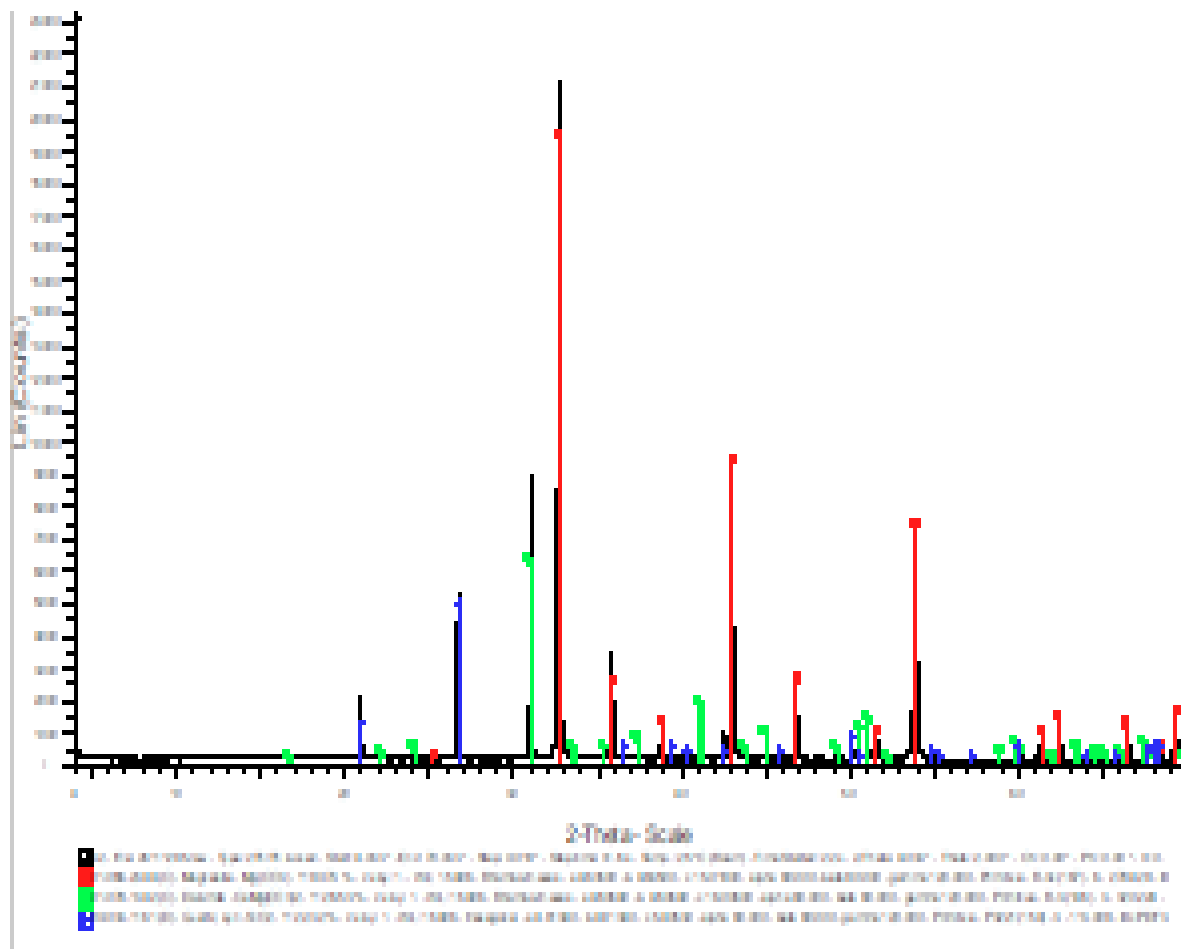
Η ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων έγινε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων Χ(XRD:X-Ray-Diffraction Analysis).

- Σύμφωνα με την εικόνα 4.1(φαίνεται αναλυτικότερα πίσω στο παράρτημα) η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι το μετάλλευμα μαγνησίτη από την περιοχή του Γερορέματος περιέχει Μαγνησίτη, Σερπεντίνη, Δολομίτη, λίγο Χαλαζία και λίγο Τάλκη.



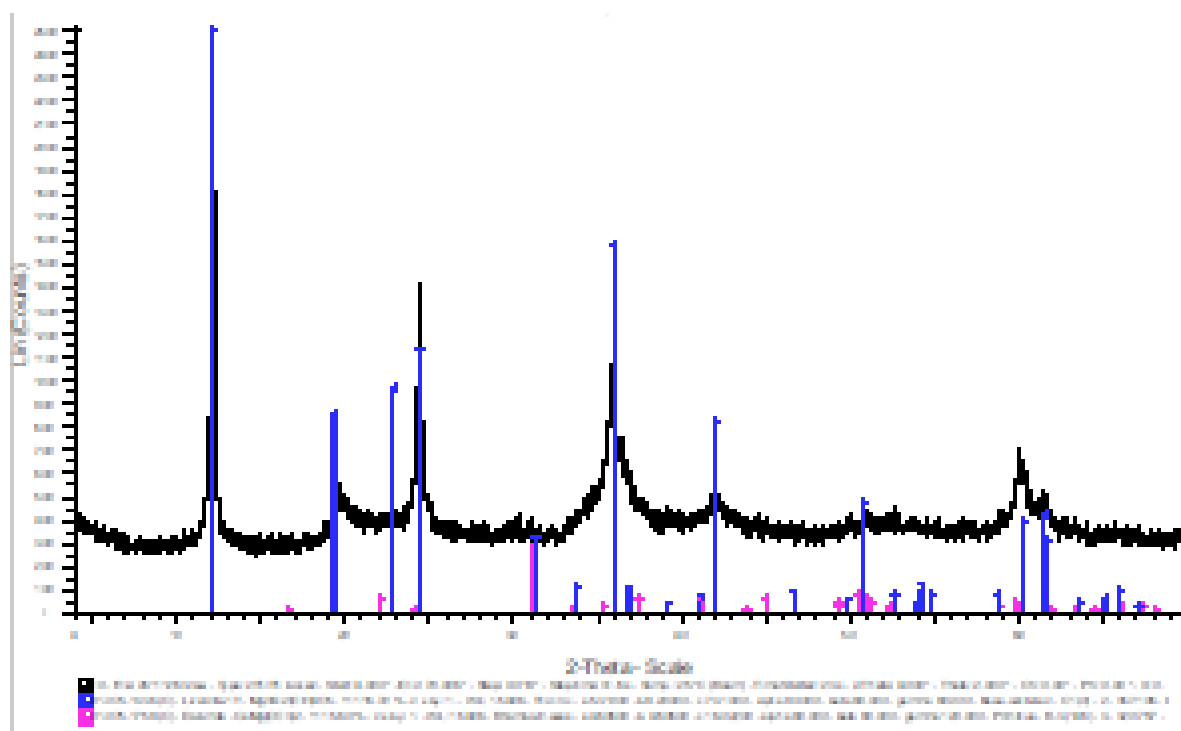
Εικόνα 4.1 XRD αρχικού υλικού μαγνησίτη Γερορέματος

- Σύμφωνα με την εικόνα 4.2(φαίνεται αναλυτικότερα πίσω στο παράρτημα) το μετάλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Zarghat περιέχει Μαγνησίτη, Δολομίτη και Χαλαζία.



Εικόνα 4.2 XRD αρχικού ματαλλεύματος μαγνησίτη Zarghat

- Σύμφωνα με την εικόνα 4.3(φαίνεται αναλυτικότερα πίσω στο παράρτημα) το μετάλλευμα σερπεντίνη από την περιοχή Κακάβου της Ευβοίας περιέχει Σερπεντίνη και λίγο Δολομίτη.



Εικόνα 4.3 XRD Αρχικού υλικού Σερπεντίνη

Συνοψίζοντας τα παραπάνω καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

Πίνακας 4.4 Πίνακας ορυκτολογικών φάσεων αρχικών μεταλλευμάτων

	Μαγνησίτης Γερορέματος	Μαγνησίτης Zarghat	Σερπεντίνης
Μαγνησίτη	x	x	
Σερπεντίνη	x		x
Δολομίτη	x	x	x (λίγο)
Χαλαζία	x	x	
Τάλκη	x (λίγο)		

Βλέπουμε ότι το μέταλλευμα μαγνησίτη Γερορέματος περιέχει μαγνησίτη, σερπεντίνη, δολομίτη, χαλαζία και τάλκη. Το μέταλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Zarghat περιέχει μαγνησίτη, δολομίτη και χαλαζία. Τέλος, το μέταλλευμα του σερπεντίνη περιέχει σερπεντίνη και λίγο δολομίτη.

4.3 Χημική ανάλυση αρχικών δειγμάτων

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι χημικές αναλύσεις των αρχικών μας δειγμάτων. Το XRF προσδιορίζει τα βαριά μέταλλα, τα ελαφριά όπως ο άνθρακας και το νερό φεύγουν με την απώλεια πύρωσης. Άρα υπολογίσαμε την απώλεια πύρωσης των αρχικών μας δειγμάτων και κάναμε αναγωγή των μετρήσεων έτσι ώστε οι αναλύσεις να αντιστοιχούν στο ολικό δείγμα.

Πίνακας 4.5 Χημικές αναλύσεις αρχικών υλικών

	Υλικό Γερορέματος	Υλικό Zarghat	Υλικό Σερπεντίνης
MgO	35.03%	37.94%	35.86%
Al ₂ O ₃	0.15%	-	1.44%
SiO ₂	14.4%	10.82%	39.42%
SO ₃	0.23%	0.36%	1.76%
CaO	5.36%	4.25%	0.73%
Cr	0.08%	0.01%	-
MnO	0.05%	0.01%	0.13%
Fe ₂ O ₃	3.20%	0.10%	7.94%
Ni	0.06%	0.005%	-
Cu	0.005%	0.005%	-
ZnO	-	0.005%	-
SrO	0.005%	0.005%	-
PbO	0.001%	0.01%	-
Cl	-	0.03%	-
Απώλεια πύρωσης	41.4%	46.42%	12.72%
Sum	100%	100%	100%

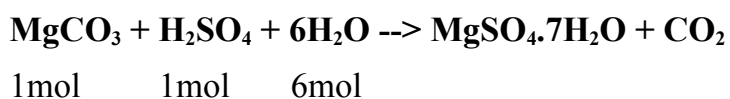
5.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Η διαδικασία που ακολουθήσαμε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι η ακόλουθη :

Σε μία μπουκάλα ή σε ένα αναδευόμενο αντιδραστήρα βάζουμε κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου, το μέταλλευμα μας που στην περίπτωση μας είναι ανθρακικό μαγνήσιο ή σερπεντίνης και τις κατάλληλες ποσότητες πυκνού θεικού οξέος H_2SO_4 και νερού H_2O . Εκτελούμε εκχύλιση χαμηλών στροφών και όταν το πείραμα τελειώσει κοσκινίζουμε το μίγμα για να κρατήσουμε τους κρυστάλλους που παρήγαμε και το υλικό που πέρασε από το κόσκινο το διηθίζουμε για να ανακτήσουμε το κεκορεσμένο διάλυμα και να το χρησιμοποιήσουμε στα επόμενα πειράματα και για να διαχωρίσουμε το απόριμμα.

Το διάλυμα θεικού οξέος και νερού μπορεί να παραχθεί με δύο τρόπους. Ο ένας τρόπος είναι να βάλουμε ξεχωριστά τις ποσότητες H_2SO_4 και H_2O στο πείραμα που εκτελούμε και ο δεύτερος τρόπος είναι να βάλουμε στο πείραμα την κατάλληλη ποσότητα από ένα έτοιμο διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$

Η παραγωγή κρυστάλλων θεικού μαγνησίου στηρίζεται στην ακόλουθη αντίδραση:



Από την παραπάνω αντίδραση θα υπολογίσουμε τις ποσότητες H_2SO_4 και H_2O που χρειάζονται στην περίπτωση που τα βάζουμε ξεχωριστά ως εξής:

Για 200g μέταλλευμα με 50% MgCO_3

100g MgCO_3

x H_2SO_4

ψ H_2O

Τα x,ψ τα υπολογίζω από τα μοριακά βάρη της αντίδρασης.

Ατομικά βάρη:

Mg: 24

C: 12

O: 16

H: 1

S: 32

Μοριακά βάρη:

MgO₃ : 24+12+3*16=**84**

H₂O : 2*1 + 16=**18**

H₂SO₄ : 2+32+4*16=**98**

MgSO₄ : 24+32+4*16=**120**

Για την παραγωγή του διαλύματος θεικού οξέος

1mol	6mol	1mol
84	6*18=108	98
100	ψ	x

Οπότε x: 98*(100/84)=117gr **H₂SO₄**

ψ: 108*(100/84)=127gr **H₂O**

Για την μπουκάλα με το έτοιμο κεκορεσμένο διάλυμα:

H₂O: 2 mL*1g/cm³ = 2g

H₂SO₄ : 1*1.85g/cm³=1.85g

MgCO₃ (H₂SO + 6H₂O)

84 98 108 = 290

Άρα σε 84g MgCO_3 βάλαμε 206g $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$

Στην συνέχεια υπολογίζω την πυκνότητα του κεκορεσμένου διαλύματος και των αποπλυμάτων. Τα αποπλύματα μαζεύονται στο τέλος κάθε πειράματος με την μέθοδο της διήθησης και χρησιμοποιούνται αντί για νερό για την πιο γρήγορη παραγωγή κεκορεσμένου διαλύματος για τα επόμενα πειράματα.

Πυκνότητα κεκορεσμένου διαλύματος

- Βάρος ογκομετρικής φιάλης : 55.2g
- Βάρος ογκομετρικής φιάλης με νερό : 160g
- **Καθαρό βάρος : $160-55.2=104.8 \text{ g}$**
- Βάρος ογκομετρικής φιάλης με κεκορεσμένο : 186.3 g
- **Καθαρό βάρος : $186.3-55.2=131.1\text{g}$**

Άρα η πυκνότητα κεκορεσμένου διαλύματος είναι $131.1/104.8=1.251 \text{ cm}^3/\text{g}$

- Βάρος ογκομετρικής φιάλης με αποπλύματα : 178.9gr
- **Καθαρό βάρος : $178.9-55.2=123.7\text{g}$**

Άρα η πυκνότητα των αποπλυμάτων είναι $123.7/104.8=1.180 \text{ cm}^3/\text{g}$

Πρώτη σειρά πειραμάτων

Στα πρώτα μας πειράματα χρησιμοποιήσαμε μπουκάλια, οπότε, αρχικά υπολογίζω το βάρος άρα και τον ωφέλιμο όγκο της μπουκάλιας $V_{\text{ωφέλιμο}}=V/2$

- Βάρος άδειας μπουκάλιας: 1600g
- Βάρος μπουκάλιας με νερό : 2800g

Άρα ωφέλιμος όγκος: 1200g και $V/2=600 \text{ g}$ διάλυμα θειικό μαγνήσιο

1^ο Πείραμα με μπουκάλα

Αρχικά βάλαμε στην μπουκάλα 500ml κεκορεσμένο διάλυμα θειικού μαγνησίου και 306.5g διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$ και μετρήσαμε το pH με ηλεκτρονικό πεχάμετρο και βρήκαμε $\text{pH}=0.17$. Στη συνέχεια βάλαμε 250g μετάλλευμα MgCO_3 -212 μm και μετρήσαμε πάλι το $\text{pH}=0.27$. Τοποθετήσαμε την μπουκάλα σε συνεχή κίνηση χαμηλών στροφών και μετρήσαμε το pH σε διάφορα χρονικά διαστήματα:



Εικόνα 5.1 Πειραματική διάταξη με μπουκάλα

Πίνακας 5.2 Μετρήσεις pH σε διάφορες χρονικά διαστήματα

Χρόνος(hours)	pH
0.5	0.04
1	0.61
2	0.48
3	0.83
4	1.01
24	2.85

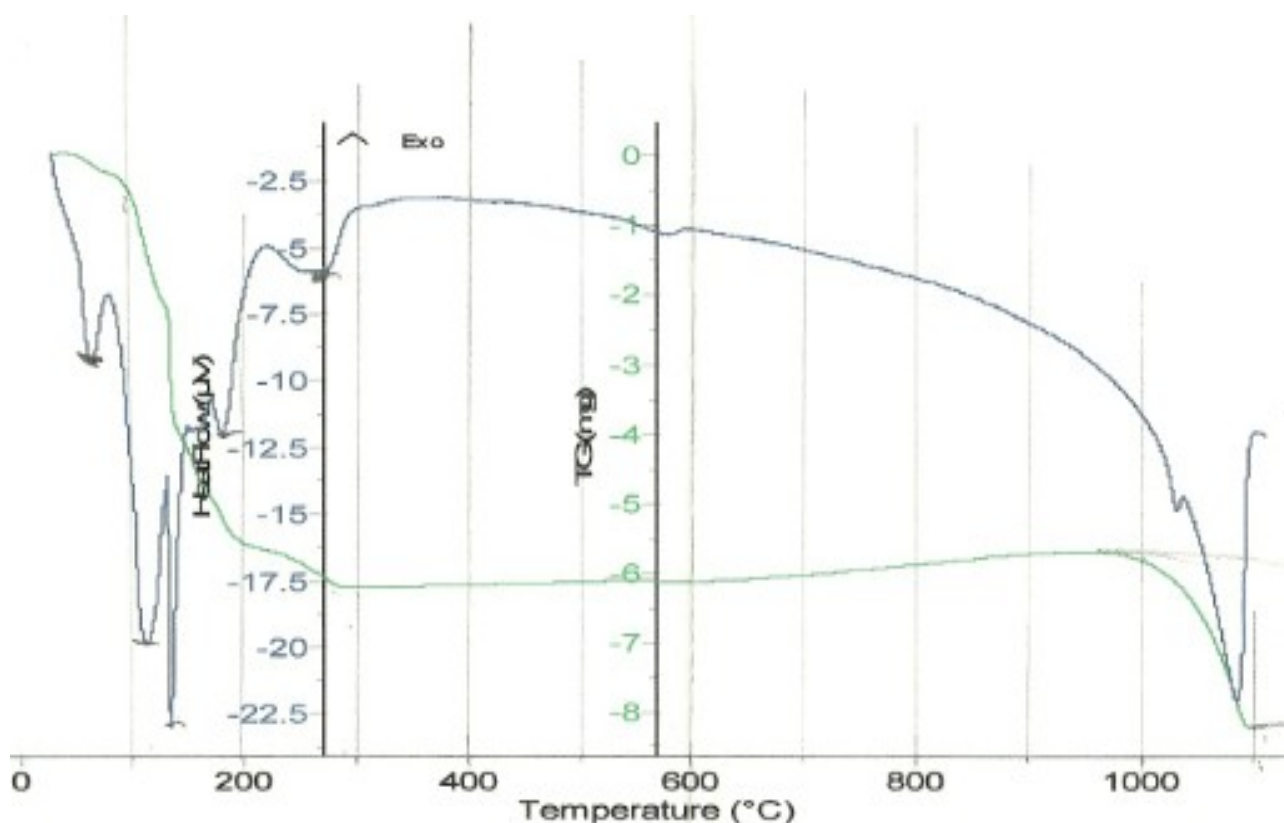
Αυτό που θέλουμε να δούμε απο τα πειράματα που θα πραγματοποιήσουμε είναι ο χρόνος αντίδρασης, δηλαδή πότε το pH της αντίδρασης σταθεροποιείται και τον ρυθμό κρυστάλλωσης και αν μπορούμε με κάποιον τρόπο να τον επιταχύνουμε.

Πραγματοποιήσαμε κάποια πειράματα με μπουκάλια με τις εξής ποσότητες:

- 500mL κεκορεσμένο διάλυμα θειικού μαγνησίου MgSO_4
- 250g μετάλλευμα MgCO_3
- 306.5g διάλυμα θειικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$

Σχηματίστηκαν κρύσταλλοι θειικού μαγνησίου αλλά δεν μπορούσαμε να μελετήσουμε αναλυτικά τις μεταβολές του pH γιατί έπρεπε να σταματάμε την μπουκάλια τα χρονικά διαστήματα που θέλαμε να μετρήσουμε το pH με αποτέλεσμα να σταματάμε τον ρυθμό κρυστάλλωσης. Επομένως, τα επόμενα πειράματα τα πραγματοποιήσαμε σε κυψέλη επίπλευσης όπου μπορούσαμε να μετράμε το pH σε οποιοδήποτε χρονικό διάστημα χωρίς να σταματά την κίνηση οπότε και την διαδικασία κρυστάλλωσης.

Στους κρυστάλλους που σχηματίστηκαν κάναμε διαφορική θερμοκρασιακή ανάλυση (DTA) όπως βλέπουμε στην εικόνα 5.3. Από τη μια καμπύλη της οποίας οι κορυφές αντιστοιχούν σε νερά που χάνονται προέκυψε ότι οι κρύσταλλοι θειικού μαγνησίου που παρήγαμε $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ χάνουν τα $7\text{H}_2\text{O}$ μέχρι τους 300°C ενώ δεν χάνουν άλλα στοιχεία μέχρι τους 950°C που τους ψήνουμε για χημική ανάλυση. Από τη δεύτερη καμπύλη που δείχνει την απώλεια βάρους προκύπτει ότι χάνεται σχεδόν το μισό βάρος μέχρι τους 300°C που χάνουμε τα 7 νερά. Επειδή χάνουμε τα $7\text{H}_2\text{O}$ υπολογίζουμε την απώλεια πύρωσης κάθε δείγματος και κάνουμε αναγωγή των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων.



Εικόνα 5.3 Διαφορική Θερμοκρασιακή Ανάλυση κρυστάλλων θεικού μαγνησίου

Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Αρχικά πραγματοποιήσαμε κάποια δοκιμαστικά πειράματα για να προσδιορίσουμε κάποιους παράγοντες όπως θα δούμε αναλυτικά παρακάτω.

1^ο Δοκιμαστικό πείραμα

Σε δοχείο 2000ml βάλουμε 500mL κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου, 250g μετάλλευμα MgCO_3 -212 μm , 160.7mL H_2O και θα βάλουμε ξεχωριστά 81.7mL H_2SO_4 . Μετά το τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε το υλικό μας σε κόσκινο 212 μm για να κρατήσουμε τους κρυστάλλους θεικού μαγνησίου που παρήγαμε και το -212 μm το διηθήσαμε για να ανακτήσουμε το κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου και να διαχωρίσουμε το απόρριμμα.



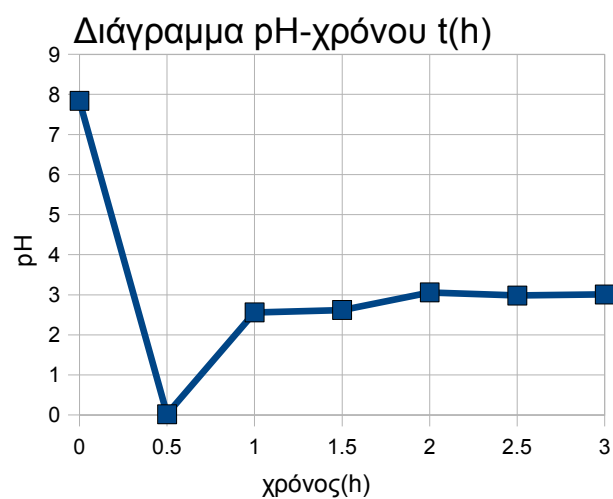
Εικόνα 5.4 Αναδευόμενος αντιδραστήρας

Πίνακας 5.5 Μετρήσεις θερμοκρασίας και pH σε διάφορα χρονικά διαστήματα

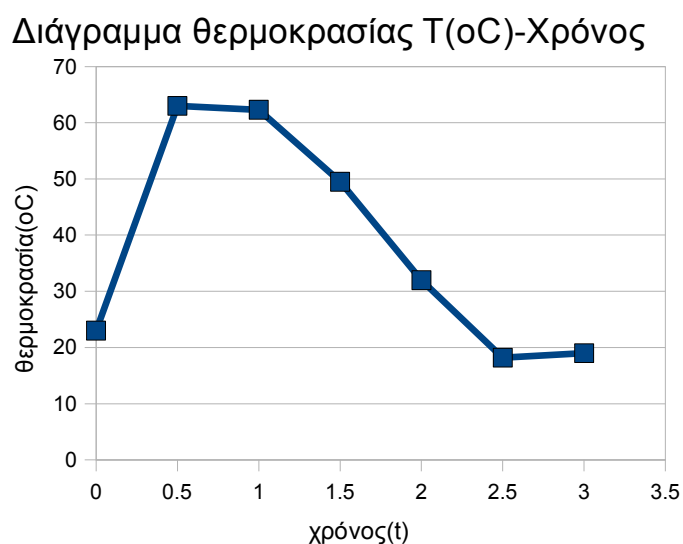
Χρόνος(λεπτά)	Υλικά/Παρατηρήσεις	Θερμοκρασία °C	pH
0	Κεκορεσμένο, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23	7.84
5	Αρχή προσθήκη οξέος H_2SO_4		
20	Τέλος προσθήκη οξέος	63	0.02
40		67.7 Μέγιστη	1.98
55		62.3	2.56
90		49.5	2.62
105	Τέλος αφρίσματος	45.1	2.68
135	Βάλαμε κρύο νερό και παγάκια σε εξωτερική	32	3.06

	κυψέλη		
140		26.8	3.02
165		18.2	2.98
195		19	3.01

Ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνος και θερμοκρασία-χρόνος:



Σχήμα 5.6 Διάγραμμα pH συναρτήσει του χρόνου 1^{ου}δοκιμαστικού πειράματος



Σχήμα 5.7 Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου 1^{ου}δοκιμαστικού πειράματος

Παρατηρήσεις:

Η αντίδραση μετά από 2 ώρες περίπου σταμάτησε να αφρίζει και πιστεύαμε ότι είχε ολοκληρωθεί. Στη συνέχεια βάλαμε σε μια εξωτερική κυψέλη κρύο νερό και παγάκια για να ρίξουμε τη θερμοκρασία της αντίδρασης και να ξεκινήσει πιο γρήγορα η διαδικασία της κρυστάλλωσης. Το αποτέλεσμα του πειράματος ήταν η παραγωγή μικρών και άρα μη ικανοποιητικών κρυστάλλων.

Το pH βλέπουμε στο σχήμα 5.6 ότι μειώνεται απότομα με την προσθήκη οξέος ενώ στην συνέχεια αυξάνεται.

Η θερμοκρασία φτάνει μέχρι 67.7°C μετά την προσθήκη οξέος σύμφωνα με τον πίνακα 5.5 ενώ στη συνέχεια πέφτει σε θερμοκρασία δωματίου.

2^ο Δοκιμαστικό πείραμα

Επαναλάβαμε το παραπάνω πείραμα με διαφορά ότι βάλαμε κρύο νερό και παγάκια σε εξωτερική κυψέλη για να ρίξουμε τη θερμοκρασία μόλις η αντίδραση έφτασε τη μέγιστη θερμοκρασία και όχι όταν σταμάτησε να αφρίζει και βάλαμε κρυστάλλους θειικού μαγνησίου όταν η αντίδραση σταμάτησε (τέλος αφρίσματος), για πρότυπο πυρήνα και επιτάχυνση της κρυστάλλωσης. Τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος ήταν καλύτερα και οι κρύσταλλοι ήταν μεγαλύτεροι αλλά και πάλι όχι σε ικανοποιητικό βαθμό. Αξίζει να σημειώσουμε όμως ότι η διαδικασία της κρυστάλλωσης ξεκίνησε νωρίτερα με την προσθήκη πυρήνων κρυστάλλωσης $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

3^ο Δοκιμαστικό πείραμα

Τέλος, ξανακάναμε το παραπάνω πείραμα με διαφορά ότι αφού η αντίδραση έφτασε στη μέγιστη θερμοκρασία και το pH ανεβαίνει, περιμέναμε να ολοκληρωθεί η αντίδραση (να σταματήσει να αφρίζει) και το κοσκινίσαμε στα $106\mu\text{m}$ και στη συνέχεια το υλικό που πέρασε το αφήσαμε σε ηρεμία. Το αποτέλεσμα ήταν η μη δημιουργία κρυστάλλων.

Συμπεράσματα:

Τα συμπεράσματα των παραπάνω πειραμάτων είναι ότι για τη δημιουργία κρυστάλλων θειικού μαγνησίου χρειάζεται συνεχής κίνηση του μίγματος, κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$ και όχι ξεχωριστά ποσότητες H_2O και H_2SO_4 γιατί προκαλεί μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας και τέλος η απότομη πτώση της θερμοκρασίας με την βοήθεια κρύου νερού και παγάκια δε βοηθάει στη κρυστάλλωση. Η προσθήκη πυρήνων κρυστάλλωσης επιτάχυνε τη διαδικασία κρυστάλλωσης.

Τρίτη σειρά πειραμάτων

Τα επόμενα πειράματα τα πραγματοποιήσαμε σε δοχείο που τοποθετήσαμε αναδευτήρα και τον ρυθμίσαμε σε χαμηλές στροφές. Λειτουργούμε το υλικό μας σε $-106\mu\text{m}$ με τη βοήθεια του ραβδόμυλου. Έχοντας υπόψη τα παραπάνω συμπεράσματα θα πραγματοποιήσουμε πείραμα που θα μελετήσουμε αναλυτικά τις μεταβολές του pH της αντίδρασης μέχρις ότου σταθεροποιηθεί, δηλαδή σταματήσει η αντίδραση και στη συνέχεια θα πραγματοποιήσουμε πειράματα μικρότερης διάρκειας για να μελετήσουμε τον ρυθμό κρυστάλλωσης. Στο τέλος κάθε πειράματος κοσκινίζαμε το υλικό μας στα $106\mu\text{m}$ για να κρατήσουμε τους κρυστάλλους θειικού μαγνησίου που παρήγαμε και διηθούσαμε το υλικό που περνούσε από το κόσκινο για να ανακτήσουμε το κεκορεσμένο υγρό και να διαχωρίσουμε το απόρριμμα.



Εικόνα 5.8 Πειραματική διάταξη με αναδευόμενο αντιδραστήρα

Πρώτο πείραμα 36 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO_3 -106 μm : 250 gr

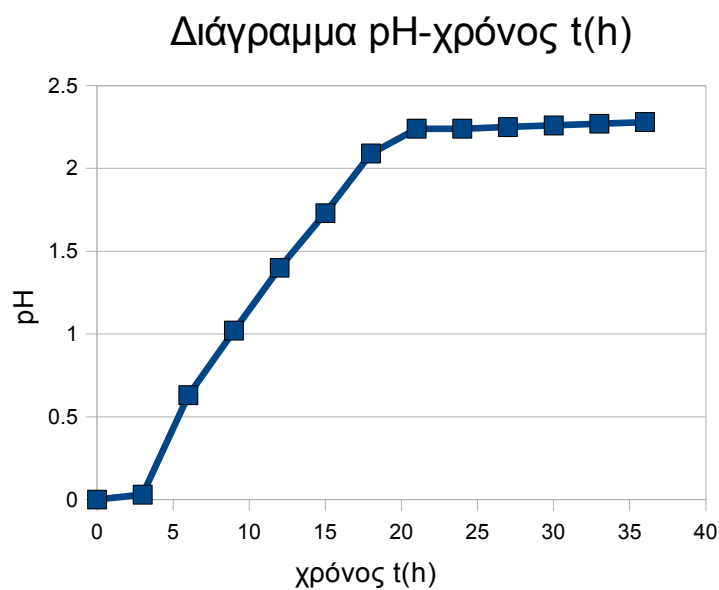
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 ml

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 ml

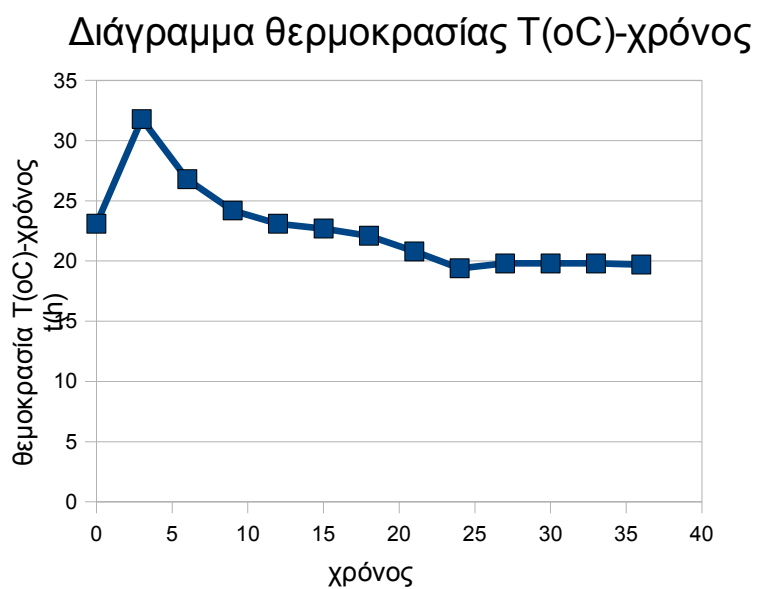
Πίνακας 5.9 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας του πειράματος 36 ωρών

Χρόνος (ώρες)	pH	°C
00:00	0	23.1
01:00	0	26.1
02:00	0	28.8
03:00	0.03	31.8 Μέγιστη θερμοκρασία
04:00	0.26	29.7
05:00	0.49	27.9
06:00	0.63	26.8
07:00	0.78	25.9
08:00	0.95	25.1
09:00	1.02	24.2
10:00	1.4	23.1
25:00	2.24	19.4
26:00	2.25	19.5
27:00	2.25	19.8
28:00	2.26	19.8
29:00	2.26	19.8
30:00	2.26	20.1
31:00	2.27	20.1
32:00	2.27	19.9
33:00	2.27	19.8
34:00	2.27	19.8
35:00	2.28	19.7
36:00	2.28	19.7

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας(T)-χρόνου:



Σχήμα 5.10 Διάγραμμα μεταβολής του pH συναρτήσει του χρόνου πείραμα 36 ωρών



Σχήμα 5.11 Διάγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πείραμα 36ωρών

Παρατηρήσεις:

Βλέπουμε ότι με την προσθήκη διαλύματος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$ η μέγιστη θερμοκρασία είναι 31.8°C πολύ πιο χαμηλή από το δοκιμαστικό πείραμα που βάλαμε ξεχωριστά τις ποσότητες του θεικού οξέος και νερού όπου η μέγιστη θερμοκρασία ήταν 67.7°C . Επίσης παρατηρούμε ότι το pH αρχίζει να σταθεροποιείται μετά από 20ώρες σχήμα 5.10.

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο $106\mu\text{m}$ και μετρήσαμε το βάρος των κρυστάλλων θεικού μαγνησίου (προϊόν). Στη συνέχεια διηθήσαμε το υλικό του πολφού που πέρασε από το κόσκινο, κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα και ζυγίσαμε αφού στέγνωσε το απόρριμμα.

Προϊόν --> 440.3 g

Απόρριμμα --> 98g



Εικόνα 5.12 Φωτογραφία κρυστάλλων πειράματος 36 ωρών

Δεύτερο πείραμα 24 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO_3 -106 μm : 250 g

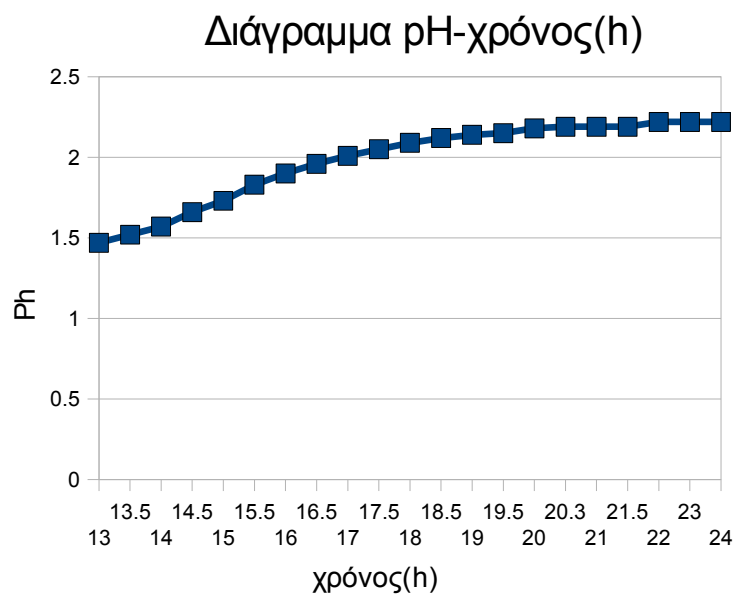
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

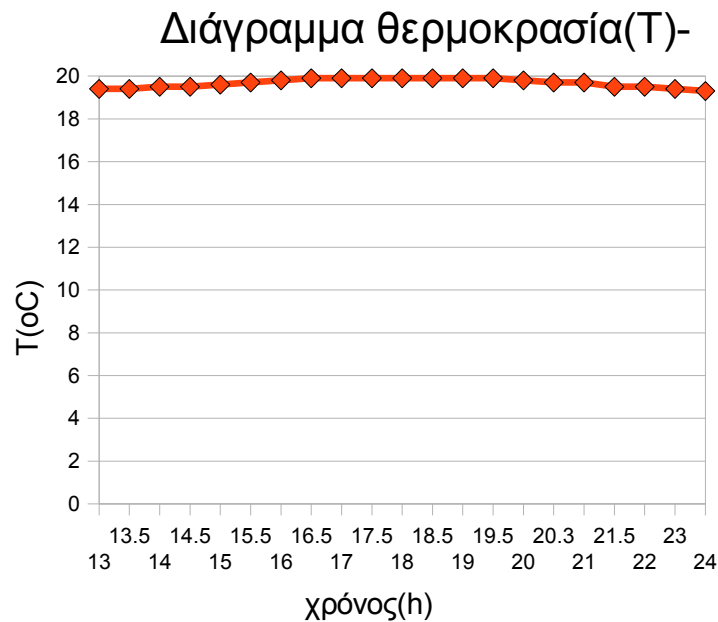
Πίνακας 5.13 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 24 ωρών

Χρόνος(ώρες)	pH	°C
00:00	0	20.5
13:00	1.47	19.4
13:30	1.52	19.4
14:00	1.57	19.5
14:30	1.66	19.5
15:00	1.73	19.6
15:30	1.83	19.7
16:00	1.9	19.8
16:30	1.96	19.9
17:00	2.01	19.9
17:30	2.05	19.9
18:00	2.09	19.9
18:30	2.12	19.9
19:00	2.14	19.9
19:30	2.15	19.9
20:00	2.18	19.8 Αρχίζει να σταθεροποιείται
20:30	2.19	19.7
21:00	2.19	19.7
21:30	2.19	19.5
22:00	2.22	19.5
23:00	2.22	19.4
24:00	2.22	19.3

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας(T)-χρόνου:



Σχήμα 5.14 Μεταβολή pH συναρτήσει του χρόνου πείραμα 24 ωρών



Σχήμα 5.15 Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πείραμα 24 ωρών

Παρατηρήσεις:

Επειδή ήταν αδύνατη η παρακολούθηση του πειράματος, η μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH για 24 ώρες και γνωρίζοντας από τα προηγούμενα πειράματα τη συμπεριφορά του pH και της θερμοκρασίας τις πρώτες 12 ώρες, ξεκινήσαμε το πείραμα το απόγευμα έτσι ώστε να αρχίσουμε να μετράμε το pH και τη θερμοκρασία μετά από τις πρώτες 12 ώρες, ώστε να έχουμε μία εικόνα της συμπεριφοράς του pH και της θερμοκρασίας 24 ώρες.

Βλέπουμε ότι το pH αρχίζει να σταθεροποιείται σε 20 ώρες και σε αυτό το πείραμα (σχήμα 5.14) ενώ η θερμοκρασία δεν έχει σημαντικές μεταβολές (σχήμα 5.15)

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 106μm και ζυγίσαμε το προϊόν δηλαδή τους θεικούς κρυστάλλους που παρήγαμε. Στη συνέχεια διηθήσαμε το υλικό του πολφού που πέρασε από το κόσκινο, κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα και ζυγίσαμε το απόρριμμα αφού στέγνωσε.

Βλέπουμε ότι οι κρύσταλλοι στις 24 ώρες δεν έχουν μεγάλη διαφορά στο μέγεθος με τους κρυστάλλους από το πείραμα 36 ωρών.

Προϊόν --> 398.4 g

Απόρριμμα --> 110.7 g



Εικόνα 5.16 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 24 ωρών

Τρίτο πείραμα 12 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO_3 -106 μm : 250 g

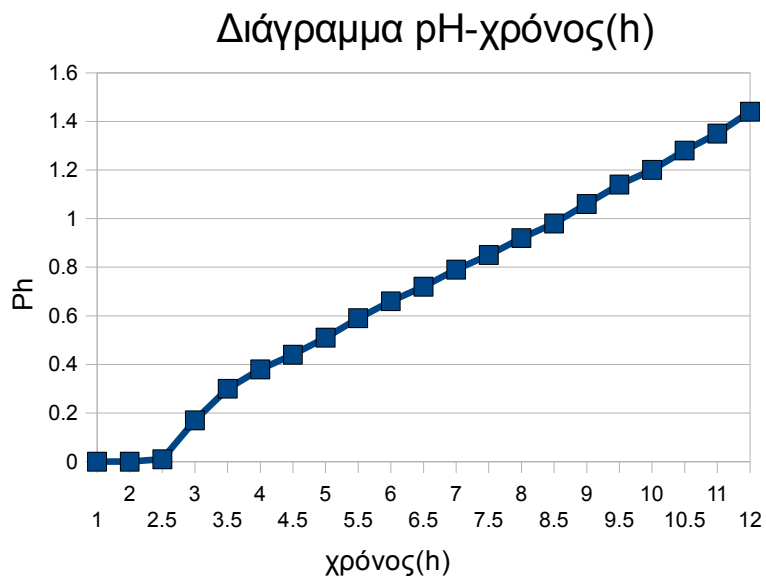
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

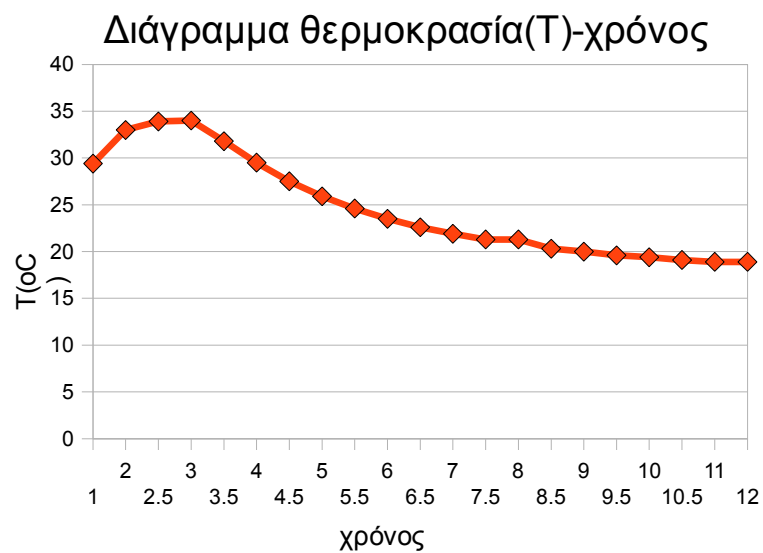
Πίνακας 5.17 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 12 ωρών

Χρόνος(ώρες)	pH	°C
00:00	0	21.5
01:00	0	29.4
02:00	0	33
02:30	0.01	33.9
03:00	0.17	34 Μέγιστη θερμοκρασία
03:30	0.3	31.8
04:00	0.38	29.5
04:30	0.44	27.5
05:00	0.51	25.9
05:30	0.59	24.6
06:00	0.66	23.5
06:30	0.72	22.6
07:00	0.79	21.9
07:30	0.85	21.3
08:00	0.92	21.3
08:30	0.98	20.3
09:00	1.06	20
09:30	1.14	19.6
10:00	1.2	19.4
10:30	1.28	19.1
11:00	1.35	18.9
12:00	1.44	18.9

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας(T)-χρόνου:



Σχήμα 5.18 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου του πειράματος 12 ωρών.



Σχήμα 5.19 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 12 ωρών.

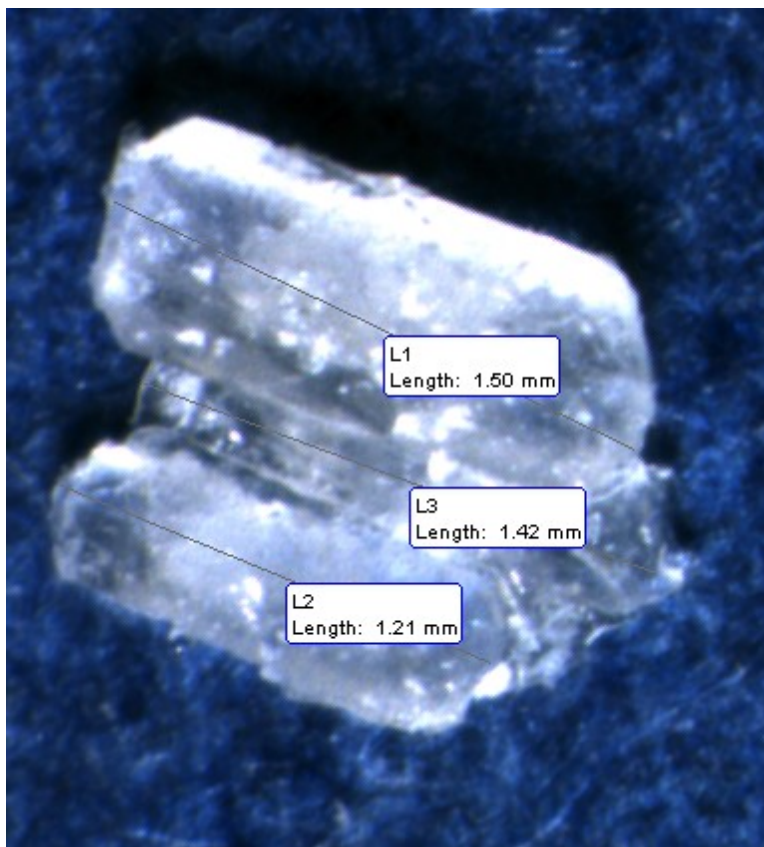
Παρατηρήσεις:

Βλέπουμε από τον πίνακα 5.17 ότι η μέγιστη θερμοκρασία είναι 34°C ενώ το pH δεν σταθεροποιείται.

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 106μm και ζυγίσαμε το προϊόν δηλαδή τους θεικούς κρυστάλλους που παρήγαμε και το υλικό που πέρασε από το κόσκινο το διηθήσαμε. Κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα και ζυγίσαμε το απόρριμμα αφού στέγνωσε. Βλέπουμε ότι οι κρύσταλλοι στις 12 ώρες έχουν σχηματιστεί.

Προϊόν --> 350.2 g

Απόρριμμα --> 130.1 g



Εικόνα 5.20 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 12 ωρών.

Τέταρτο πείραμα 9 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO_3 -106 μm : 250 g

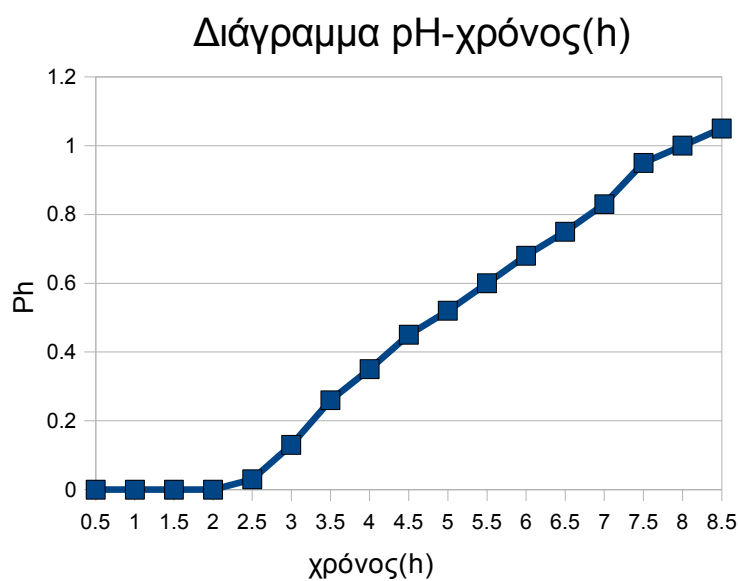
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

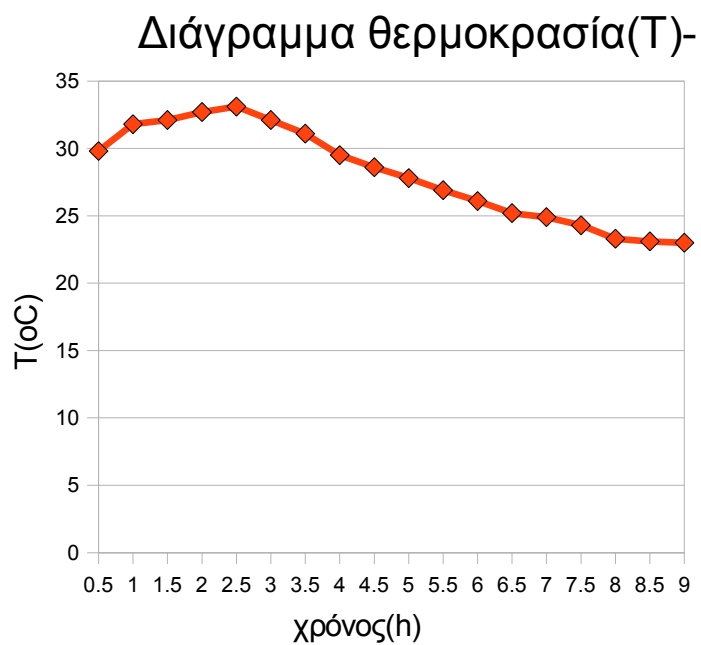
Πίνακας 5.21 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 9 ωρών.

Χρόνος(ώρες)	pH	°C
00:00	0	24.5
01:00	0	31.8
02:00	0	32.7
02:30	0.03	33.1 Μέγιστη θερμοκρασία
03:00	0.13	32.1
03:30	0.26	31.1
04:00	0.35	29.5
04:30	0.45	28.6
05:00	0.52	27.8
05:30	0.6	26.9
06:00	0.68	26.1
06:30	0.75	25.2
07:00	0.83	24.9
07:30	0.95	24.3
08:00	1	23.3
08:30	1.05	23.1
09:00	1.09	23

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας (T)-χρόνου:



Σχήμα 5.22 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος 9 ωρών.



Σχήμα 5.23 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 9 ωρών.

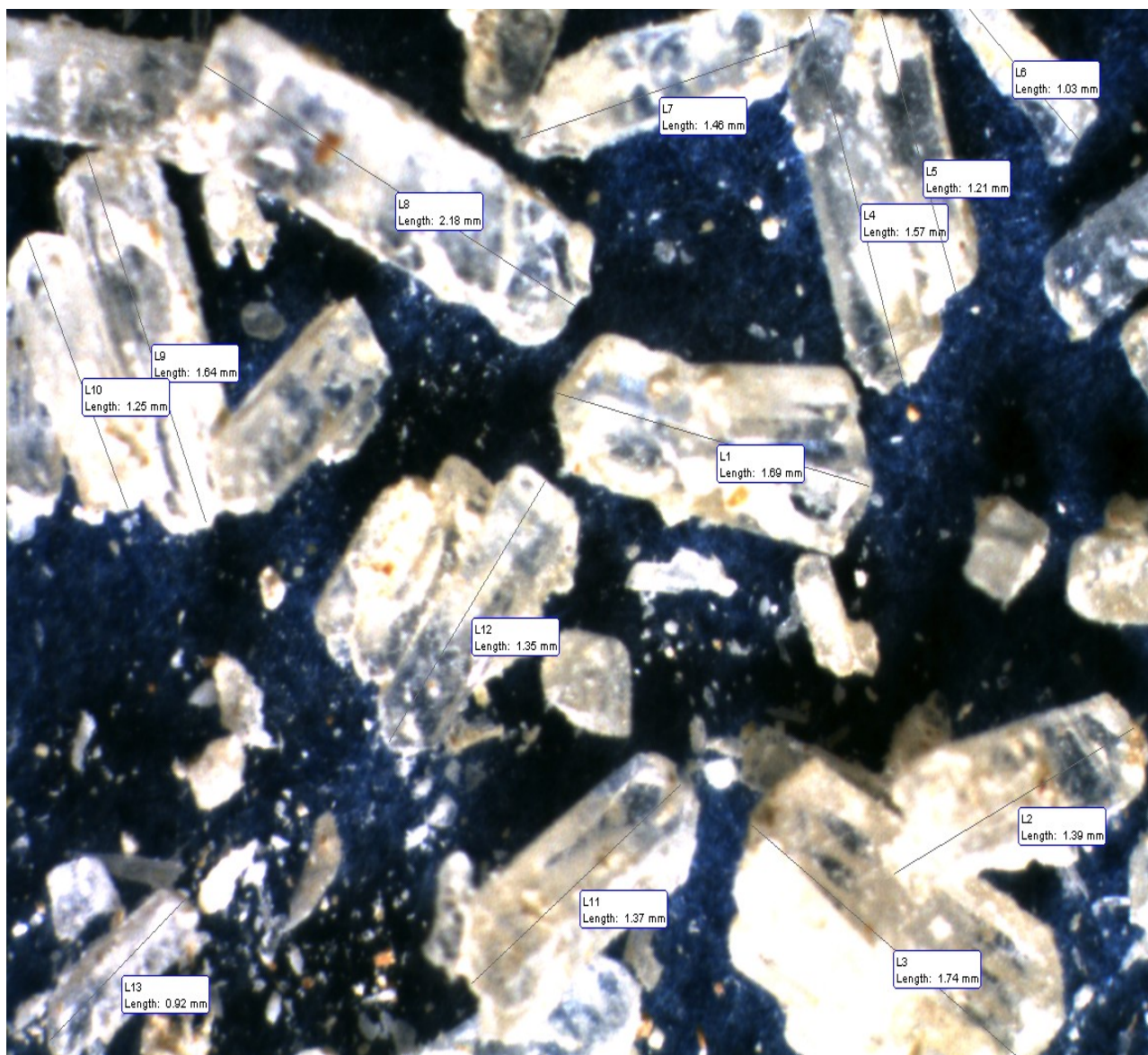
Παρατηρήσεις:

Σύμφωνα με το σχήμα 5.22 και 5.23 βλέπουμε ότι το pH ακόμα μεταβάλλεται και ότι η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης είναι 33.1°C.

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 106μm και ζυγίσαμε το προϊόν δηλαδή τους θειικούς κρυστάλλους που παρήγαμε. Το υλικό που πέρασε από το κόσκινο το διηθίσαμε και κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα για επόμενα πειράματα και ζυγίσαμε το απόρριμμα, αφού στέγνωσε. Βλέπουμε ότι στις 9 ώρες έχουν σχηματιστεί κάποιοι κρυσταλλοί αλλά οι περισσότεροι είναι μικροί.

Προϊόν --> 312.7 g

Απόρριμμα --> 164.1 g



Εικόνα 5.24 Φωτογραφία κρυστάλλων θειικού μαγνησίου πειράματος 9 ωρών.

Πέμπτο πείραμα 6 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO_3 -106 μm : 250 g

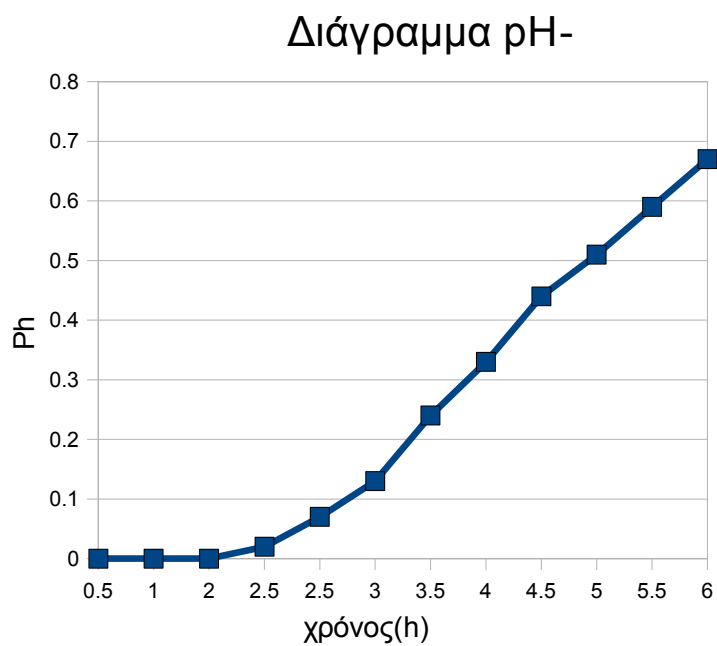
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

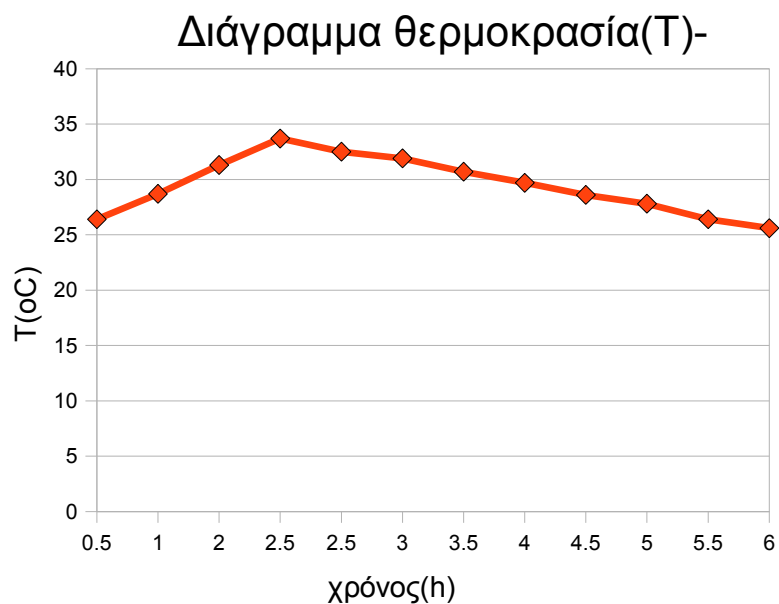
Πίνακας 5.25 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος 6 ωρών.

Χρόνος(ώρες)	pH	°C
00:00	0	23.3
01:00	0	28.7
02:00	0.02	33.7 Μέγιστη θερμοκρασία
02:30	0.07	32.5
03:00	0.13	31.9
03:30	0.24	30.7
04:00	0.33	29.7
04:30	0.44	28.6
05:00	0.51	27.8
05:30	0.59	26.4
06:00	0.67	25.6

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας(T)-χρόνου:



Σχήμα 5.26 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος 6 ωρών.



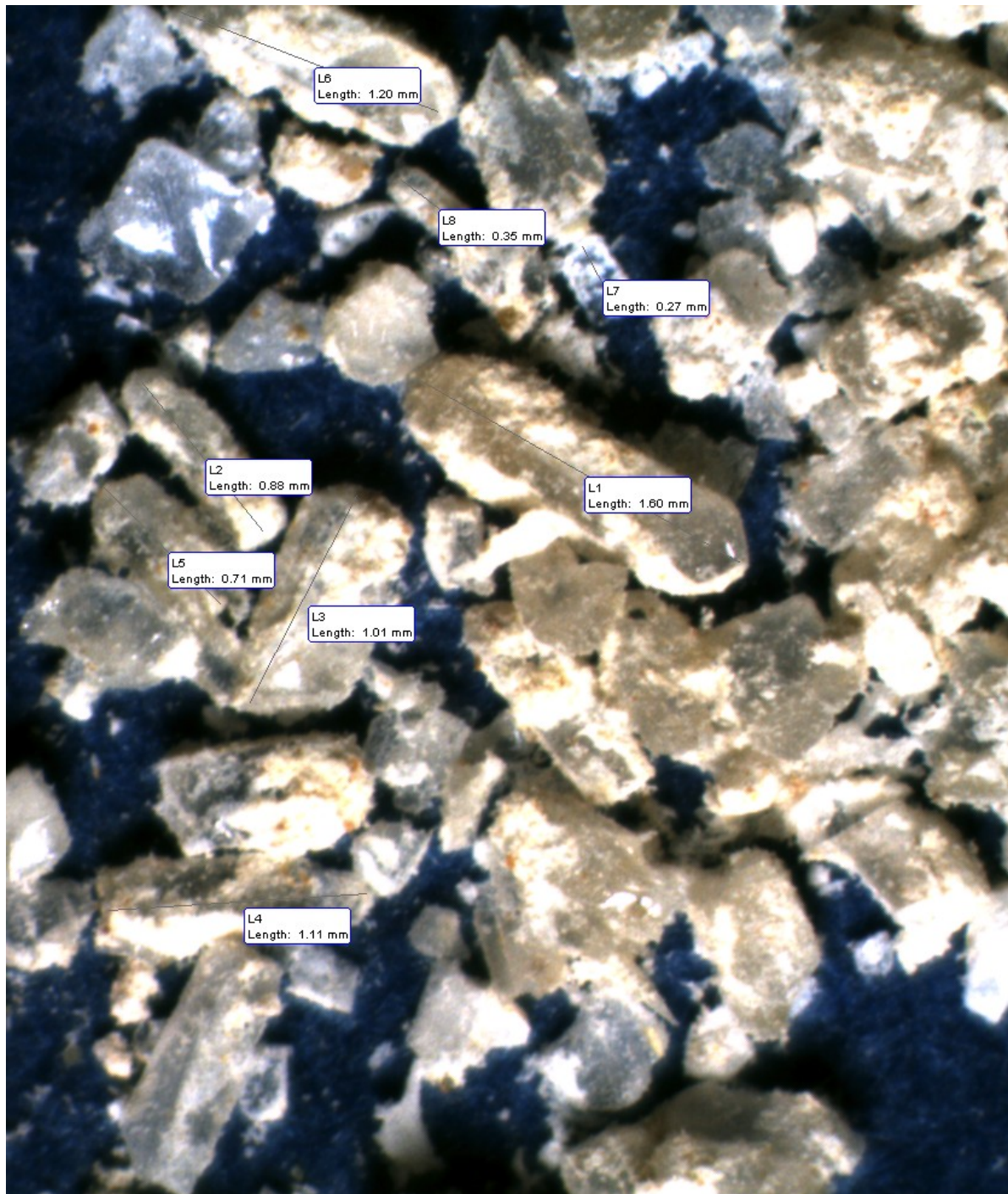
Σχήμα 5.27 μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος 6 ωρών.

Παρατηρήσεις: Σύμφωνα με τα σχήματα 5.26 και 5.27 η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης είναι 33.7°C και το pH ακόμα μεταβάλλεται.

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 106μm και ζυγίσαμε το προϊόν δηλαδή τους θεικούς κρυστάλλους που παρήγαμε. Το υλικό που πέρασε από το κόσκινο το διηθήσαμε, κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα για επόμενα πειράματα και ζυγίσαμε το απόρριμμα αφού στέγνωσε. Βλέπουμε ότι στις 6 ώρες έχουν σχηματιστεί κάποιοι κρύσταλλοι αλλά οι περισσότεροι είναι μικροί.

Προϊόν --> 210 g

Απόρριμμα --> 190 g



Εικόνα 5.28 Φωτογραφία κρυστάλλων θεικού μαγνησίου πειράματος 6 ωρών.

Έκτο πείραμα με υλικό Zarghat 24 ώρες

Αντιδραστήρας: Δοχείο με ρυθμιζόμενο αναδευτήρα σε χαμηλές στροφές

Μετάλλευμα Zarghat MgCO_3 -106 μm : 250 g

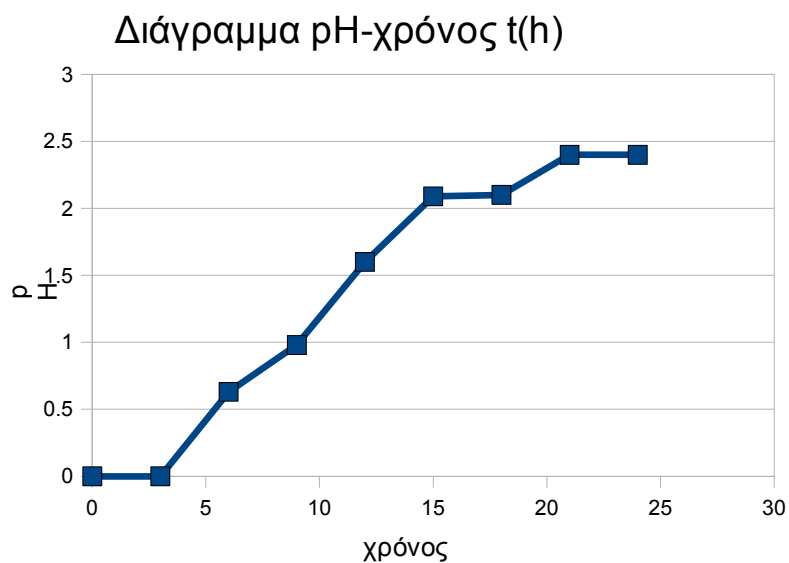
Διάλυμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

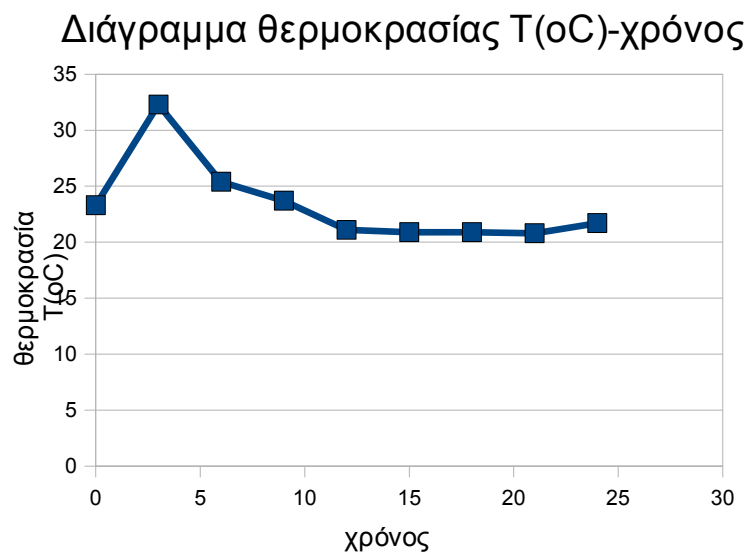
Πίνακας 5.29 Μετρήσεις pH και θερμοκρασίας πειράματος Zarghat 24 ωρών.

Χρόνος(ώρες)	pH	$^{\circ}\text{C}$
00:00	0	23.3
01:00	0	27.5
02:00	0	29.6
03:00	0.02	32.3Μέγιστη θερμοκρασία
04:00	0.27	29.5
05:00	0.49	27.7
06:00	0.63	25.4
07:00	0.79	23.7
08:00	0.98	21.1
22:00	2.4	20.8
23:00	2.4	21.1
24:00	2.4	21.7

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα pH-χρόνου και θερμοκρασίας(T)-χρόνου:



Σχήμα 5.30 Διάγραμμα μεταβολής pH συναρτήσει του χρόνου πειράματος Zarghat.



Σχήμα 5.31 Διάγραμμα μεταβολής θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου πειράματος Zarghat.

Παρατηρήσεις:

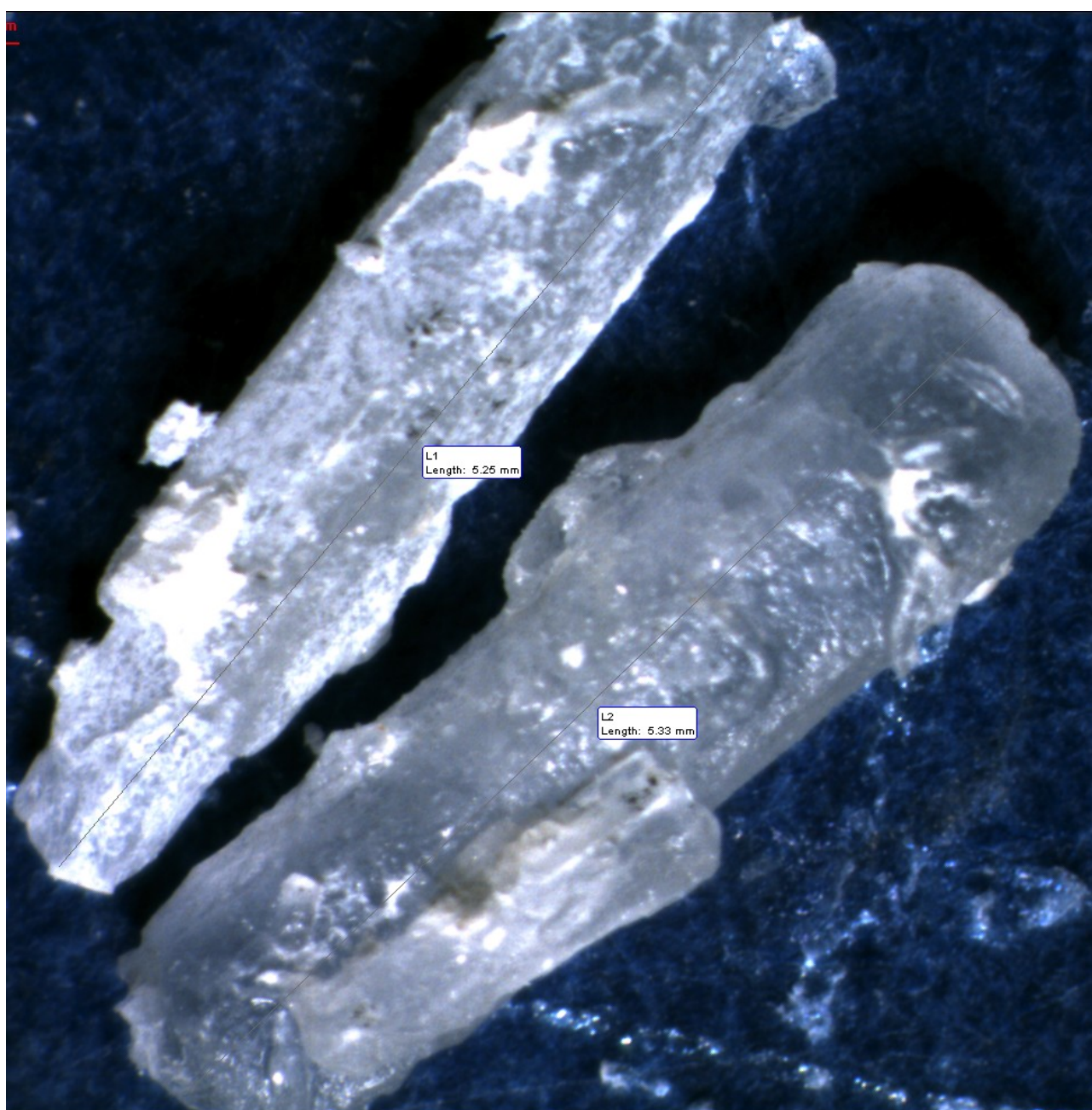
Η μέγιστη θερμοκρασία της αντίδρασης σύμφωνα με τον πίνακα 5.29 είναι 32.3°C ενώ το pH αρχίζει να σταθεροποιείται σε 20 ώρες.

Στο τέλος του πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 106μm και ζυγίσαμε το προϊόν δηλαδή τους θειικούς κρυστάλλους που παρήγαμε. Το υλικό που πέρασε από το κόσκινο το διηθήσαμε και κρατήσαμε το κεκορεσμένο διάλυμα και ζυγίσαμε το απόρριμμα αφού στέγνωσε.

Βλέπουμε ότι οι κρύσταλλοι θειικού μαγνησίου είναι έντονα λευκοί, πράγμα που οφείλεται στο ότι το αρχικό μας υλικό δεν περιέχει σερπεντίνη αλλά δολομίτη και χαλαζία.

Προϊόν --> 398.6 g

Απόρριμμα --> 67 g



Εικόνα 5.32 Φωτογραφία κρυστάλλων θειικού μαγνησίου πειράματος Zarghat.

Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε χημικές αναλύσεις στο προϊόν και απόρριμμα του υλικού Γερορέματος και του υλικού Zarghat.

Πίνακας 5.33 Χημικών αναλύσεων προϊόν και απόρριμμα Γερορέματος

	Προϊόν Γερορέματος	Απόρριμμα Γερορέματος
MgO	9.41%	18.82%
Al ₂ O ₃	0.77%	0.47%
SiO ₂	0.99%	18.34%
P ₂ O ₅	0.23%	0.18%
SO ₃	32.76%	13.32%
K ₂ O	0.05%	0.03%
CaO	0.25%	5.95%
Cr	0.00%	0.06%
MnO	0.004%	0.02%
Fe ₂ O ₃	0.38%	3.18%
Ni	0.02%	0.04%
Cu	0.004%	0.006%
ZnO	0.00%	0.00%
SrO	0.00%	0.006%
PbO	0.009%	0.012%
Απώλεια πύρωσης	55.12%	39.57%
Sum	100%	100%

Πίνακας 5.34 Χημικών αναλύσεων προϊόν και απόρριμμα Zarghat.

	Προϊόν Zarghat	Απόρριμμα Zarghat
MgO	10.19%	28.33%
Al ₂ O ₃	0.93%	0.44%
SiO ₂	1.92%	8.00%
SO ₃	33.6%	12.15%
CaO	0.41%	5.02%
Fe ₂ O ₃	0.08%	0.07%
Ni	0.009%	0.00%
ZnO	0.00%	0.00%
SrO	0.00%	0.005%
PbO	0.009%	0.01%

P ₂ O ₅	0.00%	0.17%
Cr	0.00%	0.01%
Απώλεια πύρωσης	52.85%	45.79%
Sum	100%	100%

Τελευταία σειρά πειραμάτων

Τέλος, πραγματοποιήσαμε τρία πειράματα σε μπουκάλες. Ένα πείραμα με αρχική τροφοδοσία το μετάλλευμα μαγνησίτη από την περιοχή του Γερορέματος, ένα πείραμα με αρχική τροφοδοσία το μετάλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Zarghat και ένα πείραμα με αρχική τροφοδοσία το μετάλλευμα σερπεντίνη της περιοχής Κακάβου. Η διαφορά σε αυτά τα πειράματα είναι ότι στο τέλος κάθε πειράματος κοσκινίσαμε τον πολφό μας σε κόσκινο 1mm για να κρατήσουμε μόνο τους μεγάλους και καθαρούς κρυστάλλους και το -1mm το πλύνουμε με καθαρό νερό ώστε να διαλυθούν οι κρύσταλλοι θειικού μαγνησίου που πέρασαν από το κόσκινο και να έχουμε μόνο απόριμμα. Στη συνέχεια πραγματοποιήσαμε ορυκτολογική ανάλυση στα προϊόντα και στα απορίμματα.

1^ο Πείραμα με μετάλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Γερορέματος

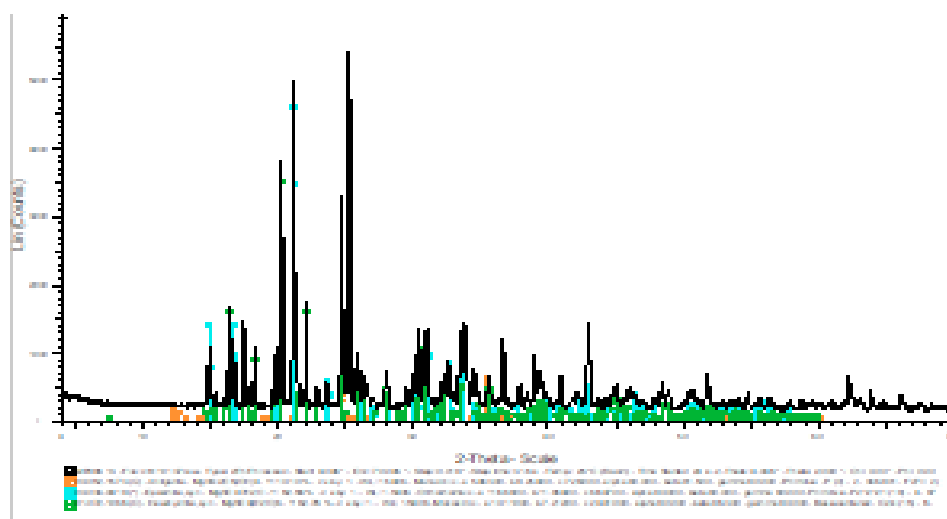
Αντιδραστήρας: Μπουκάλα

Μετάλλευμα Γερορέματος MgCO₃ -106μm: 250 g

Διάλυμμα θειικού οξέος H₂SO₄/6H₂O : 250 mL

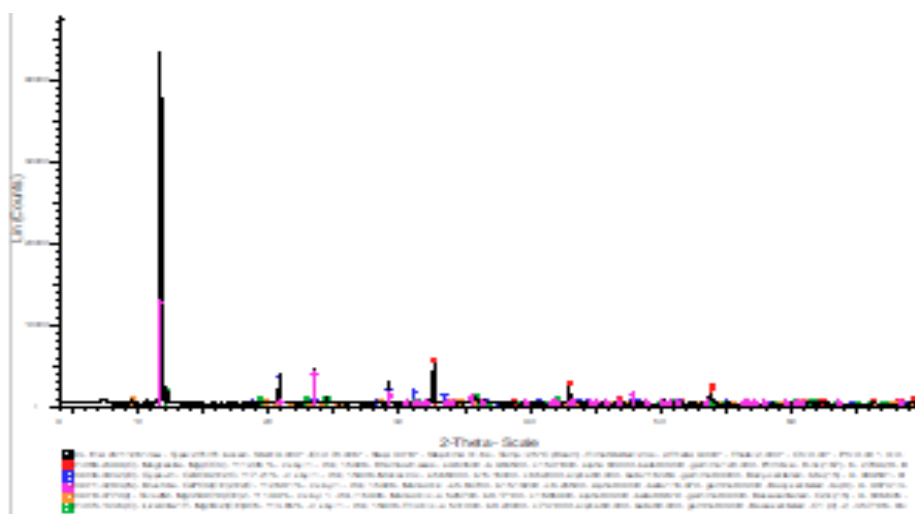
Κεκορεσμένο διάλυμμα θειικού μαγνησίου : 500 mL

Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε (εικόνα 5.32 φαίνεται αναλυτικότερα στο παράρτημα) ότι το προϊόν του Γερορέματος περιέχει Epsomite MgSO₄·7H₂O και Hexahydrite MgSO₄·6H₂O.



Εικόνα 5.35 XRD προϊόν Μαγνησίτη Γερορέματος.

Ενώ σύμφωνα με την εικόνα 5.33 (φαίνεται αναλυτικότερα στο παράρτημα) το απόρριμμα του Γερορέματος περιέχει Μαγνησίτη, Σερπεντίνη, Γύψος, Βασανίτης και λίγο Τάλκη.



Εικόνα 5.36 XRD απόρριμμα Μαγνησίτη Γερορέματος

2⁰ Πείραμα με μετάλλευμα μαγνησίτη της περιοχής Zarghat

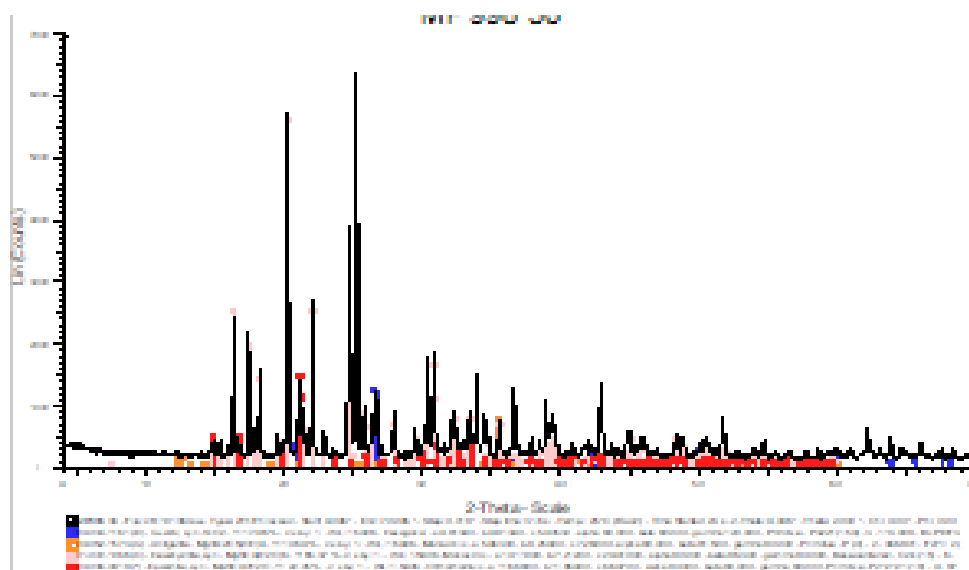
Αντιδραστήρας: Μπουκάλα

Μετάλλευμα Zarghat MgCO_3 -106 μm : 250 g

Διάλυμμα θεικού οξέος $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$: 250 mL

Κεκορεσμένο διάλυμμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

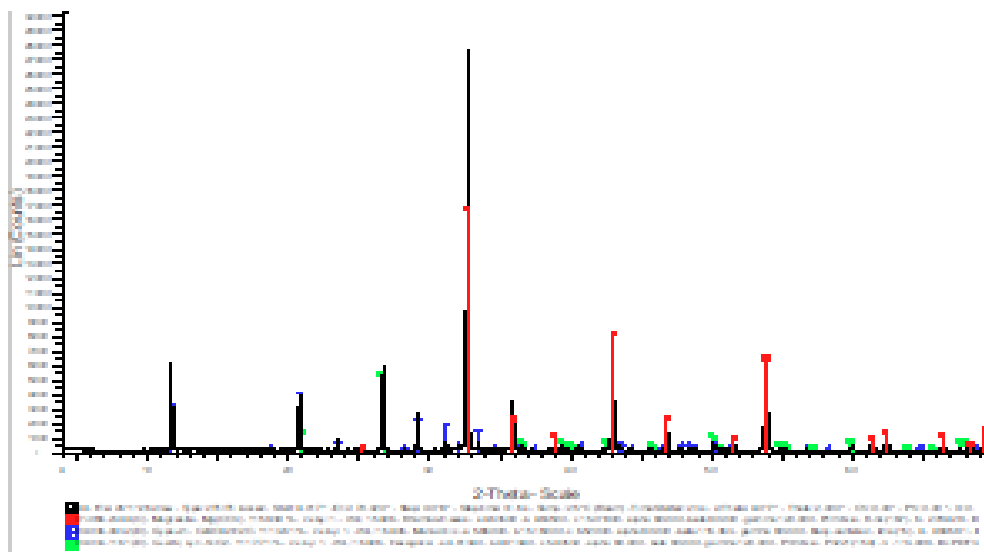
Η ορυκτολογική ανάλυση (εικόνα 5.34 φαίνεται αναλυτικότερα στο παράρτημα) έδειξε ότι το προϊόν της περιοχής Zarghat περιέχει Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Εικόνα 5.37 XRD προϊόν Μαγνησίτη Zarghat

Ενώ το απόρριμμα της περιοχής Zarghat (εικόνα 5.35 φαίνεται αναλυτικότερα στο

παράρτημα) περιέχει Μαγνησίτη, Γύψο και Χαλαζία.



Εικόνα 5.38 XRD απόρριμμα Μαγνησίτη Zarghat.

3^ο Πείραμα με μετάλλευμα σερπεντίνη της περιοχής Κακάβου

Αντιδραστήρας: Μπουκάλα

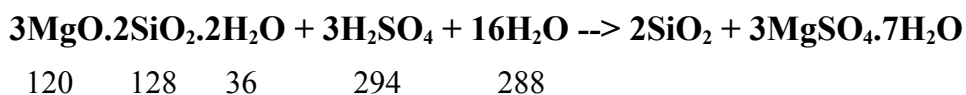
Μετάλλευμα Σερπεντίνη $\text{MgSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ -106 μm : 238g

H_2SO_4 : 130 mL

H_2O : 127 mL

Κεκορεσμένο διάλυμα θεικού μαγνησίου : 500 mL

Τις ποσότητες θεικού οξέος H_2SO_4 και νερού H_2O που βάλαμε τις υπολογίσαμε από τα μοριακά βάρη σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :



Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι το προϊόν του σερπεντίνη περιέχει Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ και Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ενώ το απόρριμμα του σερπεντίνη περιέχει Σερπεντίνη και λίγο Δολομίτη.

Συνοψίζοντας τα παραπάνω, ακολουθεί πίνακας ορυκτολογικών φάσεων των προϊόντων και των απορριμμάτων των πειραμάτων.

Πίνακας 5.39 Ορυκτολογικές φάσεις προϊόντων και απορριμμάτων των πειραμάτων

	Προϊόν Μαγνησίτη Γερορέματος	Απόρριμμα Μαγνησίτη Γερορέματος	Προϊόν Μαγνησίτη Zarghat	Απόρριμμα Μαγνησίτη Zarghat	Προϊόν Σερπεντίνη	Απόρριμμα Σερπεντίνη
Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	X		X		X	
Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	X		X		X	
Σερπεντίνη		X				X
Χαλαζία				X		
Γύψο		X		X		
Βασανίτης		X				
Μαγνησίτη		X		X		
Τάλκη		X				
Δολομίτη						X

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι:

- Το προϊόν του μεταλύματος μαγνησίτη Γερορέματος περιέχει Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το απόρριμμα περιέχει Μαγνησίτη, Σερπεντίνη, Γύψο, λίγο Τάλκη και Βασανίτη.
- Το προϊόν του μεταλύματος μαγνησίτη Zarghat περιέχει Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το απόρριμμα περιέχει Χαλαζία, Γύψο, Μαγνησίτη.
- Το προϊόν του μεταλύματος σερπεντίνη περιέχει Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το απόρριμμα περιέχει Σερπεντίνη και λίγο Δολομίτη.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω πειραματική διαδικασία είναι:

- Για να είναι επιτυχής η παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου θα πρέπει αρχικά το μίγμα μας να είναι σε συνεχή κίνηση.
- Είναι προτιμότερο να βάζουμε κατάλληλη ποσότητα από έτοιμο διάλυμα $\text{H}_2\text{SO}_4/6\text{H}_2\text{O}$ παρά να βάζουμε ξεχωριστά τις ποσότητες H_2SO_4 και H_2O γιατί δεν προκαλεί μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.
- Το pH αρχίζει να σταθεροποιείται μετά απο 20 ώρες όπου σταματάει η αντίδραση.
- Η διαδικασία της κρυστάλλωσης συνεχίζεται μέχρι 36 ώρες και ενισχύεται αν υπάρχουν πυρήνες κρυστάλλωσης.

Όσο αναφορά τα προϊόντα και τα απορρίμματα προκύπτουν από τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις τα εξής συμπεράσματα:

- Στο πείραμα του μαγνησίτη από την περιοχή του Γερορέματος που περιέχει μαγνησίτη, σερπεντίνη, δολομίτη, χαλαζία και λίγο τάλκη βρίσκουμε στο απόρριμμα πολύ λίγο μαγνησίτη και γύψο. Αυτό σημαίνει ότι εκμεταλλευόμαστε και το μαγνήσιο του δολομίτη για την παραγωγή κρυστάλλων θειικού μαγνησίου και το ασβέστιο του δολομίτη σχηματίζει την γύψο.
- Στο πείραμα του μαγνησίτη της περιοχής Zarghat που περιέχει πολύ δολομίτη και όχι σερπεντίνη βλέπουμε ότι στο απόρριμμα δεν έχουμε καθόλου δολομίτη. Δηλαδή αντέδρασε όλος ο δολομίτης.
- Στο πείραμα του σερπεντίνη βλέπουμε ότι σχηματίζουμε κρυστάλλους θειικού μαγνησίου, δηλαδή εκμεταλλευόμαστε και το μαγνήσιο του σερπεντίνη.

Το γεγονός ότι βρίσκουμε μαγνησίτη στα απορρίμματα δείχνει ότι χρειάζεται παραπάνω θειικό οξύ για να αντιδράσει. Εμείς δεν βάζαμε παραπάνω θειικό οξύ στα πειράματά μας γιατί θέλαμε να εξασφαλίζουμε κεκορεσμένο διάλυμα.

6.2 Προτάσεις

Έχοντας ως βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας, θα μπορούσε να αποτελέσει θέμα επόμενης διπλωματικής εργασίας:

- η εύρεση τρόπων καλύτερης ανάκτησης του μαγνησίου για την παραγωγή θεικών κρυστάλλων.
- Ο ακριβής προσδιορισμός της στοιχειομετρίας της αντίδρασης, δηλαδή ο ρυθμός της αντίδρασης.
- Να βρεθεί το προϊόν της αντίδρασης του Σερπεντίνη.
- Χημική ανάλυση των προϊόντων και προσδιορισμός του λόγου διαφοροποίησης των κρυστάλλων.

7.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Σταμπολιάδης Ηλίας. (2004) "Μηχανική των τεμαχιδίων", Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

[2] Σταμπολιάδης Ηλίας. (2006) "Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων", Σημειώσεις του μαθήματος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

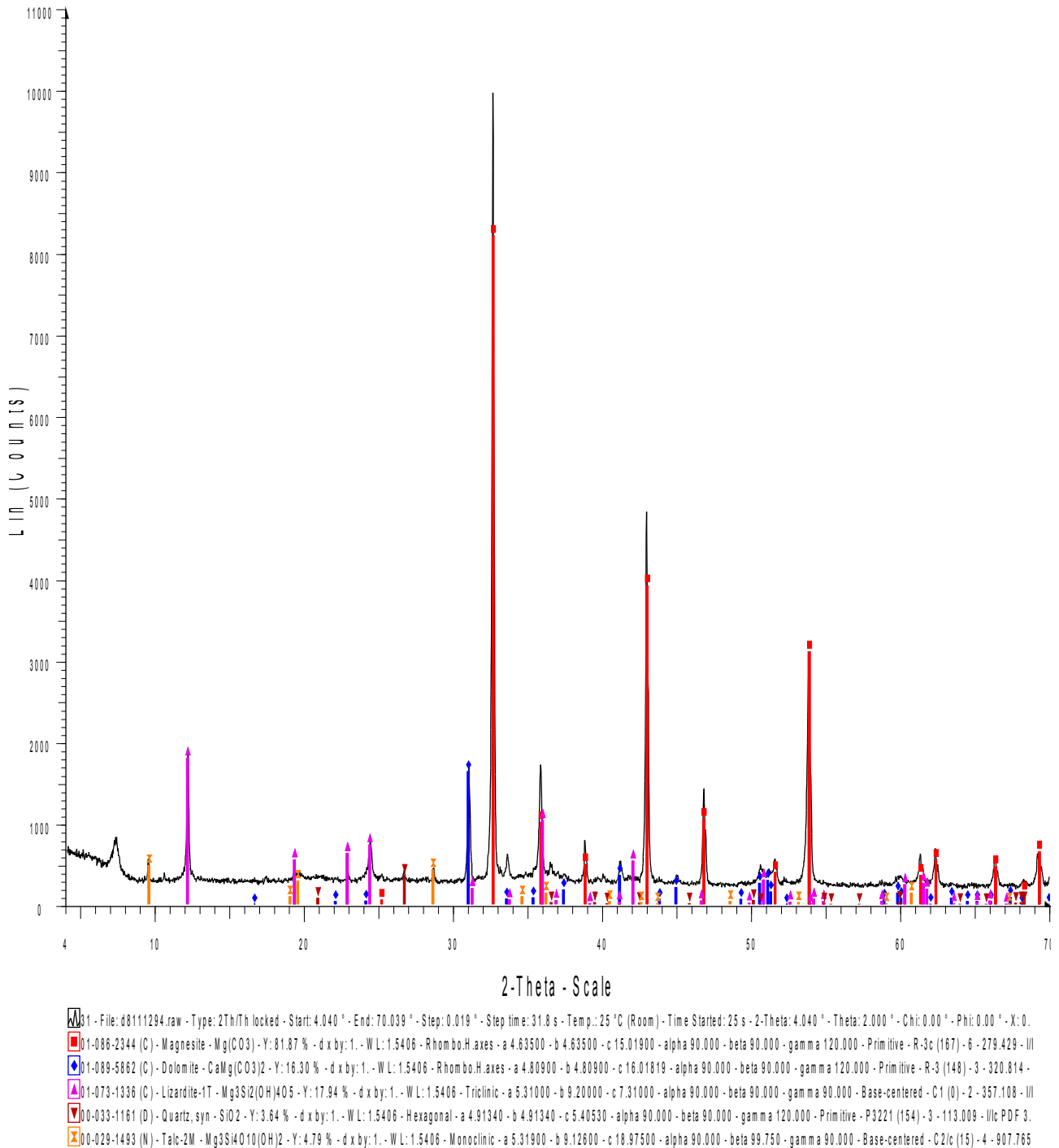
8.ΠΗΓΕΣ ΑΠΟ ΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

[a] http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page

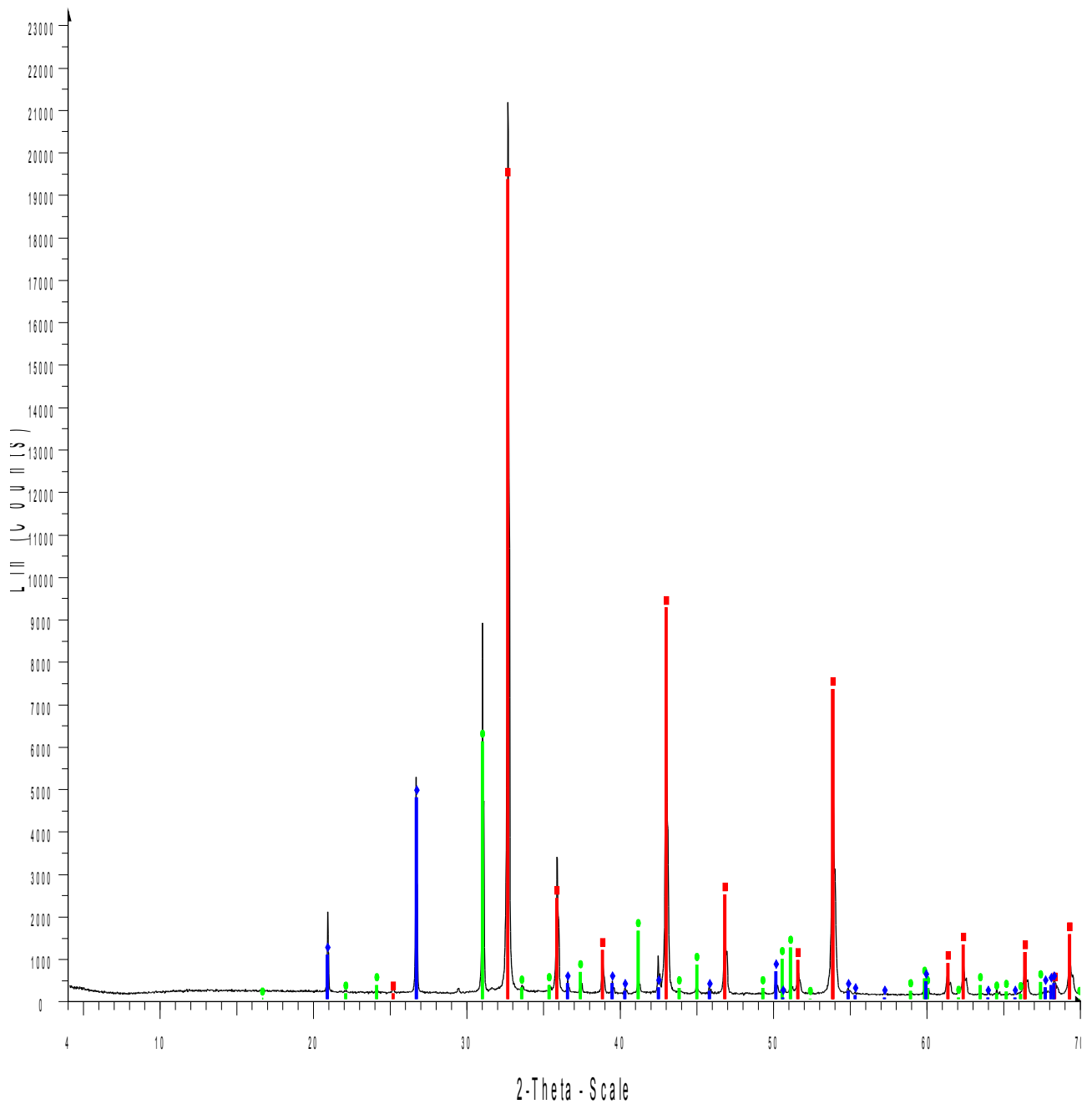
[b] <http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/2422#page/1/mode/2up>

[c] <http://benaturalstore.blogspot.com/2011/05/epson.html>

31

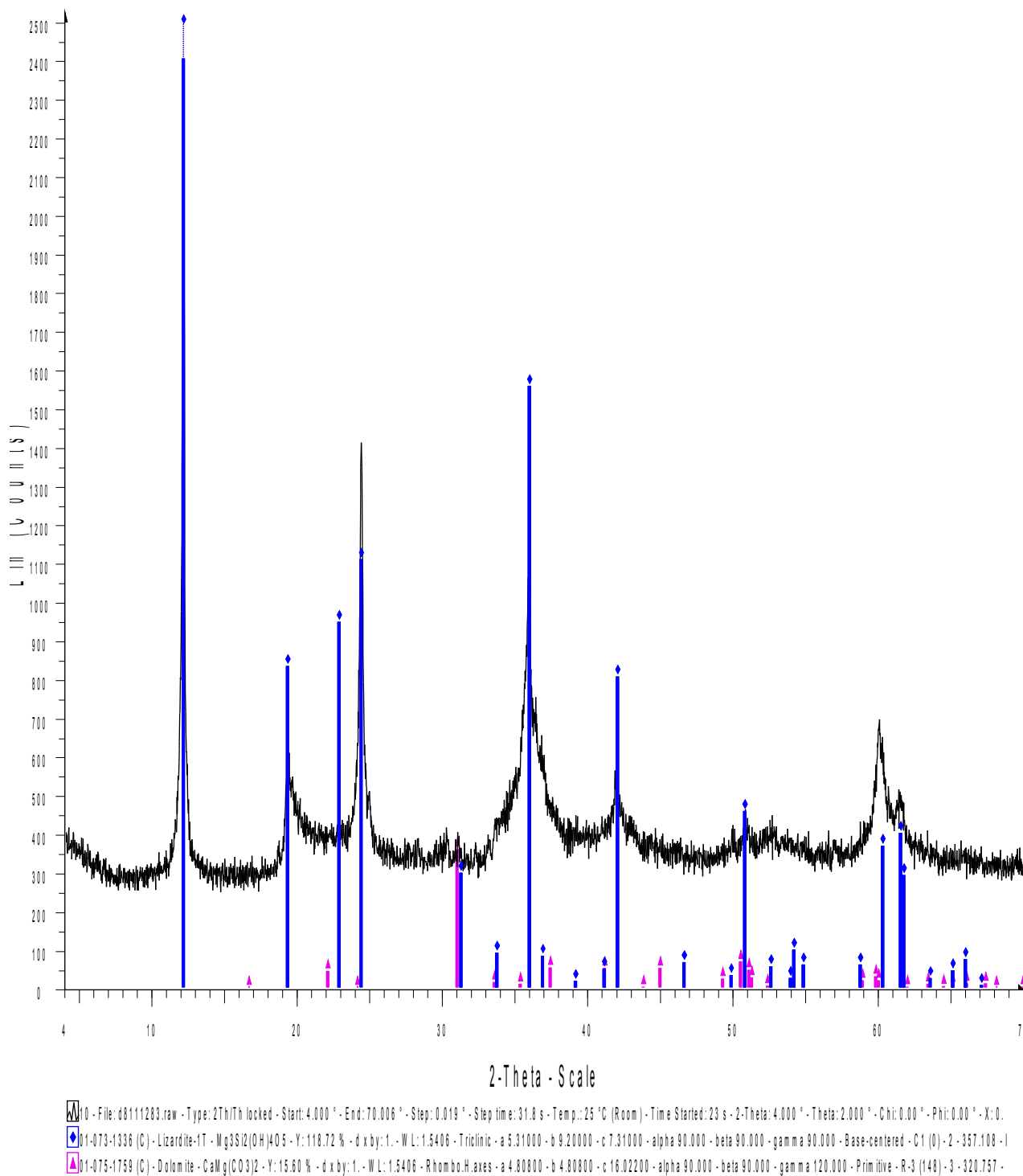


Εικόνα 4.1 XRD αρχικού υλικού μαγνησίτη Γερορέματος



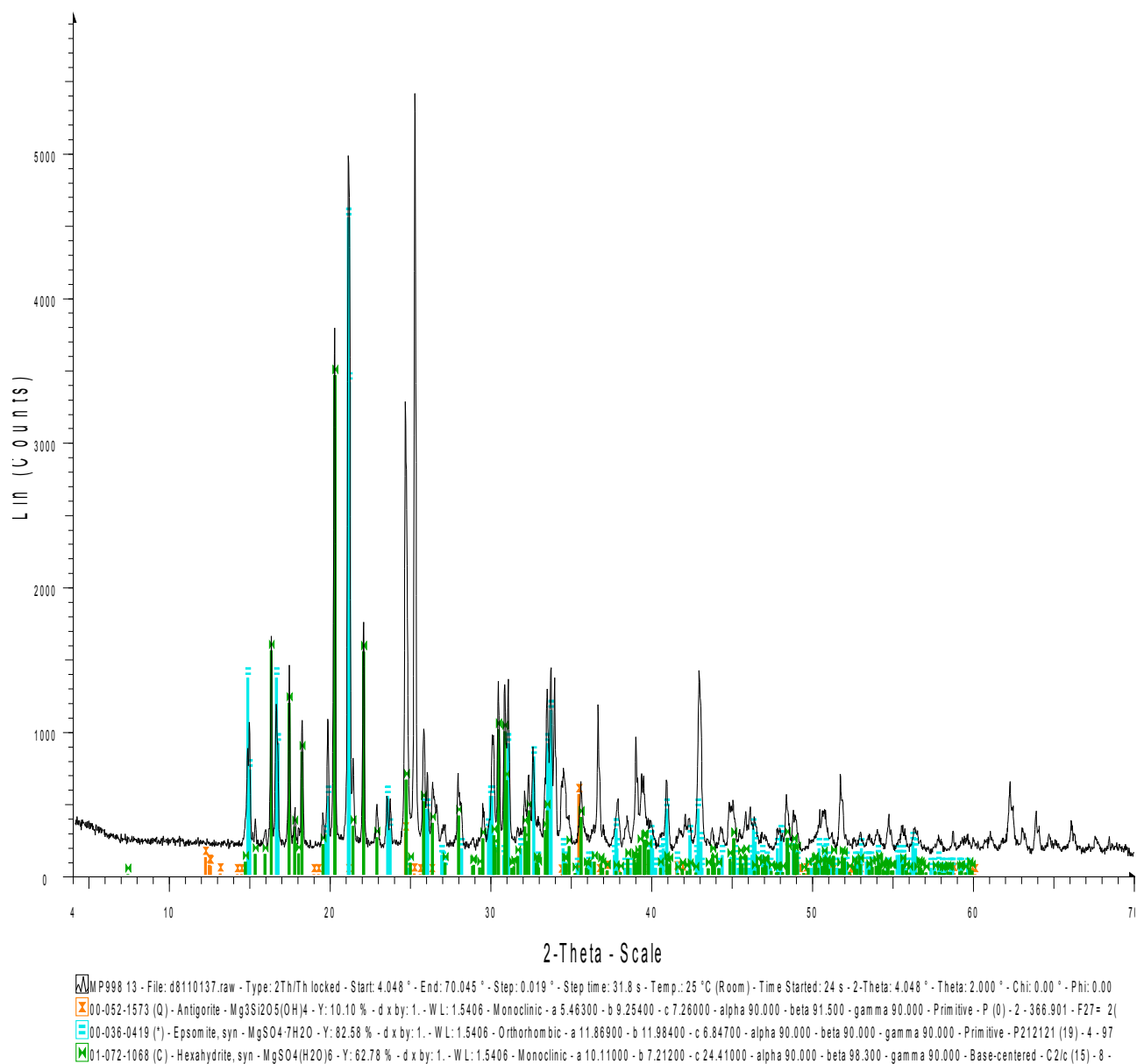
32 - File: d8111295.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.033 ° - End: 70.033 ° - Step: 0.019 ° - Step time: 31.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 22 s - 2-Theta: 4.033 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.
 01-086-2344 (C) - Magnesite - $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ - Y: 90.73 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.63500 - b 4.63500 - c 15.01900 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 279.429 - III
 01-079-1342 (C) - Dolomite - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - Y: 28.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80640 - b 4.80640 - c 16.00600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (148) - 3 - 320.224 -
 00-033-1161 (D) - Quartz, syn - SiO_2 - Y: 22.32 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91340 - b 4.91340 - c 5.40530 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P321 (154) - 3 - 113.009 - IIIc PDF 3

Εικόνα 4.2 XRD αρχικού υλικού μαγνησίτη Zarghat

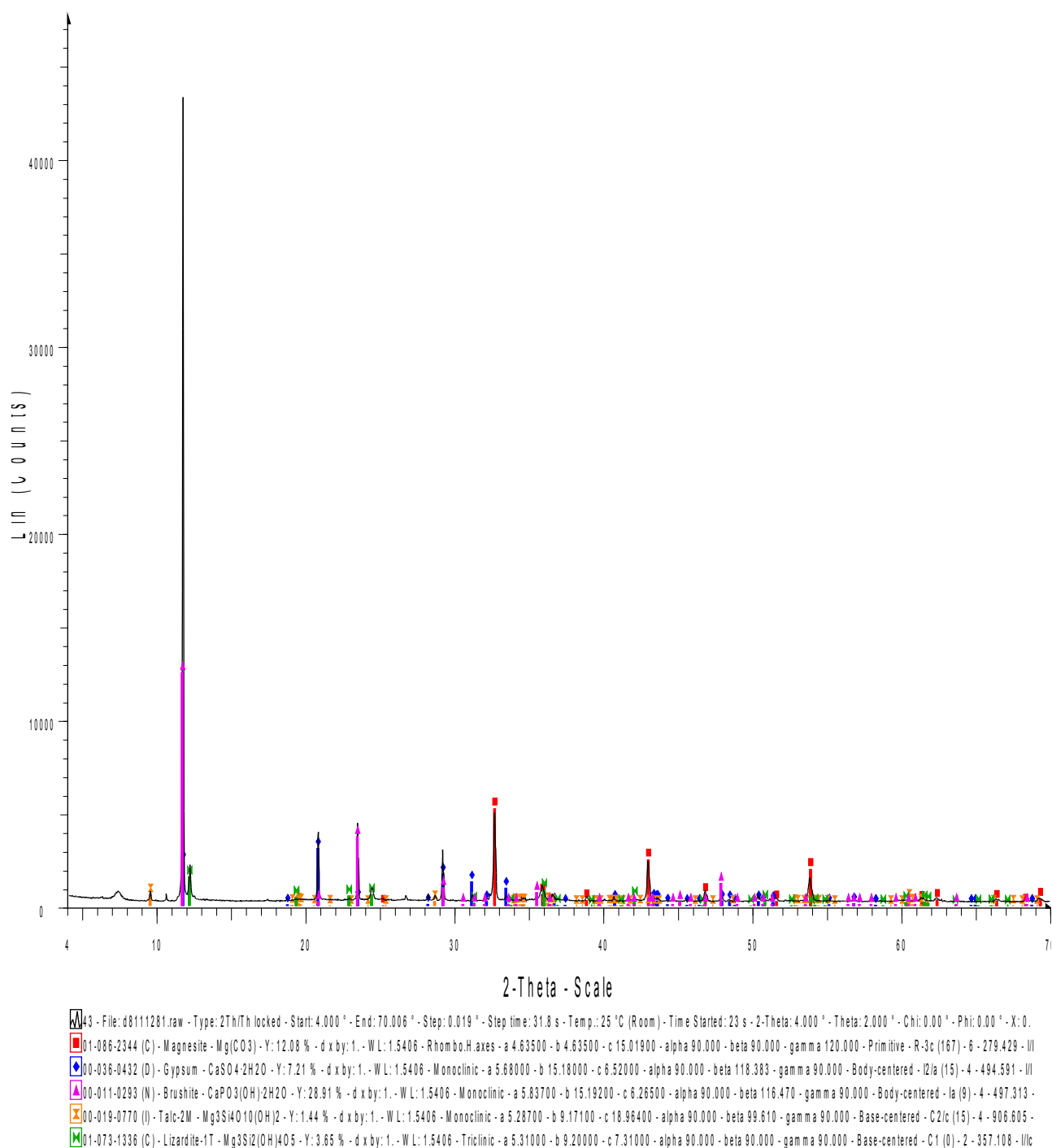


Εικόνα 4.3 XRD Αρχικού υλικού Σερπεντίνη

MP998 13

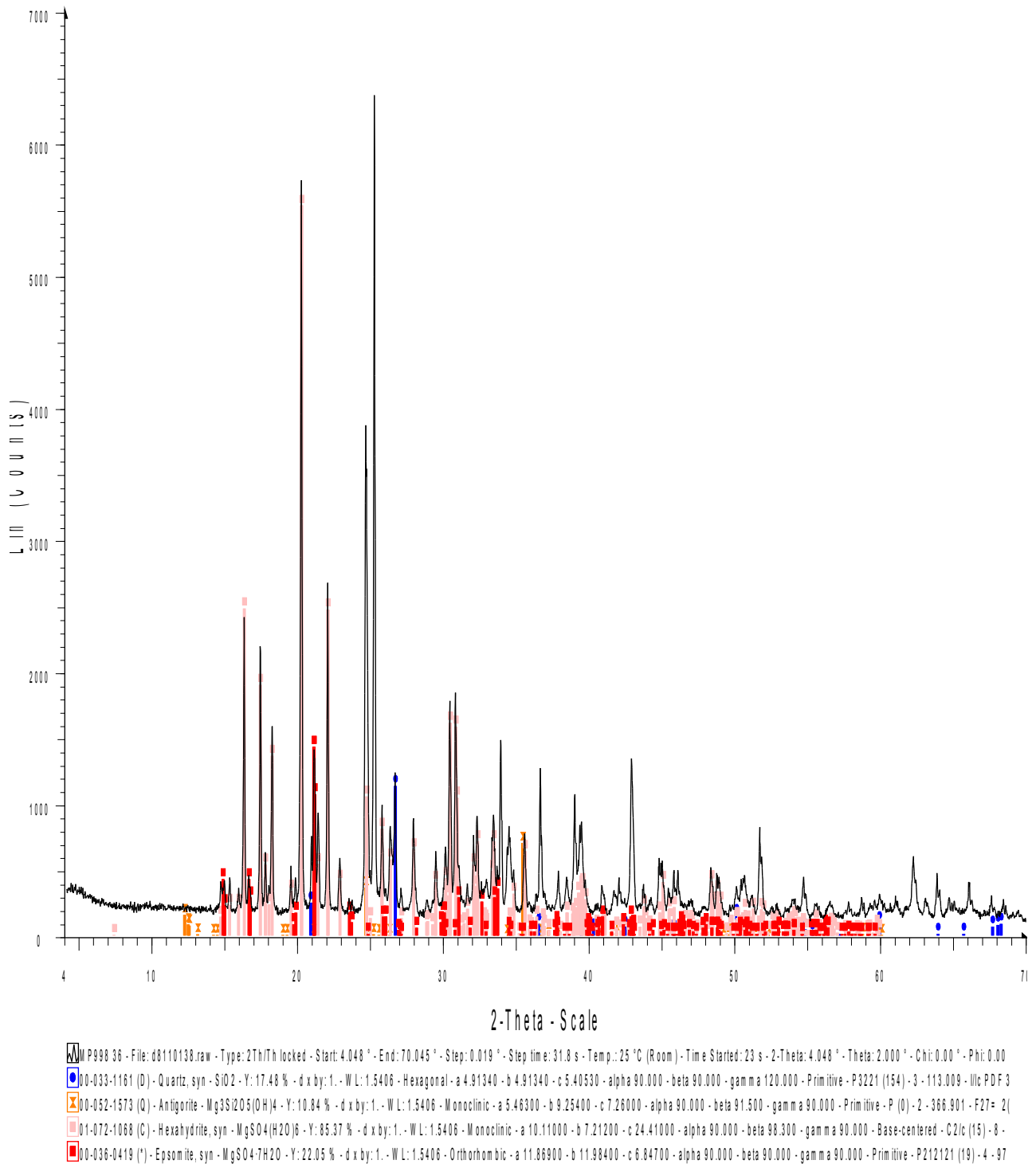


Εικόνα 5.35 XRD προϊόν Μαγνησίτη Γερορέματος

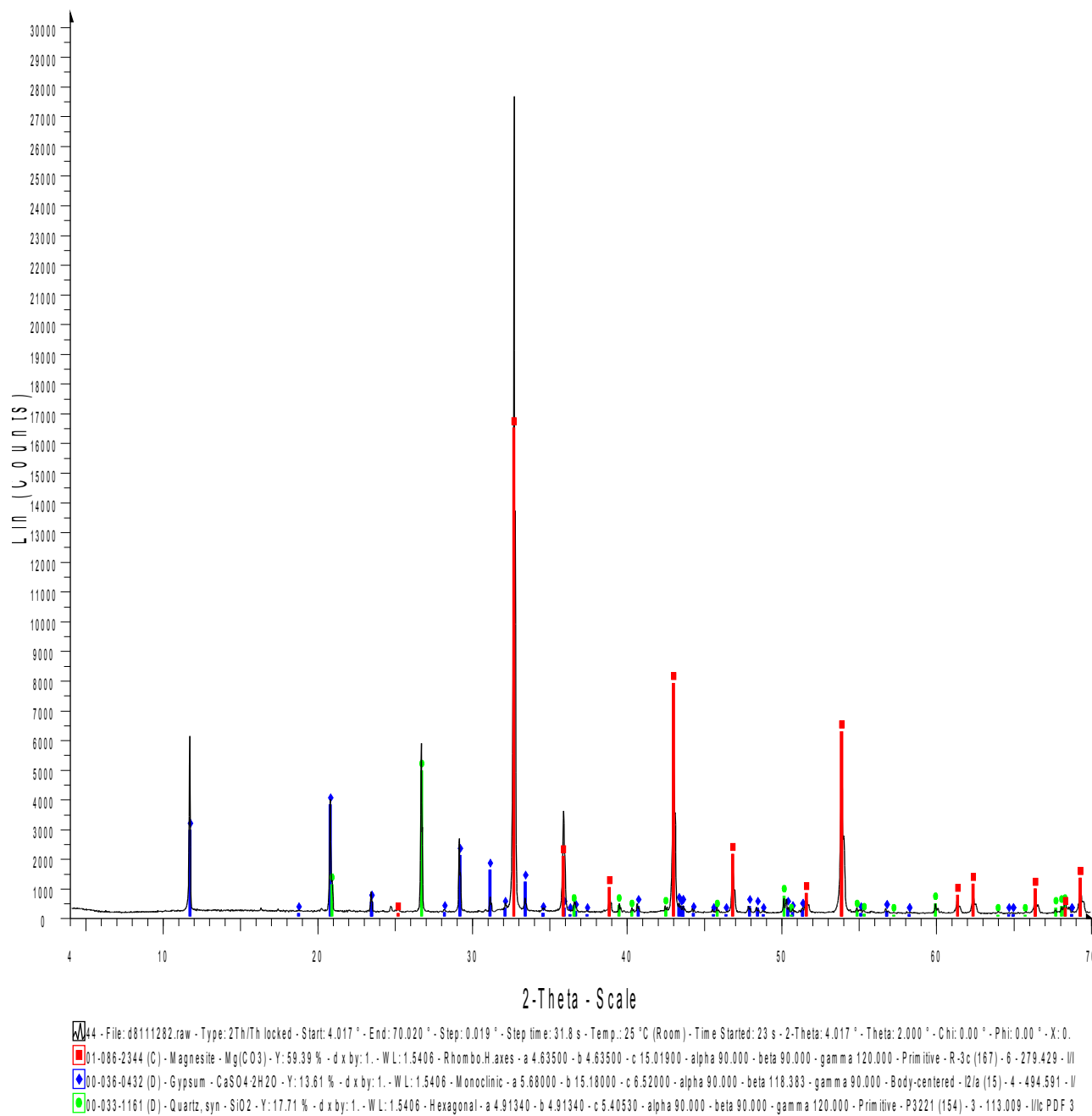


Εικόνα 5.36 XRD απορρίμματος Μαγνησίτη Γερορέματος

MP998 36

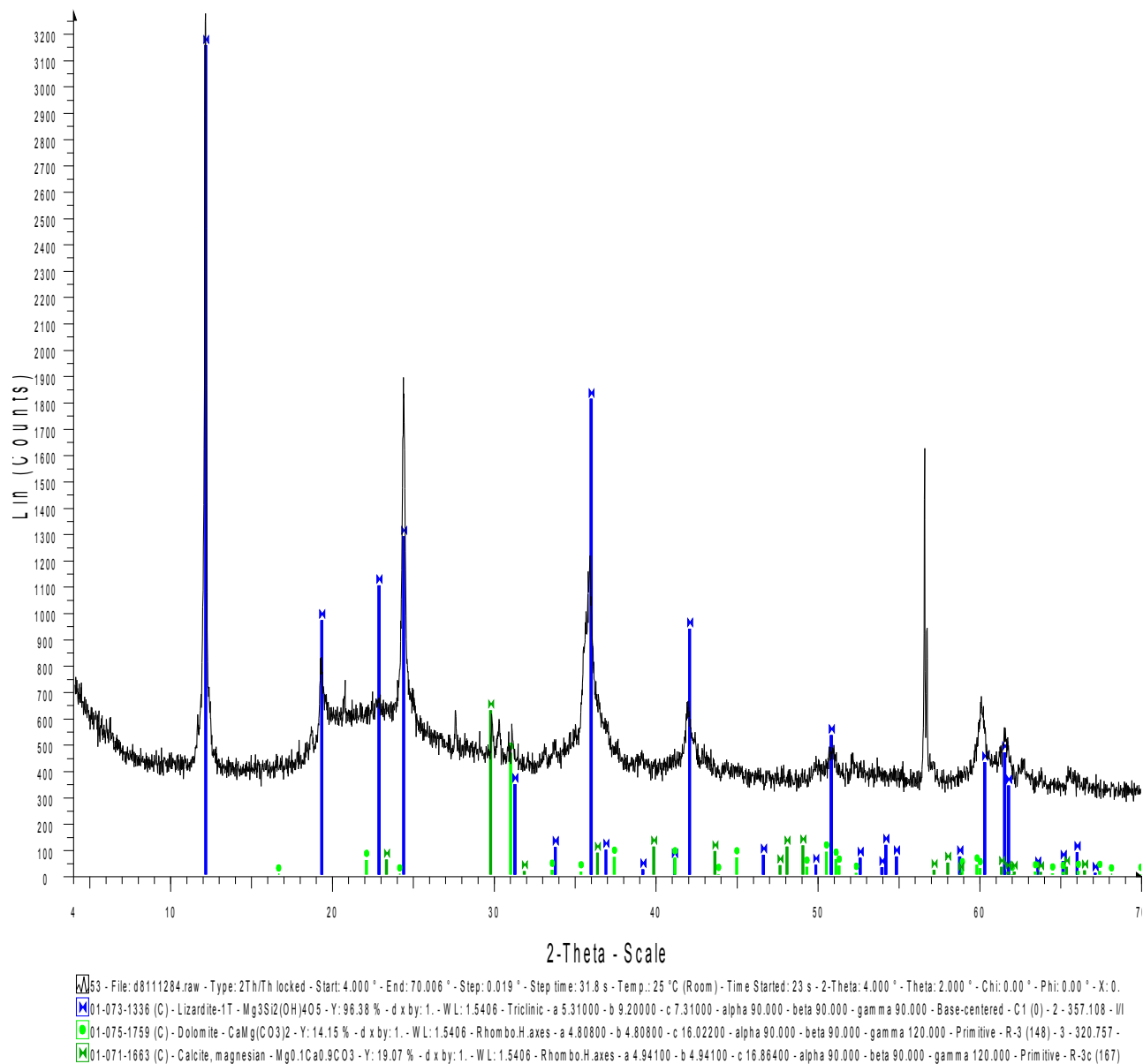


Εικόνα 5.37 XRD προϊόν Μαγνησίτη Zarghat



Εικόνα 5.38 XRD απόρριμμα Μαγνησίτη Zarghat

53



Εικόνα XRD απόρριμμα Σερπεντίνη