



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Διπλωματική εργασία

«Αξιολόγηση μαγνησίτη από τη Β. Εύβοια για την παραγωγή
καυστικής μαγνησίας»

Παπαγεωργίου Ιωάννα

Εξεταστική επιτροπή

Γεώργιος Χρηστίδης, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Πλάτων Γκαμαλέτσος, Επίκουρος καθηγητής

Γεώργιος Τριανταφύλλου (ΕΔΙΠ), Δρ. Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

Χανιά 2021

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	5
Ευχαριστίες.....	5
Περίληψη.....	6
Abstract.....	7
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία για τον μαγνησίτη.....	9
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά Μαγνησίτη.....	9
1.3 Κοιτάσματα μαγνησίτη.....	11
1.3.1 Κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη.....	11
1.3.2 Κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη.....	12
1.3.3 Κοιτάσματα ιζηματογενούς μαγνησίτη.....	14
1.3.4 Μορφολογία των κοιτασμάτων κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη.....	15
1.3.5 Κοιτάσματα μαγνησίτη στην Ελλάδα.....	16
1.4. Οφιολιθικά συμπλέγματα.....	18
1.4.1 Σύντομη περιγραφή του όρου «οφιολίθοι».....	18
1.4.2. Στρωματογραφική ακολουθία των οφιολιθικών συμπλεγμάτων.....	19
1.5 Προϊόντα κατεργασίας του Μαγνησίτη.....	21
1.6 Χρήσεις μαγνησίτη και προϊόντων.....	23
Κεφάλαιο 2: Διάγραμμα TTT.....	25
2.1 Εισαγωγή.....	25
2.2 Διαγράμματα χρόνου- θερμοκρασίας- μετατροπής (TTT).....	25
Κεφάλαιο 3: Ερευνητικό μέρος.....	29
3.1 Εισαγωγή.....	29
3.2 Πειραματική διαδικασία.....	29
3.3 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-Χ (PXRD).....	30
3.3.1 Αρχή λειτουργίας περιθλασιμέτρου κόνεως ακτίνων-Χ (PXRD).....	31
3.3.2 Νόμος του Bragg.....	32
3.3.3 Ποιοτική ανάλυση.....	34
3.3.4 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων περίθλασης.....	35
3.3.5 Μέθοδος RIETVELD.....	36
3.3.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld.....	37
3.4 Προσδιορισμός ενεργότητας της καυστικής μαγνησίας.....	38
3.4.1 Περίληψη.....	38
3.4.2 Όργανα , συσκευές και αντιδραστήρια.....	39
3.4.3 Παρασκευή διαλυμάτων.....	40
3.4.4 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ενεργότητας των δειγμάτων.....	41
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας.....	43
4.1. Εισαγωγή.....	43
4.2 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης.....	43
4.2.1 Αντιπροσωπευτικά ακτινοδιαγράμματα για καυστική μαγνησία.....	45
4.2.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης.....	49
4.3 Κρυσταλλικό μέγεθος περίκλαστου.....	50
4.3.1 Προσδιορισμός ενεργότητας με αντιδραστήριο κιτρικού οξέος.....	51
4.3.2 Σχολιασμός πινάκων για τον προσδιορισμό ενεργότητας.....	52
4.4 Διάγραμμα χρόνου-θερμοκρασίας-μετατροπής, TTT.....	57
4.4.1 Σχολιασμός διαγράμματος TTT.....	58

Κεφάλαιο 5: Συζήτηση- συμπεράσματα.....	59
5.1 Συζήτηση-συμπεράσματα.....	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	61
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	67

Εικόνες

Εικόνα 1: Το ορυκτό μαγνησίτης (πηγή: https://slideplayer.gr/slide/2429683/).....	9
Εικόνα 2: Κρυσταλλικό πλέγμα μαγνησίτη. (πηγή: https://slideplayer.gr/slide/2429683/).....	10
Εικόνα 3: Κοίτασμα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη, φλεβικού τύπου (Pohl, 1990).....	13
Εικόνα 4: Φλέβες μαγνησίτη ΒΔ κατευθυνσης (λευκό χρώμα) σε υπερβασικό πέτρωμα (σκούρο χρώμα). Από κοίτασμα στην Β. Ευβοία. (πηγή : https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/43-magnisitis).....	15
Εικόνα 5: Μετάλλευμα μαγνησίτη τύπου πλέγματος φλεβών (Stockwork).(πηγή orykta.gr).....	16
Εικόνα 6: Στρωματογραφική στήλη μιας ιδανικής οφιολιθικής ακολουθίας.....	20
Εικόνα 7: Περίκλαστο (πηγή: https://slideplayer.gr/slide/2429683/).....	22
Εικόνα 8: Κρυσταλλικό πλέγμα του περίκλαστου (Πηγή: https://slideplayer.gr/slide/2429683/)....	22
Εικόνα 9: Διάγραμμα χρόνου,Θερμοκρασίας, μετατροπής (TTT). (πηγή:Manning, 1995).....	26
Εικόνα 10: Διάγραμμα TTT για την μετατροπή από χαμηλό-υψηλό (low-high) και από υψηλό-χαμηλό (high-low).(πηγή:Manning, 1995).....	27
Εικόνα 11: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ((XRD) μοντέλο D8-Advance (πηγή: https://www.labx.com/item/bruker-d8-advance-powder-x-ray-diffraction-xrd-system/4262755). .	30
Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg. (Γκαμαλέτσος, 2021).....	33
Εικόνα 13: Παράδειγμα ακτινοδιαγράμματος XRD για καυστική μαγνησία.(πηγή:F. Demir, O Lacin, B. Donmez, 2003).....	34
Εικόνα 14: Αλληλοκάλυψη ανακλάσεων στα σημεία ΘΗ1 και ΘΗ2.....	36
Εικόνα 15: Επιθυμητό χρώμα για τον χαρακτηρισμό της ενεργότητας.....	42
Εικόνα 16: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα για το ορυκτό μαγνησίτη στη θερμοκρασία έψησης του δείγματος στους 500°C και χρόνο 1 ώρα.....	45
Εικόνα 17: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας σε θερμοκρασία έψησης 550°C για χρόνο 2 ωρών.....	46
Εικόνα 18: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας για θερμοκρασία έψησης 550°C και σε χρόνο 3 ωρών.....	47
Εικόνα 19: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας για θερμοκρασία έψησης 700°C και σε χρόνο 3ών ωρών.....	48
Εικόνα 20: Διάγραμμα Χρόνου-Θερμοκρασίας-Μετατροπής (TTT) για την καυστική μαγνησία.....	57

Πίνακες

Πίνακας 1: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης του μαγνησίτη.....	44
Πίνακας 2: Κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου.....	50
Πίνακας 3: Αποτελέσματα προσδιορισμού ενεργότητας με αντιδραστήριο κιτρικού οξέος.....	51
Πίνακας 4: Σύγκριση του κρυσταλλικού μεγέθους του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας.....	53
Πίνακας 5: Σύγκριση του ποσοστού (%) του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας.....	54

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας και Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στην εργασία αυτή, έγινε προσπάθεια για την αξιολόγηση του μαγνησίτη από την Βόρεια Εύβοια για την παρασκευή καυστικής μαγνησίας, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Γ. Χρηστίδη. Την επιτροπή αξιολόγησης αποτέλεσαν ο επίκουρος καθηγητής Π. Γκαμαλέτσος και ο Δρ. Γ. Τριανταφύλλου.

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τον κύκλο των προπτυχιακών μου σπουδών θα ήθελα να απευθύνω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας κ. Γεώργιο Χρηστίδη για την ανάθεση αυτής της εργασίας, για τη μεταλαμπάδευση των γνώσεων του καθώς και για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Τριανταφύλλου για τη βοήθεια και το χρόνο του στην ανάλυση των δεδομένων και αποτελεσμάτων και για τις γνώσεις που μοιράστηκε.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αντώνιο Στρατάκη, για τη βοήθεια του και το χρόνο του για τον ορυκτολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD).

Ευχαριστώ επίσης τον κ. Πλάτωνα Γκαμαλέτσο που αποτέλεσε μέλος της εξεταστικής μου επιτροπής.

Ευχαριστώ τις φίλες μου για τις όμορφες στιγμές που ζήσαμε μαζί στα Χανιά κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μας χρόνων.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου, στους Παππούδες μου, στους γονείς μου και την αδερφή μου για την διαρκή υποστήριξη τους σε κάθε μου απόφαση και για την υλική αλλά και ψυχική υποστήριξη σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η διπλωματική μου εργασία αφιερώνεται σε αυτούς.

Σας ευχαριστώ....

Περίληψη

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση του κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη της Βόρειας Εύβοιας στην παραγωγή καυστικής μαγνησίας.

Η αξιολόγηση του μαγνησίτη πραγματοποιήθηκε για την κατασκευή ενός διαγράμματος χρόνου- θερμοκρασίας- μετατροπής (Time- Temperature- Transformation, TTT) του κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη. Τα δείγματα του μαγνησίτη θερμάνθηκαν σε φούρνο και οι θερμοκρασίες έψησης ήταν 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C και 1000 °C. Σε κάθε θερμοκρασία τα δείγματα παρέμειναν στο φούρνο για 1, 2, 3, 4 και 6 ώρες. Τα πυρωμένα δείγματα εξετάστηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (Powder X-ray Diffraction PXRD). Πραγματοποιήθηκε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων με τα λογισμικά Eva και Autoquan αντίστοιχα. Οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν είναι ο μαγνησίτης, το περίκλαστο, ο ασβεσίτης, ο δολομίτης και η άσβεστος. Επίσης με το πρόγραμμα Autoquan προσδιορίστηκε και το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου και η περιεκτικότητα των διαφόρων φάσεων. Με βάση τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης κατασκευάστηκε το διάγραμμα TTT, με το οποίο προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι έψησης στις οποίες εξαφανίζεται η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη και εμφανίζεται το περίκλαστο. Διαπιστώθηκε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (500 °C) η διάσπαση του μαγνησίτη σε περίκλαστο πραγματοποιείται βραδύτερα ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες η διάσπαση πραγματοποιείται πολύ γρήγορα.

Στη συνέχεια ακολούθησε ο προσδιορισμός της ενεργότητας όλων των δειγμάτων της καυστικής μαγνησίας με πρότυπο διάλυμα κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 0,4 M. Το κιτρικό οξύ αντιδρά με το περίκλαστο και προκύπτει κιτρικό μαγνήσιο και νερό. Η αντίδραση ολοκληρώνεται όταν παρατηρηθεί αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος από διαφανές σε ερυθρό και καταγράφεται ο χρόνος που χρειάστηκε για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Όσο μικρότερος είναι ο χρόνος καταγραφής της αντίδρασης τόσο πιο ενεργό είναι το υλικό. Ο χρόνος της αντίδρασης, άρα και η ενεργότητα της καυστικής μαγνησίας, εξαρτάται και από το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου. Όσο μικρότερο το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου τόσο πιο γρήγορη είναι η αντίδραση του με το κιτρικό οξύ. Τέλος τα δείγματα που ήταν ανενεργά ήταν αυτά στα οποία παρατηρώντας την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο PXRD δεν υπάρχει η ορυκτολογική φάση του περίκλαστου ή το ποσοστό του (%) σε περιεκτικότητα είναι μικρό.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι καυστική μαγνησία υψηλής ενεργότητας μπορεί να παραχθεί σε θερμοκρασία 550 °C και 3 έως 6 ώρες έψησης και στους 600 °C και χρόνο έψησης 2 έως 6 ώρες. Τέλος τα προϊόντα μεσαίας ποιότητας μπορούν να παρασκευαστούν σε ευρύτερο φάσμα

θερμοκρασιών και χρόνων από τους 700 °C έως τους 1000 °C για χρόνους θέρμανσης από μια έως 6 ώρες.

Λέξεις κλειδιά : κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης, καυστική μαγνησία, διάγραμμα TTT, ενεργότητα καυστικής μαγνησίας.

Abstract

This Diploma Thesis aims at evaluating the cryptocrystalline magnesite of North Evia for the production of caustic calcined magnesia.

The evaluation of magnesite was performed by means of a Time-Temperature-Transformation (TTT) diagram of cryptocrystalline magnesite. The magnesite samples were heated in a laboratory furnace at 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C and 1000 °C. At each temperature the samples were soaked for 1, 2, 3, 4 and 6 hours. The caustic calcined samples were examined by Powder X-ray Diffraction (PXRD). Qualitative analysis of the samples was performed with the Eva and Autoquan© version 2.80 software respectively. According to PXRD results, the studied samples are composed of magnesite, periclase, calcite, dolomite and lime.

The Autoquan© software was used to determine the crystal size of the periclase and the abundance of the various phases. Based on the results of the qualitative analysis, the TTT diagram was created, in order to determine the temperatures and firing times at which the phase of magnesite disappeared and the periclase appeared. It was found that at lower temperatures (500 °C) the decomposition of magnesite to periclase is slowly, while at higher temperatures the decomposition takes place at a fast rate.

The activity of all caustic calcined magnesia samples was determined with a standard solution of citric acid with a concentration of 0.4 M. Citric acid reacted with the periclase to wards the formation of magnesium citrate and water. The reaction was completed when the color of the solution changed from transparent to red, and the time required for the reaction to take place was recorded. The shorter the reaction time, the more active the material. The reaction time, and therefore the activity of the caustic magnesia, depended on the crystal size of the periclase. The smaller the crystal size of the periclase, the faster its reaction with citric acid and thus the more active the caustic calcined magnesia. Finally, the samples which were periclase-free or contained small amounts of periclase were inactive.

The results showed that high activity caustic magnesia may be produced at 550 °C and 3 to 6 hours soaking time and at 600 °C and 2 to 6 hours soaking time. Finally, medium quality products may be prepared over a wider range of temperatures and times from 700 °C to 1000 °C for soaking times 1 to 6 hours.

Key Words: cryptocrystalline magnesite, caustic calcined magnesia, TTT diagram, activity of caustic calcined magnesia

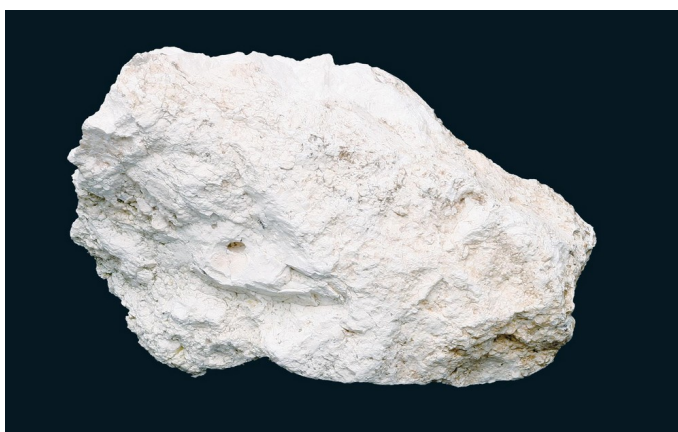
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγικά στοιχεία για τον μαγνησίτη

1.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του ορυκτού μαγνησίτης, στις κατηγορίες των κοιτασμάτων που εμφανίζεται άλλα και στα κοιτάσματα μαγνησίτη που υπάρχουν στην Ελλάδα. Επίσης γίνεται αναφορά στα προϊόντα του μαγνησίτη που είναι η καυστική μαγνησία και η δίπυρος μαγνησία καθώς και στις χρήσεις τους. Τέλος, καθώς ο μαγνησίτης ανήκει στο υπερβασικό τμήμα των οφιολίθων, γίνεται αναφορά στα οφιολιθικά συμπλέγματα.

1.2 Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά Μαγνησίτη

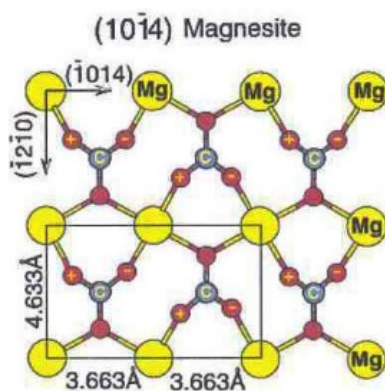
Το ορυκτό μαγνησίτης με χημικό τύπο $MgCO_3$, θεωρητικά αποτελείται από 47,8 % κ.β. MgO και 52,2 % κ.β. CO_2 και αποτελεί την πιο σημαντική πηγή οξειδίου του μαγνησίου MgO γνωστού και ως περίκλαστο. Ανήκει στην ομάδα των ανθρακικών ορυκτών και πιο συγκεκριμένα είναι μέλος της ομάδας του ασβεστίτη. Κρυσταλλώνεται σε ρομβόεδρα στο τριγωνικό σύστημα και η κρυσταλλική του δομή του είναι παρόμοια (ισότυπη) με εκείνη του ασβεστίτη, με λίγο μικρότερη κυψελίδα, λόγω του μικρού μεγέθους του ιόντος του μαγνησίου. Ο μαγνησίτης είναι ανθρακικό άλας του μαγνησίου και μαζί με το δολομίτη $(Ca,Mg)CO_3$ και τα ορυκτά των εβαποριτών καρναλλίτη $(K,Cl,MgCl_2 \cdot 6H_2O)$, μπισοφίτη $(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$ και κιζερίτη $(MgSO_4 \cdot H_2O)$ αποτελούν τα κύρια μη πυριτικά ορυκτά του Mg . (Χρηστίδης, 2012)



Εικόνα 1: Το ορυκτό μαγνησίτης (πηγή:<https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)

Στην Ελλάδα τα μεταλλεύματα μαγνησίτη αποτελούν φυσικές συγκεντρώσεις του εν λόγω ορυκτού με μικρή συνήθως συμμετοχή (<10%) δολομίτη, σερπεντίνη και πολύμορφων του πυριτίου. Ο μαγνησίτης αυτού του τύπου έχει συνήθως πολύ μικρή κοκκομετρία (μέγεθος κόκκων μικρότερο των 20μm) γι' αυτό και περιγράφεται σαν «κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης».

Χαρακτηριστικά του μαγνησίτη είναι ότι είναι σχετικά μαλακός και χημικά αδρανής. Η λάμψη του είναι υαλώδης, αλαμπής και η γραμμή σκόνης του είναι λευκή. Έχει πυκνότητα 2,9-3,1 g/cm³ και σκληρότητα 3,5-5 της κλίμακας Mohs. Ο σχισμός του είναι τέλειος κατά (10-11). Το χρώμα του μαγνησίτη, όταν δεν περιέχει ξένες προσμίξεις, είναι λευκό και μοιάζει με τον ασβεστίτη. Γι' αυτό, ενώ το ορυκτό μαγνησίτης ήταν γνωστό πριν από πολλούς αιώνες, δεν είχε διακριθεί από τον ασβεστίτη και μόνο το 1755 αναγνωρίστηκε σαν ξεχωριστό ορυκτό. (Παντελάκη,1993)



Εικόνα 2: Κρυσταλλικό πλέγμα μαγνησίτη. (πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)

Για την περιγραφή του μαγνησίτη χρησιμοποιούνται, ο όρος «μαγνησίτης» με τη στενή έννοια που αναφέρεται μόνο στο ανθρακικό μαγνήσιο με τη σημασία του ορυκτού και ο όρος «λευκόλιθος» που αναφέρεται στο λευκό χρώμα του ορυκτού.

1.3 Κοιτάσματα μαγνησίτη

Αν και οι εμφανίσεις του μαγνησίτη έχουν περίπλοκο τρόπο γένεσης κυρίως συναντάται σε τρεις τύπους από τους οποίους οι δυο πρώτοι διαφέρουν ως προς την υφή. (Παντελάκη, 1993)

- i. Κρυσταλλικός μαγνησίτης.
- ii. Κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης, γνωστός στην Ελλάδα ως λευκόλιθος.
- iii. Ιζηματογενούς προέλευσης μαγνησίτης.

1.3.1 Κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη

Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης παρουσιάζεται σε μετασωματικά κοιτάσματα, σε μεταδολομίτες και έχει εμφανή κρυσταλλικότητα. Έχει σκληρότητα 3,5-4 στην κλίμακα Mohs και ειδικό βάρος $3,02 \text{ g/cm}^3$ (ή καμιά φορά περισσότερο λόγω της παρουσίας σιδήρου). Αποτελείται από κόκκους συνήθως μεγαλύτερους από 1mm και εμφανίζεται με ποικιλία χρωμάτων (κίτρινο, κόκκινο, γκρι και σπανιότερα λευκό) λόγω προσμίξεων. (Χρηστίδης, 2012)

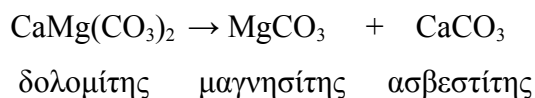
Τα ορυκτά που σχηματίζονται στα κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη είναι συνήθως μαγνησίτης, δολομίτης, τάλκης, χλωρίτης, οπάλιος και χαλαζίας ενώ η παρουσία οργανικής ύλης είναι συχνή.

Χαρακτηριστικό των περισσότερων κοιτασμάτων κρυσταλλικού μαγνησίτη είναι ότι, μετά το σχηματισμό τους, έχουν υποστεί μερική αντικατάσταση από υπολειμματικά διαλύματα πλούσια σε ασβέστιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυστάλλων δολομίτη ο οποίος αρχίζει από τα όρια κόκκων και ρωγμών που έχουν δημιουργηθεί τεκτονικά.

Με βάση τα παραπάνω, ο μαγνησίτης δημιουργείται από την επίδραση πυριγενών πετρωμάτων και των συνδεδεμένων με αυτά διαλυμάτων σε δολομίτες και ασβεστολίθους σε δυο στάδια. (Χρηστίδης, 2012)

- Στο 1^ο στάδιο, τα διαλύματα πλούσια σε CO_2 επιδρούν στον προϋπάρχοντα δολομίτη σε θερμοκρασίες μικρότερες των 200°C και οδηγούν στη δημιουργία ρευστών με λόγο $\text{Ca:Mg}=1$

- Στο 2^ο στάδιο, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της αποδολομιτίωσης όπου τα διαλύματα του πρώτου σταδίου θερμαίνονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C και έτσι ο δολομίτης μετατρέπεται σε μαγνησίτη και ασβεσίτη.



Κοιτάσματα κρυσταλλικού μαγνησίτη εμφανίζονται στην Αυστρία, Βραζιλία, ΗΠΑ, Ρωσία και Σλοβακία κ.α. (Χρηστίδης, 2012)

1.3.2 Κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη

Ο κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης συναντάται συνήθως υπό μορφή φλεβών ή ακανόνιστων μαζών που διαχωρίζουν σερπεντινικά πετρώματα (πλούσια σε Mg) και αποτελούνται από κρυστάλλους μεγέθους συνήθως μικρότερο από 10 μm. Είναι συμπαγής και παρουσιάζει κογχώδη/οστρακοειδή θραυσμό. Παλιότερα είχε καθιερωθεί για αυτούς ο όρος άμορφος μαγνησίτης, επειδή υπήρχε η αντίληψη ότι βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση. Κατόπιν αποδείχθηκε ότι είναι κρυπτο-έως μικρο-κρυσταλλικός. Έχει υψηλότερη καθαρότητα από τον κρυσταλλικό μαγνησίτη και χρώμα συνήθως από λευκό έως καστανόλευκο, όμως κυρίως είναι λευκός εξαιτίας της απουσίας προσμείξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα. Μακροσκοπικά μοιάζει με λευκή πορσελάνη. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 3.5 έως 5 κατά Mohs και το ειδικό του βάρος μεταξύ 2.9 και 3. (Παντελάκη, 1993)

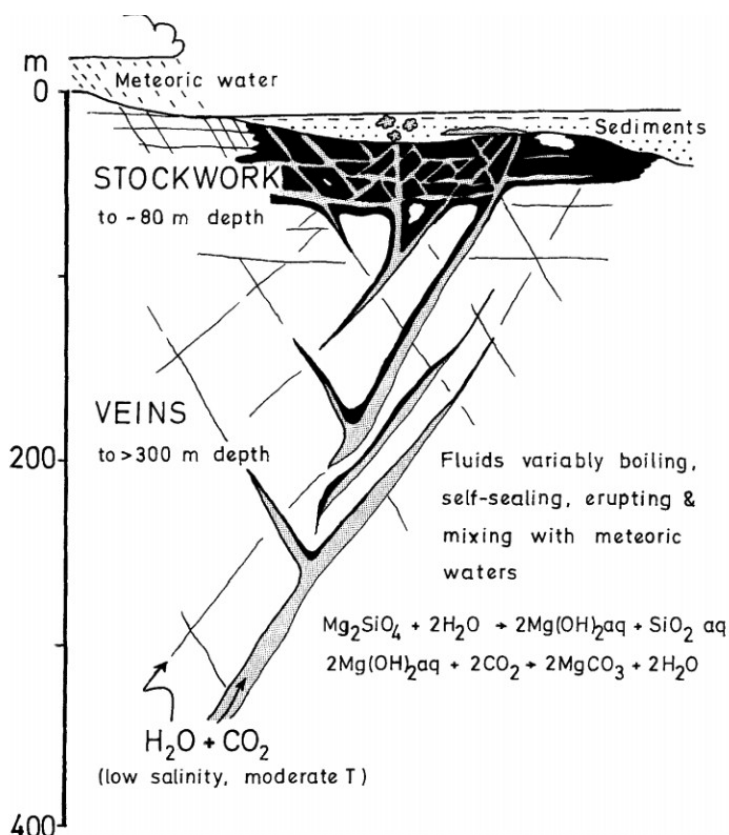
Τρεις απόψεις έχουν προταθεί για τη γένεση των κοιτασμάτων κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη, οι οποίες οδηγούν αυτόματα σε παραδοχή διαφορετικής ηλικίας και διαφορετικών γεωδυναμικών συνθηκών. Οι δυο πρώτες απόψεις προέκυψαν μετά από λεπτομερή μελέτη των κοιτασμάτων μαγνησίτη της Βάβδου Χαλκιδικής, ενώ η τρίτη άποψη μετά από τη μελέτη κοιτασμάτων μαγνησίτη της Β. Εύβοιας.

Σύμφωνα με την πρώτη άποψη, ο μαγνησίτης δημιουργήθηκε από υπεργενετικές διεργασίες. Μετεωρικό νερό που περιέχει διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο προέρχεται από την ατμόσφαιρα, αντιδρά με το πέτρωμα και εκχυλίζει μαγνήσιο στο διάλυμα. Το διάλυμα αυτό κινείται προς τα κάτω, εμπλουτίζεται με μαγνήσιο και όταν γίνει υπέρκορο αποθέτει μαγνησίτη με μορφές stockwork και φλεβών. (orykta.gr)

Σύμφωνα με τη δεύτερη άποψη , διαλύματα πλούσια σε διοξείδιο του άνθρακα , τα οποία προήλθαν από την απομάκρυνση του νερού που βρισκόταν σε Μεσοζωικά ιζήματα, που κατά τη διαγένεση βρισκόταν κάτω από τα υπερβασικά πετρώματα, απέθεσαν τον μαγνησίτη. Η αντίδραση τους με υπερβασικά πετρώματα προκάλεσε εμπλουτισμό σε μαγνήσιο και πυρίτιο. Όταν τα διαλύματα πλησίασαν την επιφάνεια, η πίεση του διοξειδίου του άνθρακα ελαττώθηκε με αποτέλεσμα ο μαγνησίτης να αποτεθεί σε ρηξιγενές ζώνες και σε ρωγμές του πετρώματος. Το πυρίτιο αποτέθηκε πολύ κοντά στην επιφάνεια μετά τον μαγνησίτη.(orykta.gr)

Κατά την τρίτη άποψη, η ανάμειξη ανερχόμενων πλούσιων σε διοξείδιο του άνθρακα διαλυμάτων με μετεωρικό νερό σχημάτισε διαλύματα χαμηλής θερμοκρασίας από τα οποία σχηματίστηκε ο μαγνησίτης. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από τη μελέτη της ισοτοπικής σύστασης του άνθρακα και του οξυγόνου του μαγνησίτη με νερά σημερινών θερμών πηγών, παραπέμπει σε διεργασίες δημιουργίας διαλυμάτων χαμηλής θερμοκρασίας λόγω προσφοράς θερμότητας από μαγματική πηγή. Η πηγή θερμότητας πιθανών να συνδέεται από ηφαιστειακή δραστηριότητα.(orykta.gr)

Κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη απαντούν στην Κροατία, Σερβία , Ελλάδα , Ινδία και Τουρκία.



Εικόνα 3: Κοιτάσμα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη, φλεβικού τύπου (Pohl, 1990).

Οι δυο παραπάνω τύποι μαγνησίτη, ο κρυσταλλικός και ο κρυπτοκρυσταλλικός, διαφέρουν ως προς την καθαρότητα, τη σκληρότητα και το ειδικό βάρος (ε.β.). Ο κρυσταλλικός μαγνησίτης απαντά υπό μορφή ευμεγεθών κρυστάλλων με μέγεθος που μπορεί να φτάσει έως και μερικά εκατοστά, είναι βαρύτερος, λιγότερο σκληρός (ε.β. 3.02g/cm^3 , σκληρότητα 3.5-4.0) και σπάνια βρίσκεται με τη μορφή διαυγών κρυστάλλων. Αντιθέτως, ο κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης (ή λευκόλιθος), είναι μικροκρυσταλλικός με χαμηλότερο ειδικό βάρος ($2.9\text{-}3\text{ g/cm}^3$), μεγαλύτερη σκληρότητα (3.5-5) και περισσότερο καθαρός. Το μεγαλύτερο ειδικό βάρος του κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη οφείλεται στην παρουσία σιδήρου, που μαζί με τον ασβεστίτη (CaCO_3), άργιλο (Al_2O_3) και πυρίτιο (SiO_2) βρίσκονται στον μαγνησίτη.

Η ποιότητα του μαγνησίτη και αναλόγως η τιμή του στην αγορά, εξαρτάται από την παρουσία προσμίξεων. Οι κυριότερες προσμίξεις που συναντώνται στον μαγνησίτη είναι το πυρίτιο (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3) και σίδηρος (Fe_2O_3). Ο Ελληνικός μαγνησίτης περιέχει σε μικρά ποσοστά προσμίξεις με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από λευκό χρώμα έχοντας αρκετά μεγάλη εμπορική αξία στην αγορά.

1.3.3 Κοιτάσματα ιζηματογενούς μαγνησίτη

Εκτός από τους παραπάνω τύπους είναι γνωστοί οι μαγνησίτες ιζηματογενούς προέλευσης, οι οποίοι προκύπτουν από την αποσάθρωση κοιτασμάτων μαγνησίτη κρυπτοκρυσταλλικού τύπου. Το υλικό της αποσάθρωσης μεταφέρεται και αποτίθεται σε λιμναίο περιβάλλον με τη μορφή ιζημάτων που περιέχουν κυρίως μαγνησίτη (MgCO_3), βρουσίτη (Ca(OH)_2), δολομίτη ($\text{CaMg(CO}_3)_2$) και πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου. Οι μαγνησίτες αυτοί μοιάζουν με μάργα και εμφανίζονται σε Τριτογενές λεκάνες πλούσιες σε σερπεντινίτες. Σε τέτοιου είδους κοιτάσματα απαντώνται εκτός από το μαγνησίτη, υδρομαγνησίτης ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) και χουντίτης ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$). (Χρηστίδης, 2012)

1.3.4 Μορφολογία των κοιτασμάτων κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη

Τα κοιτάσματα του μαγνησίτη εμφανίζονται με τις παρακάτω μορφές :

- Φλέβες, πάχους 5 cm έως 4 m ή/και περισσότερο οι οποίες διασχίζουν σερπεντινίτη.
- Αλληλοτεμνόμενα φλεβίδια που σχηματίζουν πλέγματα (stockworks).
- Ανώμαλοι/ακανόνιστοι όγκοι/μάζες (σωροί) έως φακοί διαφόρων διαστάσεων και πολλές φορές όγκου πολλαπλών κυβικών μέτρων.



Εικόνα 4: Φλέβες μαγνησίτη ΒΔ κατευθυνσης (λευκό χρώμα) σε υπερβασικό πέτρωμα (σκούρο χρώμα). Από κοιτάσμα στην Β. Ευβοία. (πηγή : <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/metalleytika-orykta/43-magnisitis>).

Οι φλέβες και τα φλεβίδια συνδέονται με την τεκτονική της περιοχής. Λόγω τεκτονικής δημιουργήθηκαν τα ρήγματα, θρυμματίστηκε ο σερπεντινίτης με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν μικρές και μεγάλες ρωγμές οι οποίες στη συνέχεια πληρώθηκαν από τον μαγνησίτη. Επίσης, σε πολλές περιπτώσεις ο κατακερματισμός του μητρικού πετρώματος λόγω τεκτονισμού διευκόλυνε το σχηματισμό κοιτασμάτων, με τη μορφή διασταυρούμενων φλεβών. Ο τύπος αυτός επικρατεί στους μαγνησίτες που υπάρχουν στην Ελλάδα. (Παντελάκη, 1993)



Εικόνα 5: Μετάλλευμα μαγνησίτη τύπου πλέγματος φλεβών (Stockwork). (πηγή orykta.gr)

1.3.5 Κοιτάσματα μαγνησίτη στην Ελλάδα

Τα Ελληνικά κοιτάσματα μαγνησίτη είναι φλεβικού ή ιζηματογενούς τύπου. Τα πρώτα συνδέονται αποκλειστικά με οφιόλιθους και έχουν αναπτυχθεί μέσα σε σερπεντινίτες, συχνά σχιστοφυείς, σχηματίζοντας ζώνες μεγάλου πάχους και μήκους πολλών χιλιομέτρων.

Ο Ελληνικός μαγνησίτης είναι μικροκρυσταλλικός, συμπαγής μέχρι πορώδης και σκληρός μέχρι εύθρυπτος. Έχει χρώμα λευκό και όταν είναι πολύ καθαρός είναι κατάλευκος. Δεν έχει σχισμό ενώ η θραύση του είναι κογχώδης. Στα κοιτάσματα του ο μαγνησίτης σπάνια συναντάται σε μεγάλη καθαρότητα. Συνήθως συνυπάρχουν με αυτόν και άλλες ενώσεις σε μικρές όμως ποσότητες όπως πυρίτιο (SiO_2), ασβεστίτης (CaO), άργιλος (Al_2O_3) και σύδηρος (Fe_2O_3). (Παντελάκη, 1993)

Στον εμπορεύσιμο μαγνησίτη το SiO_2 κυμαίνεται από 0.3 έως 6% κ.β. και το CaO από 0.7 έως 5% κ.β. Έχει αποδειχθεί ότι στις μεγάλες συγκεντρώσεις μαγνησίτη τα οξείδια πυριτίου (SiO_2) και ασβεστίου (CaO) έχουν μικρές τιμές, ενώ η μεταξύ τους σχέση είναι $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1:2$. Αντίθετα στις διασταυρούμενες φλέβες οι τιμές τους είναι κατά κανόνα υψηλότερες και συνήθως παρατηρείται μια δευτερογενής πυριτίωση. Στην περίπτωση αυτή υπάρχει συνήθως η σχέση $\text{SiO}_2:\text{CaO}=2:1$. Η αναλογία $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1:2$ προτιμάται στην παρασκευή της δίπυρης μαγνησίας γιατί κατά την πύρωση δημιουργούνται πυριτικά ορυκτά με υψηλό σημείο τήξεως, όπως διάφορες

μορφές πυριτικού ασβεστίου. Αντίθετα ο λόγος $\text{SiO}_2:\text{CaO}=2:1$ οδηγεί στη δημιουργία εύτηκτων ενώσεων όπως ο μοντισελλίτης ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$) και ο μερβινίτης ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) κατά την πύρωση με αποτέλεσμα την προβληματική λειτουργία των πυρίμαχων. (Χρηστίδης, 2012)

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα φλεβικού τύπου απαντούν στη Χαλκιδική (Βασιλικά, Βάβδος, Πολύγυρος, Γερακινή, Ορμούλια, Σήμαντρα κ.α) και είναι μοναδικά σε εκμετάλλευση. Παρόμοια κοιτάσματα υπάρχουν στη Βόρεια Εύβοια (Μαντούδι, Προκόπι, Λίμνη, Αφράτι, Βασιλικά). Επίσης εμφανίσεις μαγνησίτη υπάρχουν στο Γομάτι, την Κοζάνη, τα Γρεβενά, την Αταλάντη, την Ερμιόνη, τη Λέσβο (Βασιλικά, Βουβάρι), Σέρρες (Νιγρίτα) κ.α. (Τσιραμπίδης & Φιλίππιδης, 2013)

Στην Χαλκιδική ο λευκόλιθος απαντά μέσα σε σερπεντινωμένο περιδοτίτη υπό μορφή φλεβών πάχους 0.1-1.5m και υπό μορφή stockworks με πάχος φλεβιδίων 4-40cm. Η εκμετάλλευση είναι επιφανειακή. Μετά το πρώτο στάδιο εμπλουτισμού, που είναι η χειροδιαλογή ή με φωτοκύτταρα, ακολουθεί το κύριο στάδιο του εμπλουτισμού που βασίζεται στο διαφορετικό ειδικό βάρος του καθαρού μαγνησίτη ($2.8-3.1\text{g/cm}^3$) από τον μη αμιγή λευκόλιθο που περιέχει προσμίξεις CaCO_3 και SiO_2 , του οποίου το ειδικό βάρος κυμαίνεται από 2.5g/cm^3 έως 2.7g/cm^3 .

Στην Εύβοια ο λευκόλιθος απαντά, επίσης, μέσα σε σερπεντινωμένους περιδοτίτες. Καταλαμβάνει μια ζώνη μήκους 18 km και πάχους 200-250 m και απαντά με τη μορφή φακών, φλεβών ή Stockworks.¹

Ιζηματογενούς προέλευσης, δευτερογενές κοίτασμα, στον Ελληνικό χώρο είναι το κοίτασμα στην Αιανή Κοζάνης, όπου ο λευκόλιθος απαντά σε στρώματα εναλλασσόμενα με μάργες, αργίλους και ψαμμίτες, τα οποία δημιουργούν μεγάλο πρόβλημα στον εμπλουτισμό.²

Οι εταιρίες ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ ΑΕ και ΤΕΡΝΑ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ ΑΕ δραστηριοποιούνται στον τομέα εξόρυξης και εκμετάλλευσης του λευκόλιθου στην Ελλάδα. Η εταιρία ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΛΕΥΚΟΛΙΘΟΙ ΑΕ αποτελεί τη μεγαλύτερη εξαγωγική επιχείρηση μαγνησίας στην ΕΕ και τη μεγαλύτερη σε πωλήσεις καυστικής μαγνησίας παγκοσμίως. Η εταιρία εξάγει μαγνησίτη, καυστική και δίπτυρη μαγνησία και πυρίμαχες μάζες. Το 93% της παραγωγής εξάγεται κυρίως προς την ΕΕ αλλά και προς τις ΗΠΑ, όπως και προς άλλες χώρες της Μέσης Ανατολής και την Αυστραλία. Η νέα εταιρία ΒΙΟΜΑΓΝ ΑΜΕΤΒΕ ΑΕ του ομίλου επιχειρήσεων ΓΕΚ-ΤΕΡΝΑ ΑΕ διαθέτει 14 κοιτάσματα λευκολίθου στην Β. Εύβοια και 4 κοιτάσματα στη Χαλκιδική.(orykta.gr)

Το δείγμα μαγνησίτη της παρούσας εργασίας ανήκει, όπως και όλοι οι ελληνικοί μαγνησίτες, στους κρυπτοκρυσταλλικούς μαγνησίτες και συγκεκριμένα μας παραχωρήθηκε από την εταιρία ΒΙΟΜΑΓΝ ΑΜΕΤΒΕ ΑΕ.

1(πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)

2(πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)

1.4. Οφιολιθικά συμπλέγματα

Η περιοχή του Μαντουδίου στην Εύβοια, όπου όπως προαναφέρθηκε έγινε η δειγματοληψία για την παρούσα διατριβή, ανήκει στην Υποπελαγονική Ζώνη. Κύριο χαρακτηριστικό της ζώνης αυτής είναι οι μεγάλες οφιολιθικές μάζες και η συνοδεύουσα αυτές σχιστοκερατολιθική διάπλαση που έχει μεγάλη εξάπλωση. Η ζώνη αυτή ονομάζεται και «ζώνη οφιολίθων» ή ακόμα και «ζώνη της Όρθυος» επειδή η σπουδαιότερη ακολουθία βρίσκεται στο ομώνυμο βουνό. Ο μαγνησίτης βρίσκεται στο υπερβασικό τμήμα των οφιολίθων, η ανάπτυξή του στον χώρο ακολουθεί τις γεωτεκτονικές γραμμές της τοπικής τεκτονικής και η προέλευση του είναι υδροθερμική. (Μουντράκης, 2010)

1.4.1 Σύντομη περιγραφή του όρου «οφιολίθους»

Τα κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη σχετίζονται με οφιολιθικά συμπλέγματα . Ο όρος «οφιολίθους» αναφέρθηκε πρώτη φορά από τον Brogniart (1813) και προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «όφις» (φίδι) και «λίθος» για την περιγραφή των σκουροπράσινων μαγματικών πετρωμάτων , που παρουσιάζουν εμφάνιση, όμοια με αυτή των φιδιών. Αργότερα ο ίδιος επιστήμονας(1827), συμπεριέλαβε στον όρο τα γαββρικά και τα βασικά ηφαιστειακά πετρώματα που συνυπάρχουν στο σχηματισμό. Κατά καιρούς χρησιμοποιήθηκε ο όρος οφιοασβεστίτης για την περιγραφή σερπεντινιτών που είναι αναμειγμένοι με ασβεστιτικά ορυκτά.

Έναν αιώνα αργότερα, προτάθηκε από τον Steinmann (1927), η γνωστή από τους επιστήμονες ως η «τριάδα του Steinmann» η οποία αναφερόταν στην περιγραφή μια ακολουθίας μαγματικών πετρωμάτων που αποτελείται στα κατώτερα τμήματα από υπερβασικά πετρώματα, ακολουθούν τα γαββρικά και στα ανώτερα τα διαβασικά πετρώματα, που καλύπτονται από πελαγικά ιζήματα.

Στο διεθνές συνέδριο Penrose της γεωλογικής Εταιρίας της Αμερικής (1972) που έγινε στη Λευκωσία, για την αποφυγή λανθασμένης χρήσης του όρου αποσαφηνίστηκε η έννοια «οφιολίθος» και καθιερώθηκε η χρήση του όρου για την περιγραφή ενός συγκεκριμένου συμπλέγματος μαφικών και υπερμαφικών πετρωμάτων, τα οποία συνδέονται πολλές φορές με ιζήματα βαθιάς

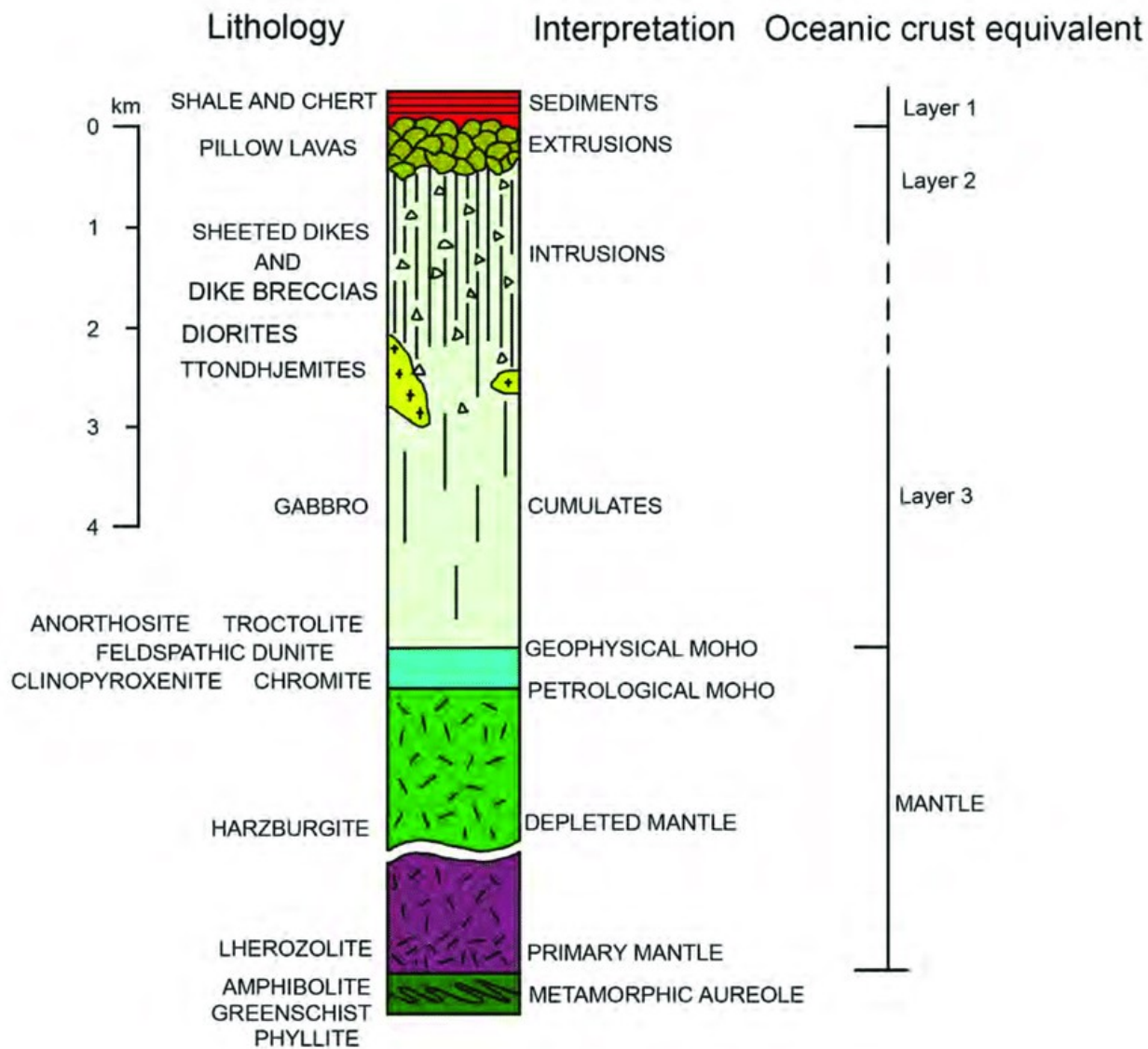
θάλασσας. Ο όρος οφιολίθος δεν πρέπει να χρησιμοποιείται για την περιγραφή ενός είδους πετρώματος ή μιας λιθολογικής μονάδας κατά την χαρτογράφηση, αλλά για να εκφράσει ένα σύμπλεγμα που αποτελείται από συγκεκριμένα πετρώματα, τα οποία διατάσσονται στρωματογραφικά όπως τα αντίστοιχα πετρώματα του συμπλέγματος του Τροόδους της Κύπρου.

1.4.2. Στρωματογραφική ακολουθία των οφιολιθικών συμπλεγμάτων

Αργότερα ο Moores (1982) συμπλήρωσε τη στρωματογραφική ακολουθία των οφιολίθων. Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα οφιολιθικό σύμπλεγμα από τα κατώτερα προς τα ανώτερα στρώματα παρουσιάζει την εξής ακολουθία, κατ' αντιστοιχία με το σύμπλεγμα του Τροόδους:

- Μανδυακή σειρά, που αποτελείται από χαρτσβουργίτες, λερζόλιθους και δουνίτες, συνήθως με μεταμορφική τεκτονική υφή, οι οποίοι συνήθως συνοδεύονται από χρωματικά κοιτάσματα ασκοειδούς τύπου.
- Σωρευτική σειρά που αποτελείται από εστρωμένα υπερβασικά πετρώματα στα κατώτερα τμήματα (δουνίτες, πυροξενίτες) που εξελίσσονται σε γαββρικά πετρώματα (σειρά γάββρων)
- Γαββρικό σύμπλεγμα πολλαπλών φλεβών, αποτελείται από διαβασικά σώματα, ή/και διαβασικές φλέβες
- Βασικό ηφαιστειακό σύμπλεγμα , περιλαμβάνει λάβες οι οποίες συχνά εμφανίζουν προσκεφαλοειδείς δομές (pillow lavas)
- Ιζήματα βαθιάς θάλασσας

Να σημειωθεί ότι λόγω της επίδρασης εξωγενών γεωλογικών διεργασιών όπως η αποσάθρωση και η διάβρωση, καθώς επίσης και ενδογενών παραγόντων όπως οι τεκτονικές και μεταμορφικές διεργασίες, μια οφιολιθική ακολουθία μπορεί να εμφανίζεται διαμελισμένη ή/και με ελλιπή στρωματογραφική ανάπτυξη. Εξακολουθεί όμως να αντιπροσωπεύει ένα οφιολιθικό σύμπλεγμα και αποτελεί τον συνηθέστερο τρόπο εμφάνισης του.



Εικόνα 6: Στρωματογραφική στήλη μιας ιδανικής οφιολιθικής ακολουθίας.

1.5 Προϊόντα κατεργασίας του Μαγνησίτη

Ο όρος μαγνησίτης αναφέρεται μόνο στο φυσικό ορυκτό. Στο εμπόριο όταν λέμε «μαγνησίτης» εννοούμε και τα προϊόντα του, δηλαδή την καυστική μαγνησία και τη δίπυρη μαγνησία. Η μαγνησία παράγεται συνήθως μέσω θερμικής διάσπασης από τον κρυπτοκρυτσαλλικό αλλά και από τον κρυσταλλικό μαγνησίτη. Άλλη εμπορικά σημαντική πηγή μαγνησίας προέρχεται από τη χημική επεξεργασία του θαλασσινού νερού μέσω της οποίας παράγεται η σύνθετη μαγνησία. (Χρηστίδης, 2012)

Η καυστική μαγνησία (caustic calcined magnesia), είναι το προϊόν που παράγεται όταν ο μαγνησίτης θερμανθεί στους 500-1200°C. Με τη θέρμανση το μεγαλύτερο μέρος του CO₂ απομακρύνεται, ανάλογα με τη θερμοκρασία του ψησίματος και το υλικό παραμένει χημικά ενεργό, είναι πορώδης και χαμηλής πυκνότητας. (Χρηστίδης, 2012)

Η διεργασία περιγράφεται από την αντίδραση:



μαγνησίτης περίκλαστο διοξείδιο του άνθρακα

Πολύ εύκολα ενυδατώνεται προς Mg(OH)₂ ή ενανθρακώνεται προς MgCO₃ ακόμα και με την υγρασία ή το CO₂ της ατμόσφαιρας.

Το περίκλαστο (MgO) που προκύπτει από την παραπάνω διάσπαση είναι κρυσταλλικό, αλλά με πολύ μικρό μέγεθος κόκκων και εξαιρετικά ενεργό.

Η δίπυρη μαγνησία (dead burnt magnesite), είναι το προϊόν που παράγεται από την καύση του μαγνησίτη σε θερμοκρασία υψηλότερη των 1450 °C για αρκετή ώρα και περιέχει λιγότερο από 0.5% CO₂. Η δίπυρη μαγνησία έχει μεγάλη σκληρότητα και πυκνότητα. Είναι χημικά αδρανής, έχει πού καλές πυρίμαχες ιδιότητες καθώς παρουσιάζει υψηλό σημείο τήξης και μηχανική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο όρος «μαγνησία υψηλής περιεκτικότητας σε MgO» αναφέρεται στη δίπυρη μαγνησία που περιέχει περισσότερο από 96% MgO και έχει ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 3,2 g/cm³ λόγω της θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες και της πυροσυσσωμάτωσης. (Παντελάκη, 1993)

Η καυστική και η δίπυρη μαγνησία διαφέρουν κυρίως στην πυκνότητα, στη δομή του κρυστάλλου και στο σημείο τήξης.

Ο ορυκτολογικός όρος περίκλαστο, χρησιμοποιείται στο εμπόριο για τη δίπυρη μαγνησία, η οποία έχει υψηλό περιεχόμενο σε MgO. Το περίκλαστο θεωρείται ότι μαζί με τον στισοβίτη (πολύμορφο του χαλαζία) είναι από τα κύρια συστατικά του κατώτερου μανδύα. Το περίκλαστο

εμφανίζεται σπάνια στη φύση. Τέλος, ο όρος τυπική περιεκτικότητα (standard grade) αναφέρεται σε μαγνησία χαμηλής περιεκτικότητας σε MgO.



Εικόνα 7: Περίκλαστο (πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)



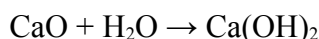
Εικόνα 8: Κρυσταλλικό πλέγμα του περίκλαστου (Πηγή: <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>)

Η συνθετική μαγνησία παράγεται εύκολα από το θαλασσινό νερό με χρήση ασβέστου. Σε πολλές χώρες στις οποίες η ύπαρξη μαγνησίτη είναι σπάνια ή ανύπαρκτη στηρίχθηκαν στην εκμετάλλευση του θαλασσινού νερού που αποτέλεσε φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή της σύνθετης μαγνησίας. Η συνθετική μαγνησία αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παρασκευή δίπτυρης μαγνησίας στις ΗΠΑ. (Χρηστίδης, 2012)

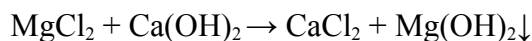
Η βιομηχανική παραγωγή αυτού του είδους μαγνησίτη περιλαμβάνει πρώτα την παραγωγή του μέσου κατακρήμνισης και έπειτα ακολουθεί η παραγωγή της. Αρχικά παράγεται η άσβεστος CaO μέσω φρύξεως ασβεστολίθου (CaCO_3) ή δολομίτη ($(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$).



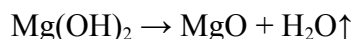
Στη συνέχεια η άσβεστος ενυδατώνεται.



Έπειτα αναμιγνύεται με θαλασσινό νερό. Επειδή το θαλασσινό νερό περιέχει πολλά διαλυμένα συστατικά (θειικά, ανθρακικά και χλωριούχα) εκτός από το MgCl_2 θα πρέπει να απομακρυνθούν αυτά πριν την καταβύθιση του Mg(OH)_2 .



Έπειτα πλάκες υλικού που περιέχουν 50-75% στερεής μάζας πυρώνονται σε θερμοκρασία 900°C και με αυτόν τον τρόπο προκύπτει η καυστική μαγνησία.



Γενικά η σύνθετη μαγνησία έχει υποδεέστερες φυσικές ιδιότητες σε σύγκριση με την φυσική. Κύριο μειονέκτημα της μαγνησίας αυτής είναι η περιεκτικότητα της σε βόριο, το οποίο δρα σαν εύτηκτο για τα πυρίμαχα τούβλα. (Παντελάκη, 1993)

1.6 Χρήσεις μαγνησίτη και προϊόντων

Ο καθαρός μη επεξεργασμένος μαγνησίτης έχει ελάχιστες εφαρμογές στη βιομηχανία. Αποτελεί φθηνή πηγή MgO. Τα χαρακτηριστικά του μαγνησίτη όπως προαναφέρθηκε είναι το λευκό χρώμα, η σχετικά χαμηλή σκληρότητα, η απορροφητικότητα και η χημική αδράνεια που παρουσιάζει ως πρώτη ύλη. Για τον λόγο αυτό ενδείκνυται για χρήση ως βελτιωτικό εδαφών, λιπάσματα, πληρωτικό σε ελαστικά, πλαστικά, χρώματα και χαρτί, στην παραγωγή γυαλιού, σε εκρηκτικά και κεραμικά. Ιδιαίτερα στα κεραμικά, η προσθήκη 2-4% μαγνησίτη μειώνει το πορώδες και αυξάνει τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επίσης χρησιμοποιείται ως απορροφητικό και χημικά αδρανές μέσο σε εντομοκτόνα και μικροβιοκτόνα. (Kimyongur & Scott, 1986)

Η Καυστική μαγνησία, λόγω της υψηλής καθαρότητας σε μαγνήσιο χρησιμοποιείται σε κεραμικά οικιακής χρήσης, όπως επίσης και σε πυρίμαχα κεραμικά. Η καυστική μαγνησία έχει μεγάλη τάση για αντίδραση και ισχυρές προσροφητικές ιδιότητες. Στον κατασκευαστικό τομέα η καυστική μαγνησία χρησιμοποιείται ως αποδέκτης οξέων, ως καταλύτης, ως λευκή χρωστική και πληρωτικό σε ελαστικά, χρώματα και πλαστικά. Η καυστική μαγνησία υψηλής ενεργότητας χρησιμοποιείται ως επιβραδυντικό καύσης. Μέτριας ενεργότητας καυστική μαγνησία χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική βιομηχανία, σε οδοντόπαστες και καλλυντικά. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία χάλυβα, στην τσιμεντοβιομηχανία (τσιμέντα sorel), στη βιομηχανία θεικού οξέος, ζάχαρης και στις ζωοτροφές. (Kimyongur & Scott, 1986)

Η Δίπτυρη μαγνησία, μαζί με άνθρακα χρησιμοποιείται στην παραγωγή πυρίμαχων πλίνθων και πυρίμαχες μάζες, στην παραγωγή μαγνησίου και μονωτικών καλωδίων. Οι πυρίμαχοι πλίνθοι που παράγονται από μίγματα δίπτυρης μαγνησίας – χρωμίτη (30-40%) δίνουν ένα τελικό προϊόν με υψηλή πυκνότητα και ομοιογένεια. Αυτοί παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε διάβρωση και μηχανική καταπόνηση και υψηλές θερμοκρασίες. Οι επενδύσεις υψικαμίνων (πχ στη χαλυβουργία) γίνονται με πλίνθους και μονολιθικά πυρίμαχα μαγνησίου. Τα πυρίμαχα που κατασκευάζονται από δίπτυρη μαγνησία χαρακτηρίζονται ως βασικά πυρίμαχα, εξαιτίας του βασικού χαρακτήρα του MgO . Για υλικά υψηλής ποιότητας η δίπτυρη μαγνησία πρέπει να έχει $MgO > 95\%$, $CaO < 2.5\%$, $Fe_2O_3 + Al_2O_3 < 1\%$, $SiO_2 < 1.5\%$ (Παντελάκη, 1993).

Κεφάλαιο 2: Διάγραμμα TTT

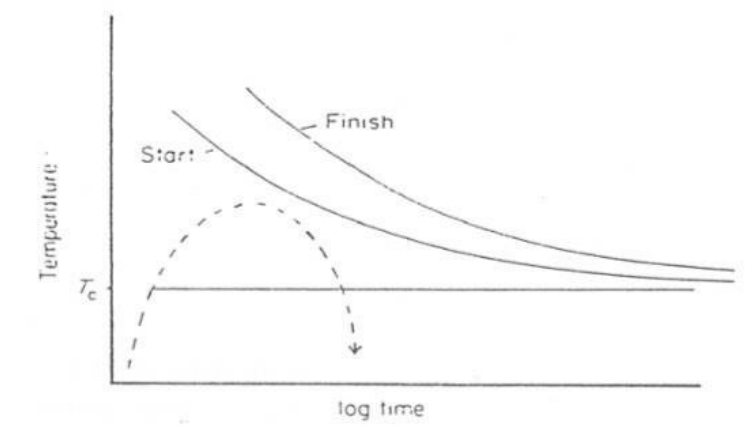
2.1 Εισαγωγή

Ο κύριος στόχος αυτής της εργασίας είναι να καθοριστεί ένα διάγραμμα χρόνου – θερμοκρασίας – μετατροπής (Time – Temperature – Transformation, TTT- diagram) για την καυστική μαγνησία με αποσύνθεση φυσικού κρυσταλλικού μαγνησίτη σε μια σειρά θερμοκρασιών και χρόνων, ώστε να μελετηθεί πως επηρεάζει ο χρόνος και η θερμοκρασία τη μετατροπή του μαγνησίτη σε καυστική μαγνησία καθώς και για το χαρακτηρισμό των προϊόντων του. Με αυτό τον τρόπο θα προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες πύρωσης για την παραγωγή μαγνησίας υψηλής ποιότητας.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη περιγραφή των διαγραμμάτων TTT.

2.2 Διαγράμματα χρόνου– θερμοκρασίας– μετατροπής (TTT)

Τα διαγράμματα TTT περιγράφουν την εξέλιξη της μετατροπής (Transformation) μιας ορυκτολογικής φάσης σε ένα γράφημα θερμοκρασίας (Temperature) συναρτήσει του χρόνου (Time) από την αρχή της ενεργοποίησης της αντίδρασης μέχρι και το τελικό στάδιο όπου ολοκληρώνεται η μετατροπή. Το παρακάτω σχήμα (**Εικόνα 9**) δείχνει ένα διάγραμμα TTT για την αρχή και το τέλος της διαδικασίας της μετατροπής με συνεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 9: Διάγραμμα χρόνου,Θερμοκρασίας, μετατροπής (TTT). (πηγή:Manning, 1995)

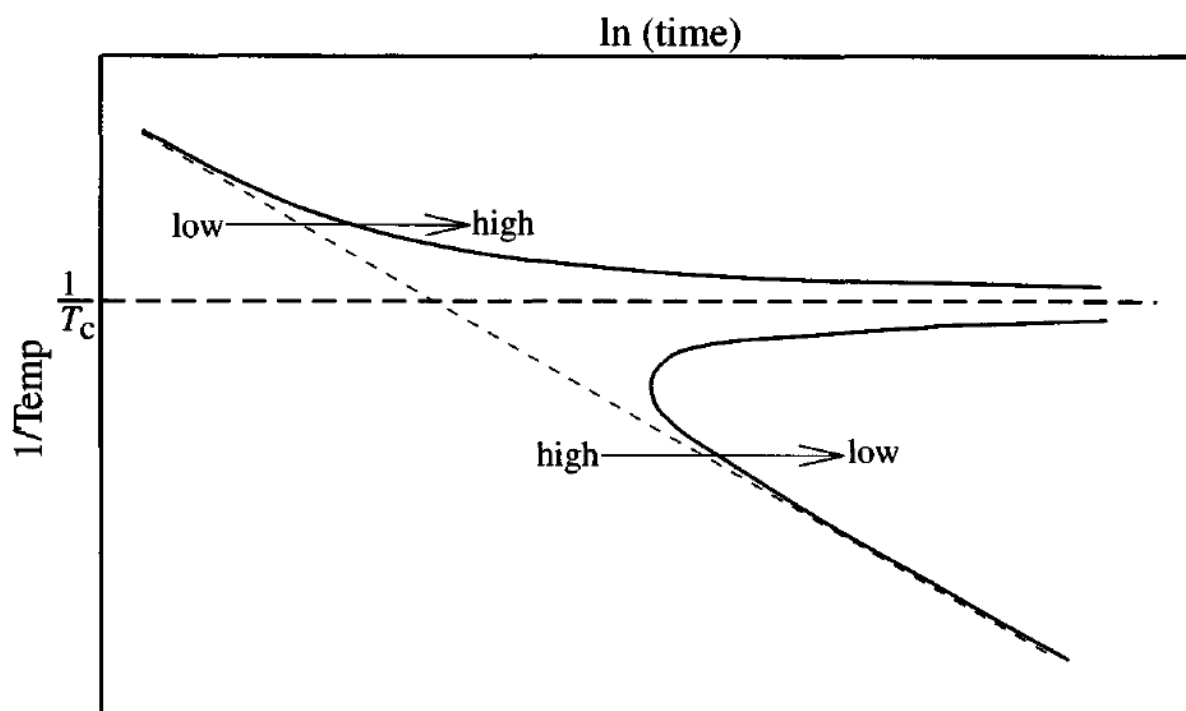
Με T_c απεικονίζεται η θερμοκρασία επίτευξη της ισορροπίας ενώ η διακεκομμένη καμπύλη υποδηλώνει έναν κύκλο θέρμανσης και ψύξης ο οποίος δεν οδηγεί σε μετασχηματισμό φάσεων, εφόσον δεν τέμνει την καμπύλη έναρξης της αντίδρασης (Start).

Τα διαγράμματα TTT χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που περιλαμβάνουν τον σχηματισμό νέων φάσεων κατά τη διάρκεια της ψύξης και το αντίστροφο, δηλαδή να περιγράψουν ένα μετασχηματισμό κατά την μετάβαση από χαμηλή προς υψηλή θερμοκρασία. Αυτό σχετίζεται ιδιαίτερα με μετασχηματισμούς πολύμορφων όπου μπορεί να ενδιαφέρει ο χρόνος που απαιτείται για τη μετατροπή της φάσης χαμηλής θερμοκρασίας στη φάση υψηλής θερμοκρασίας σε διάφορους βαθμούς υπερθέρμανσης (ΔT) πάνω από την θερμοκρασία ισορροπίας. Για μικρές τιμές ΔT , οι ρυθμοί μετασχηματισμού θα κυριαρχούνται από την συνολική αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια μετασχηματισμού. Κοντά στην θερμοκρασία ισορροπίας T_c η κινητήρια δύναμη θα είναι χαμηλή και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης θα είναι μεγάλη. Κατά συνέπεια, οι ρυθμοί μετασχηματισμού θα είναι αργοί, με άπειρους χρόνους μετασχηματισμού στη θερμοκρασία T_c . Ωστόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι ρυθμοί μετασχηματισμού αυξάνονται και θα συνεχίσουν να αυξάνονται γιατί αυξάνεται η ταχύτητα διάχυσης με αύξηση της θερμοκρασίας. (Manning, 1995)

Έτσι σε έναν κύκλο θέρμανσης και ψύξης σε μια σχετικά σύντομη περίοδο, όπως φαίνεται από την διακεκομμένη καμπύλη στην **εικόνα 9** δεν θα παρατηρηθεί κάποια ένδειξη μετασχηματισμού σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία T_c . Μόνο σε έναν παρατεταμένο κύκλο θέρμανσης και ψύξης είναι πιθανό ότι ο μετασχηματισμός θα πραγματοποιηθεί υπό συνθήκες σχεδόν ισορροπίας. Αυτός ο τύπος διαγράμματος σχετίζεται με μετασχηματισμούς

πολύμορφων ορυκτών και με τη συμπεριφορά των ορυκτών κατά τη διάρκεια της μεταμόρφωσης επαφής και της καθολικής μεταμόρφωσης. Η κλίση της καμπύλης σε θερμοκρασίες που απέχουν από τη θερμοκρασία ισορροπίας αντανakλά την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Στο παρακάτω σχήμα (εικόνα 10) παρουσιάζεται ένα πλήρες διάγραμμα TTT για μια πολυμορφική αντίδραση τόσο για το μετασχηματισμό φάσης χαμηλής– υψηλής θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία T_c , όσο και για τον μετασχηματισμό φάσης υψηλής– χαμηλής θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία T_c . Οι κλίσεις των δυο τμημάτων της καμπύλης είναι ίδιες στις θερμοκρασίες μακριά από την θερμοκρασία ισορροπία T_c , θεωρώντας ότι ο μηχανισμός διάχυσης είναι ο ίδιος. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Κοντά στο T_c και οι δυο καμπύλες τείνουν στο άπειρο. (Manning, 1995)

Να σημειωθεί ότι αυξημένος ρυθμός διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες σημαίνει ότι ο βαθμός υπερθέρμανσης που απαιτείται για να προχωρήσει μια αντίδραση θα είναι πάντα μικρότερος από το βαθμό υπόψυξης για την αντίστροφη αντίδραση. (Manning, 1995)



Εικόνα 10: Διάγραμμα TTT για την μετατροπή από χαμηλό-υψηλό (low-high) και από υψηλό-χαμηλό (high-low). (πηγή: Manning, 1995)

Τα διαγράμματα TTT δεν πρέπει να συγχέονται με τα διαγράμματα φάσεων, αφού αυτά τα τελευταία παρουσιάζουν τις σχέσεις των ορυκτών (και των τμημάτων από τα οποία προέρχονται αυτά) για συστήματα που βρίσκονται σε χημική ισορροπία. Σε βιομηχανικές εφαρμογές, η επίτευξη

θερμοδυναμικής ισορροπίας έχει πολύ υψηλό κόστος, αφού μπορεί να απαιτηθεί μεγάλος χρόνος θέρμανσης. Υπάρχει όμως η δυνατότητα σύνθεσης ενός ορυκτού συγκεκριμένης σύστασης, το οποίο να έχει τις επιθυμητές ιδιότητες χωρίς να βρίσκεται σε ισορροπία, με θέρμανση σε μικρότερες θερμοκρασίες για περισσότερο χρόνο. Αυτό γίνεται μέσω της μελέτης του διαγράμματος TTT.

Το διάγραμμα TTT της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκε για την καυστική μαγνησία, η οποία παρασκευάστηκε σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους έψησης του ορυκτού μαγνησίτη. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων μετά την έψηση είναι η περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη του μετασχηματισμού του μαγνησίτη (MgCO_3) σε περίκλαστο (MgO). Το διάγραμμα TTT της καυστικής μαγνησίας δημιουργήθηκε με βάση τα σχήματα PXRD, καθορίζοντας πότε σε μια δεδομένη θερμοκρασία κορυφές (peaks) που αντιστοιχούν στο μαγνησίτη εξαφανίζονται και εμφανίζονται εμφανείς κορυφές (peaks) που αντιστοιχούν στο περίκλαστο.

Κεφάλαιο 3: Ερευνητικό μέρος

3.1 Εισαγωγή

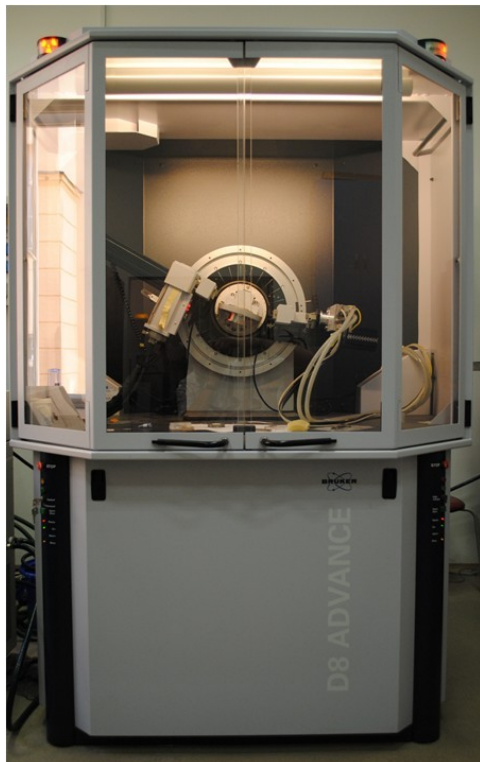
Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στη διπλωματική εργασία. Γίνεται αναφορά στη θεωρία της περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων-X (PXRD) και στη μέθοδο Rietveld που χρησιμοποιούνται για ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων με τη βοήθεια των λογισμικών προγραμμάτων EVA Diffra plus και Autoquan αντίστοιχα, ώστε να προσδιοριστούν οι ορυκτολογικές φάσεις που προκύπτουν από την πύρωση του μαγνησίτη στις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους έψησης, καθώς και το κρυσταλλικό μέγεθος (crystallite size) αυτών. Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης είναι χρήσιμα για την κατασκευή των διαγραμμάτων TTT της καυστικής μαγνησίας. Τέλος περιγράφεται η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού ενεργότητας καυστικής μαγνησίας για τα δείγματα μας.

3.2 Πειραματική διαδικασία

Ο κρυπτοκρυσταλλικός μαγνησίτης θρυμματίστηκε σε μύλο ώστε το μέγεθος κόκκου να είναι σε 2-5mm. Ακολούθησε θέρμανση στους 500 °C για 1,2,3,4 και 6 ώρες. Κάθε πείραμα περιλάμβανε θέρμανση 20 gr μαγνησίτη. Ακολούθησε λειοτρίβηση των δειγμάτων σε αχάτινο γουδί και η τοποθέτηση τους σε ειδικούς δειγματοφορείς για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων με το περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων-X (PXRD). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε ώστε να μην έρθουν σε επαφή τα δείγματα με υγρασία. Για αυτό το λόγο, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα. Η ποιοτική ορυκτολογική τους ανάλυση έγινε με το λογισμικό πρόγραμμα EVA Diffract plus και η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα AutoQuan (μέθοδος Rietveld βλέπε παρακάτω). Η ίδια διαδικασία συνεχίστηκε και για τις θερμοκρασίες 550 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C και 1000 °C . Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα TTT από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης. Τέλος, προσδιορίστηκε η ενεργότητα (activity test) για κάθε ένα από τα δείγματα σε διάλυμα κιτρικού οξέος. Η διαδικασία θα αναλυθεί παρακάτω.

3.3 Περιθλασιμετρία κόνεως ακτίνων-X (PXRD)

Όπως προαναφέρθηκε ο ποιοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο (PXRD). Το περιθλασίμετρο κόνεως ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο D8 Advance της εταιρίας Brunker Axs. Η συσκευή αυτή βρίσκεται στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της σχολής Μηχανικών ορυκτών πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 11: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X ((XRD) μοντέλο D8-Advance
(πηγή: <https://www.labx.com/item/bruker-d8-advance-powder-x-ray-diffraction-xrd-system/4262755>)

Η ανάλυση δειγμάτων με PXRD είναι μια μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των ορυκτών και για την ορυκτολογική ανάλυση ενός υλικού, πχ. Πετρώματος, μεταλλεύματος, μεταλλευτικού προϊόντος, κλπ.

Το αποτέλεσμα που μας δίνει το PXRD είναι ένα ακτινοδιάγραμμα από το οποίο με την χρήση κατάλληλου λογισμικού, όπως το EVA Diffrac plus, μπορεί να προσδιοριστούν οι ορυκτολογικές φάσεις που αποτελείται το δείγμα.

Γενικότερα, τα περιθλασίμετρα ακτίνων-X αποτελούν μαζί με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια απαραίτητο εξοπλισμό πολλών ερευνητικών εργαστηρίων. Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X αποτελείται από:

- Την πηγή ακτίνων-X. Αυτή αποτελείται από γεννήτρια υψηλής τάσης, και περιλαμβάνει ένα μεταλλικό στόχο, η φύση του οποίου καθορίζει και το παραγόμενο μήκος κύματος (συνήθως χαλκός, μολυβδαίνιο ή κοβάλτιο).
- Το γωνιόμετρο επιτρέπει την κίνηση του δείγματος και του ανιχνευτή με μεγάλη ακρίβεια και σε πολύ μικρά βήματα .
- Τον ανιχνευτή των ακτίνων-X, ο οποίος καταγράφει μεγάλο εύρος περιθλώμενων ακτίνων-X και έχει υψηλή ευαισθησία.
- Το πρόγραμμα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων .

3.3.1 Αρχή λειτουργίας περιθλασιμέτρου κόνεως ακτίνων-X (PXRD)

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων , που έχει ως αποτέλεσμα την σκέδαση των ακτίνων-X. Ανάλογα με τον αριθμό των ηλεκτρονίων ενός ατόμου καθορίζεται και η ικανότητα σκέδασης των ακτίνων-X .

Η περίθλαση των ακτίνων-X μπορεί να χρησιμοποιηθεί για :

- Ποιοτική ανάλυση
- Ποσοτική ανάλυση
- Ανάλυση δομής
- Προσδιορισμό τάσης στα μέταλλα
- Προσδιορισμό μεγέθους μορίων
- Αναγνώριση και αξιολόγηση πρώτων υλών

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ, που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής σκόνης μικρού μεγέθους σκόνης της τάξεως των λίγων μικρών (μm). Το δείγμα τοποθετείται σε ένα μεταλλικό πλακίδιο με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια. Ο απαριθμητής περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα, ενώ το επίπεδο του δείγματος περιστρέφεται με την μισή γωνιακή ταχύτητα του απαριθμητή.

3.3.2 Νόμος του Bragg

Κάθε κρυσταλλικό σώμα μπορεί να αναλυθεί με περίθλαση ακτίνων-Χ, καθώς τα άτομα του είναι διευθετημένα κατά ειδικά κρυσταλλικά επίπεδα, που αποτελούν τη βάση της κρυσταλλικής του δομής .

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-Χ διέπεται από τον νόμο του Bragg , ο οποίος περιγράφεται από την παρακάτω σχέση :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta \quad (1.1)$$

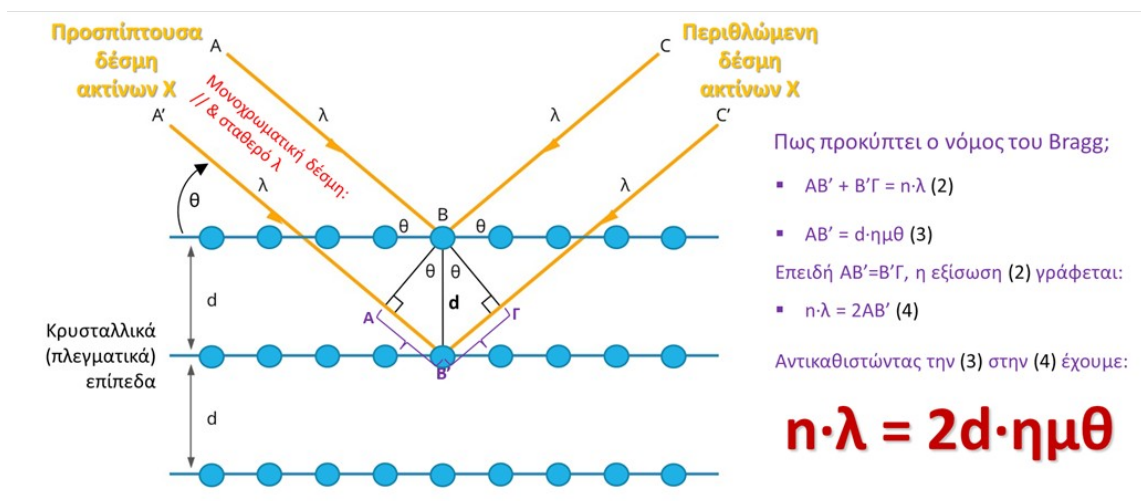
όπου :

n: τάξη ανάκλασης (n: 1,2,3,4,)

λ: μήκος κύματος

θ: γωνία πρόσπτωσης

d: πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση του νόμου του Bragg. (Γκαμαλέτσος, 2021)

Στο παραπάνω σχήμα (εικόνα 12) οι κόκκινες γραμμές A-A' και C-C' είναι οι προσπίπτουσες και περιθλώμενες ακτίνες-X, αντίστοιχα. Τα θαλασσί σημεία είναι πλεγματικά σημεία και οι θαλασσί γραμμές αντιστοιχούν σε πλεγματικά επίπεδα κάθετα στο επίπεδο της εικόνας και απέχουν μεταξύ τους απόσταση d. Η ακτίνα A θα φτάσει πρώτη στο πλεγματικό επίπεδο και θα περιθλαστεί ως ακτίνα C'. Η ακτίνα A' θα διανύσει μια επιπλέον απόσταση μήκους $2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$ και θα περιθλαστεί ως ακτίνα C'. Η ακτίνα C' έχει διαφορά φάσης $2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$ από την ακτίνα C'. Εάν αυτή η διαφορά φάσης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος τους λ τότε οι δυο ακτίνες θα συμβάλλουν και θα καταγραφεί στον ανιχνευτή περιθλώμενη ακτίνα σε γωνία 2θ .

Ο μαθηματικός τύπος $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$ αποτελεί τον **νόμο του Bragg** και ουσιαστικά είναι η συνθήκη που θα πρέπει να ικανοποιείται ώστε η οικογένεια των πλεγματικών επιπέδων με χαρακτηριστική απόσταση d να δώσουν περίθλαση.

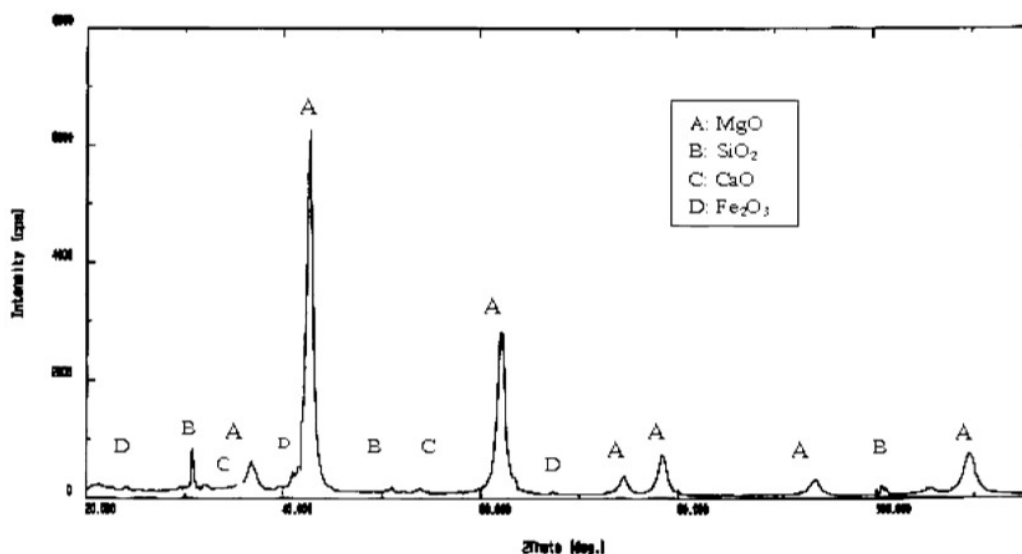
Για κάθε πλεγματική οικογένεια επιπέδων (κάθε μια έχει μοναδική απόσταση d μεταξύ γειτονικών επιπέδων) αντιστοιχεί σε μια ανάκλαση Bragg ή αλλιώς περιθλώμενη ακτίνα. Για να καταγραφεί η ακτίνα πρέπει να ικανοποιείται ο νόμος Bragg.

Τέλος η εφαρμογή του νόμου Bragg στην περιθλασιμετρία ακτίνων-X θεωρεί σαν ζητούμενο μέγεθος την απόσταση d, σαν γνωστό μέγεθος το μήκος κύματος λ , ενώ το μετρούμενο μέγεθος είναι η γωνία 2θ .

3.3.3 Ποιοτική ανάλυση

Βασικός στόχος της ποιοτικής ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων σε ένα δείγμα.

Όπως προαναφέρθηκε το αποτέλεσμα που λαμβάνουμε, για κάθε δείγμα, από το περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι ένα ακτινοδιάγραμμα. Για να ερμηνεύσουμε ένα ακτινοδιάγραμμα κάνουμε αποτίμηση δηλαδή προσδιορίζονται οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις που συμμετέχουν στο υπό εξέταση δείγμα. Κατά την αποτίμηση ταυτίζονται οι κορυφές του ακτινοδιαγράμματος με τις κορυφές πρότυπων ορυκτών φάσεων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων που προκύπτουν από το EVA Diffrac plus XRD, πραγματοποιείται με αναζήτηση σε έντυπους καταλόγους που υπάρχουν για κάθε ορυκτό ή με τη χρήση σύγχρονων λογισμικών όπως αυτό του EVA Diffrac plus τα οποία ανατρέχουν σε βάσεις δεδομένων όπως αυτό της PDF (Powder Diffraction File).



Εικόνα 13: Παράδειγμα ακτινοδιαγράμματος XRD για καυστική μαγνησία.(πηγή:F. Demir, O Lacin, B. Donmez, 2003)

Με την περίθλαση των ακτίνων-X προσδιορίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις. Οι αποστάσεις των δικτύων των επιπέδων d καταγράφονται ως κορυφές στο ακτινογράφημα σε καθορισμένες γωνίες 2θ .

3.3.4 Ποσοτική ανάλυση δεδομένων περίθλασης

Με βάση τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από την ανάλυση PXRD, γίνεται η ποσοτική ανάλυση των ορυκτών φάσεων που προσδιορίστηκαν. Για να πραγματοποιηθεί η ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιούνται ειδικά λογισμικά προγράμματα όπως το Diffrac Topas της εταιρίας Brucker ή το Autoquan της εταιρίας Rayflex κ.α.

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι το λογισμικό πρόγραμμα Autoquan version 2.80. Το πρόγραμμα αυτό περιλαμβάνει μια μεγάλη βάση δεδομένων που περιέχει βασικές πληροφορίες σχετικά με ατομικές παραμέτρους, μέγεθος κρυσταλλίτη κ.α.

Η ποσοτική ανάλυση των δεδομένων περίθλασης ακτίνων-X αναφέρεται στον προσδιορισμό των ποσοτήτων διαφορετικών φάσεων σε πολυφασικά δείγματα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών των μεμονωμένων φάσεων, συμπεριλαμβανομένου του ακριβούς προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ή του μεγέθους και του σχήματος του κρυσταλλίτη. (Connolly, 2012)

Ενώ μερικά είδη ποσοτικής ανάλυσης βασίζονται στην ύπαρξη προσδιορισμού, τα περισσότερα απαιτούν ένα δείγμα σκόνης ομοιόμορφα και τυχαία προσανατολισμένο (ιδανικό μέγεθος κόκκου 1-2 μm) το οποίο θα παράγει εντάσεις που αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τη δομή και τη σύνθεση της φάσης ή των φάσεων που αναλύθηκαν. (Connolly, 2012)

Για να είναι επιτυχής η ποσοτική ανάλυση, με όσο το δυνατόν μικρότερο σφάλμα, είναι σημαντικό η προετοιμασία των δειγμάτων να είναι ιδιαίτερα προσεκτική καθώς επίσης σημαντική είναι και πολύ λεπτομερής κατανόηση του υλικού το οποίο χρησιμοποιείται και των πιθανών σφαλμάτων κατά την διαδικασία του πειράματος.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρούσα εργασία είναι η ακόλουθη. Αρχικά επιλέχθηκαν τα αρχεία πρωτογενών δεδομένων (raw files), η συνάρτηση γεωμετρίας και οι φάσεις που περιέχονται στο δείγμα σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ποιοτικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε πρώτη με τη βοήθεια του λογισμικού προγράμματος EVA Diffrac plus. Ακολουθεί ο υπολογισμός των ποσοστών των ορυκτολογικών φάσεων.

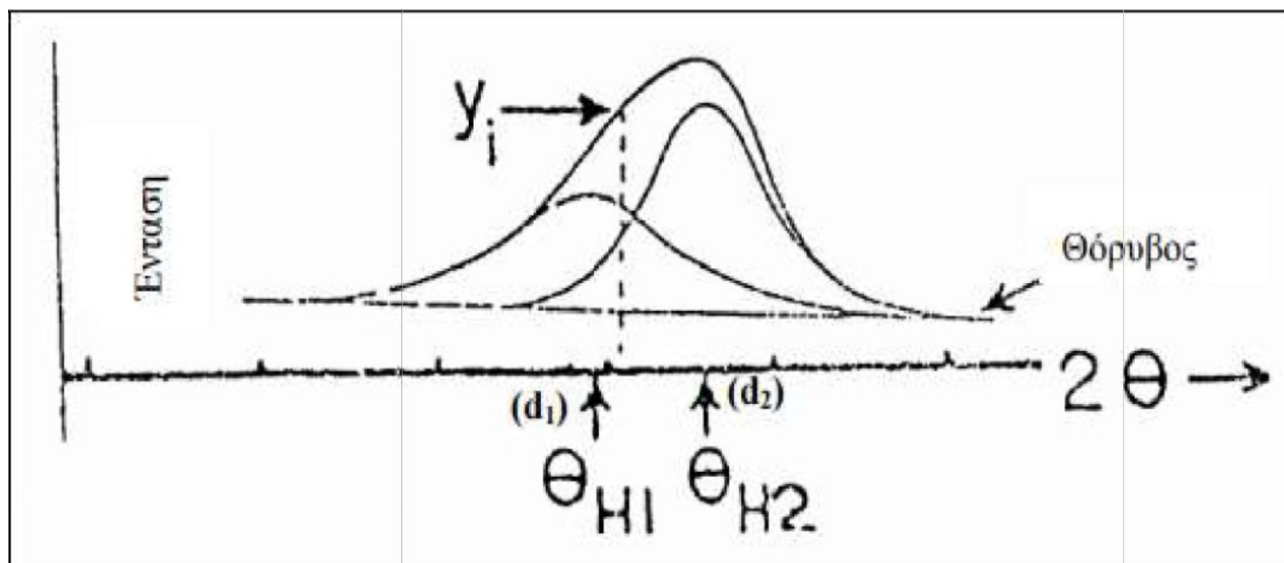
Τέλος, σημειώσαμε τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης και το κρυσταλλικό μέγεθος των ορυκτών που περιέχονται στα δείγματα μας ιδιαίτερη έμφαση στο κρυσταλλικό μέγεθος της ορυκτολογικής φάσης του περικλαστου που θα είναι χρήσιμο για τον προσδιορισμό ενεργότητας των δειγμάτων .

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης περιγράφονται στο κεφάλαιο 4.

3.3.5 Μέθοδος RIETVELD

Η μέθοδος Rietveld δημιουργήθηκε από τον Hugo Rietveld το 1969 με σκοπό την βελτιστοποίηση δεδομένων από την περίθλαση ακτινοβολίας νετρονίων σε μονοκρυστάλλους. Τα περισσότερα βιομηχανικά ορυκτά δεν απαντούν σε μονοκρυστάλλους αλλά σε πολυκρυσταλλική μορφή. Σε πολλές από αυτές τις περιπτώσεις όπου δεν μπορούν να βρεθούν καλοί μονοκρυσταλλοί, θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μέθοδοι κόνεως για την επίλυση της δομής. (Post & Bish, 1989)

Η περίθλαση ακτίνων-X αποτελεί εδώ και πολλά χρόνια ένα βασικό εργαλείο για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό ορυκτών και άλλων κρυσταλλικών υλικών. Πριν την μέθοδο Rietveld τα δεδομένα XRD θεωρούνταν ακατάλληλα για λεπτομερείς μελέτες κρυσταλλικών δομών λόγω του προβλήματος της αλληλοεπικάλυψης ανακλάσεων με όμοιες πλεγματικές αποστάσεις, δημιουργώντας έτσι αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων στην ίδια θέση γωνίας 2θ στα ακτινοδιαγράμματα. Με τη μέθοδο Rietveld κάθε σημείο (γωνία 2θ) του ακτινοδιαγράμματος είναι μια ανεξάρτητη παρατήρηση λύνοντας έτσι το πρόβλημα της αλληλοεπικάλυψης.



Εικόνα 14: Αλληλοεπικάλυψη ανακλάσεων στα σημεία θ_{H1} και θ_{H2} .

Η πειραματική τιμή της έντασης Y σε κάθε θέση του ακτινοδιαγράμματος προκύπτει από την ένταση όλων των πιθανών ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων του δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο ($\Delta 2\theta$) και την ένταση του θορύβου. Με την παρακάτω σχέση υπολογίζουμε την ένταση Y_i σε κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$) του ακτινοδιαγράμματος.

$$Y_i(c) = S * \sum_{hkl} |F_{hkl}| * \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) * P_{hkl} * A * p_{hkl} + Y_{bi} \quad (1.2)$$

όπου:

S: Συντελεστής προσαρμογής

L_{hkl} : Συντελεστής Lorentz και Polarization factor

F_{hkl} : Παράγων δομής = $\sum_{j=1}^n f_j * e^{2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$

f_j : Ατομικός αριθμός σκέδασης

x_j, y_j, z_j : συντελεστής των ατόμων στην κρυσταλλική κυψελίδα

p_{hkl} : Συντελεστής προσανατολισμού

P_{hkl} : Συντελεστής συχνότητας μιας ανάκλασης

A: Συντελεστής απορρόφησης

Y_{bi} : ένταση θορύβου στη θέση i

3.3.6 Ποσοτική ανάλυση με την μέθοδο Rietveld

Η ποσοτική ανάλυση πολυκρυσταλλικών φάσεων μπορεί να φτάσει σε ικανοποιητικό επίπεδο με την μέθοδο Rietveld μέσω των συντελεστών προσαρμογής S. (Hill & Howard 1987, Bish & Howard 1988).

Για τον προσδιορισμό μιας κρυσταλλικής φάσης p ισχύει η παρακάτω σχέση από τους Hill & Howard .

$$W_p = [S_p * (Z * M * V)_p] \div [\sum_{i=1}^n S_i * (Z * m * v)_i] \quad (1.3)$$

όπου:

W_p : Περιεκτικότητα της φάσης p στο δείγμα

S_p : Συντελεστής προσαρμογής

Z: Αριθμός μορίων στην κυψελίδα

M: Μοριακό βάρος

V: όγκος της κυψελίδας

i: Δείκτης φάσης

Η σχέση (1.3) κανονικοποιεί τα αποτελέσματα στο 100%. Εάν προστεθεί μια φάση αναφοράς (πχ κορούνδιο) μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό του άμορφου υλικού υπό την προϋπόθεση ότι οι υπόλοιπες φάσεις είναι κρυσταλλικές.

Η μέθοδος Rietveld έχει πολλά πλεονεκτήματα. Αρχικά, όπως προαναφέρθηκε επιλύει το πρόβλημα της αλληλεπικάλυψης των ανακλάσεων. Επίσης κατά την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιούνται όλες οι ανακλάσεις του ακτινοδιαγράμματος με αποτέλεσμα να έχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια. Τα προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπόψη και επιλύονται. Για να χρησιμοποιήσει κάποιος την μέθοδο θα πρέπει να έχει καλές γνώσεις κρυσταλλογραφίας και καλή γνώση των κρυσταλλικών δομών που θα χρησιμοποιηθούν. Τέλος επειδή η μέθοδος αυτή είναι αρκετά χρονοβόρα σε περίπτωση έχουμε πολλά δείγματα για ανάλυση, μπορούμε να αναλύσουμε έναν μικρό αριθμό δειγμάτων με την μέθοδο Rietveld και αυτά με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν σαν σημεία αναφοράς για την κλασική ποσοτική ανάλυση με τους αλγόριθμους του Chung (1974,1975).

3.4 Προσδιορισμός ενεργότητας της καυστικής μαγνησίας

3.4.1 Περίληψη

Στόχος του συγκεκριμένου πειράματος είναι να μελετηθεί η δραστικότητα (reactivity) της καυστικής μαγνησίας με διάλυμα κιτρικού οξέος.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο τα προϊόντα του μαγνησίτη μετά την θέρμανση του είναι :

1. η καυστική μαγνησία
2. η δίπυρη μαγνησία, σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες .

Η καυστική μαγνησία βρίσκει πολλές εφαρμογές και πρόσφατες χρήσεις της επικεντρώθηκαν στο δραστικό MgO (περίκλαστο) το οποίο πυρώνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αποκτά υψηλή επιφάνεια και υψηλές τιμές ενυδάτωσης.

Τα αντιδραστικά τσιμέντα που περιέχουν MgO έχουν προταθεί πρόσφατα ως εναλλακτική λύση για το συνηθισμένο τσιμέντο πόρτλαντ (OPC). (Zhu et al.,2013)

Το πείραμα που ακολουθεί πραγματοποιήθηκε με βάση στις οδηγίες ποιοτικού ελέγχου της καυστικής μαγνησίας από την εταιρία Τέρνα Λευκόλιθοι.

3.4.2 Όργανα , συσκευές και αντιδραστήρια

Τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση του πειράματος είναι τα ακόλουθα:

- Αναλυτικός ζυγός
- Προχοίδες , ογκομετρικές φιάλες και σιφώνια
- Κωνικές φιάλες
- Μαγνητικός αναδευτήρας και πλάκα θέρμανσης
- Χρονόμετρο
- Θερμόμετρο

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω :

- Κιτρικό οξύ ένυδρο $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
- Βενζοϊκό Νάτριο $C_7H_5NaO_2$
- Καυστικό Νάτριο $NaOH$
- Απόλυτη αλκοόλη C_2H_5OH
- ο-φαινολοφθαλείνη $C_{20}H_{14}O_4$

Τόσο το μέταλλευμα του μαγνησίτη όσο και η καυστική μαγνησία μπορούν να περιέχουν σύνδρομα ορυκτά, δηλαδή μη χρήσιμα ορυκτά του μεταλλεύματος, όπως για παράδειγμα σερπεντίνη $((Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4)$, μαγνητίτη (Fe_3O_4) και χαλαζία (SiO_2) που επηρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων.

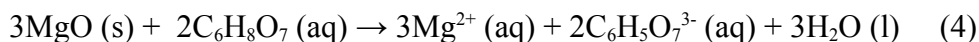
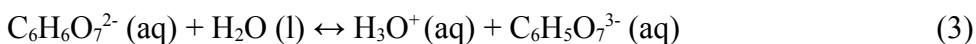
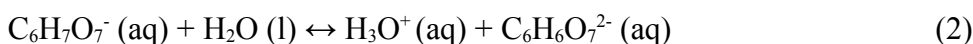
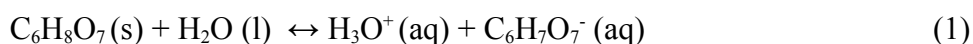
Εάν χρησιμοποιηθούν ανόργανα οξέα όπως για παράδειγμα θειικό οξύ, νιτρικό οξύ και υδροχλωρικό οξύ, ορισμένα σύνδρομα ορυκτά που περιέχουν σίδηρο, όπως ο σερπεντίνης και ο μαγνητίτης, μπορούν να διαλυθούν σε σημαντικό βαθμό στη διαδικασία έκπλυσης. Για αυτό το λόγο επιλέγονται τα οργανικά αντιδραστήρια. Οι οποίες είναι από τις πιο συχνά χρησιμοποιημένες χημικές ουσίες στην βιομηχανία. (Demir et al., 2006)

Το κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) χρησιμοποιείται ευρύτερα ως οργανικός παράγοντας οξίνισης για τον έλεγχο του pH σε τρόφιμα, ποτά και φαρμακευτικά προϊόντα, σε αναπνευστικά και σε τεχνικές εφαρμογές. (Demir et al., 2006)

Ο ρυθμός της αντίδρασης της καυστικής μαγνησίας με το κιτρικό οξύ εξαρτάται από τις ιδιότητες του στερεού καθώς και τις συνθήκες του πειράματος. Η τάση για αντίδραση του περίκλαστου (MgO) σχετίζεται άμεσα με την ειδική επιφάνεια των κρυστάλλων. Οι δυο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ειδική επιφάνεια είναι ο χρόνος και η θερμοκρασία πύρωσης. (Demir et al., 2006)

Όταν το MgO αντιδράσει με το κιτρικό οξύ, σχηματίζεται κιτρικό μαγνήσιο και νερό. Το κιτρικό μαγνήσιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα φάρμακα και στα συμπληρώματα διατροφής.

Η χημική αντίδραση της καυστικής μαγνησίας με το κιτρικό οξύ είναι η παρακάτω



3.4.3 Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα. Το πρώτο διάλυμα ήταν το αλκοολούχο διάλυμα φαινολοφθαλείνης 1 %, που προέκυψε από διάλυση 1 g φαινολοφθαλείνης σε 100 ml καθαρής αιθυλικής αλκοόλης.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκε διάλυμα καυστικού Νατρίου ($NaOH$) συγκέντρωσης 0.4 M. Για την παρασκευή του διαλύθηκαν 16 g στερεού $NaOH$ σε ποτήρι ζέσεως με 800 ml απιονισμένο νερό. Όταν το διάλυμα κρύωσε μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη του 1 L και ο όγκος συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Ακολούθησε η τιτλοδότηση του διαλύματος καυστικού νατρίου με 0.1 M HCl ώστε η συγκέντρωση του να είναι ακριβώς 0.4 M.

Το πρότυπο διάλυμα $NaOH$ συγκέντρωσης 0.4 M φυλάχτηκε σε πλαστική ογκομετρική φιάλη και όχι σε γυάλινη γιατί αντιδρά με το γυαλί, σχηματίζει κολλοειδές και αλλάζει η συγκέντρωσή του. Τέλος, το δοχείο που φυλάσσεται το διάλυμα ήταν κλειστό γιατί απορροφά CO_2 από την ατμόσφαιρα.

Το τρίτο διάλυμα ήταν το πρότυπο διάλυμα κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 0.4 M. Για την παρασκευή του χρειάστηκαν 28 g κιτρικού οξέος και 0.25 g βενζοϊκού νατρίου τα οποία διαλύθηκαν σε 800 ml απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 ml αλκοολούχου διαλύματος φαινολοφθαλεϊνής συγκέντρωσης 1 %, από το πρώτο διάλυμα, και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη 1 L. Ο όγκος συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή.

Ακολούθησε η τιτλοδότηση του πρότυπου διαλύματος κιτρικού οξέος με πρότυπο διάλυμα καυστικού νατρίου συγκέντρωσης 0.4 M. Η συγκέντρωση του κιτρικού οξέος πρέπει να είναι ακριβώς 0.4 M. Αν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από 0.4M τότε λύνεται η σχέση της αραίωσης ως προς V_2 , $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$, όπου $N_1 = 0,4 \text{ M}$, $V_1 = 1000 \text{ mL}$ και N_2 είναι η κανονικότητα του πρότυπου διαλύματος κιτρικού οξέος που υπολογίσαμε. Έτσι παίρνουμε το V_2 (ml) πρότυπου διαλύματος κιτρικού οξέος σε ογκομετρική φιάλη του λίτρου και συμπληρώνουμε με απιονισμένο νερό. Εάν η συγκέντρωση που προκύψει είναι μικρότερη από 0.4M τότε διαλύονται στο πρότυπο διάλυμα κιτρικού οξέος που παρασκευάστηκε, $(N_1 - N_2) \cdot M\beta_{\text{κιτρικού οξέος}}$ (g) κιτρικού οξέος για κάθε λίτρο πρότυπου διαλύματος κιτρικού οξέος. Το μοριακό βάρος (MB) του κιτρικού οξέος είναι 210,14. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάζουμε 1 λίτρο πρότυπου διαλύματος κιτρικού οξέος 0.4 M. Επειδή αναλύθηκαν 35 δείγματα μαγνησίας, όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, παρασκευάστηκαν 9 λίτρα διαλύματος κιτρικού οξέος 0.4 M.

3.4.4 Πειραματική διαδικασία για τον προσδιορισμό της ενεργότητας των δειγμάτων

Η πλάκα θέρμανσης τίθεται σε λειτουργία ώστε να επιτευχθεί γρήγορα η θερμοκρασία των 30 °C. Σε κωνική φιάλη των 250 ml που περιέχει μαγνήτη ανάδευσης μεταφέρονται 100 ml διαλύματος κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 0.4 M που κατασκευάστηκε. Η κωνική φιάλη που περιέχει το διάλυμα τοποθετείται πάνω στην πλάκα θέρμανσης και θερμαίνεται στους 30 °C με ταυτόχρονη ανάδευση. Η θερμοκρασία ελέγχεται με θερμόμετρο. Ταυτόχρονα ζυγίζονται με ακρίβεια 4^{ου} δεκαδικού ψηφίου 2 g δείγματος κονιοποιημένης καυστικής μαγνησίας.

Όταν επιτευχθεί η θερμοκρασία των 30 °C, απομακρύνεται η κωνική φιάλη από την πλάκα θέρμανσης και προστίθεται στο διάλυμα το ζυγισμένο δείγμα κονιοποιημένης μαγνησίας .

Συγχρόνως τίθεται σε λειτουργία το χρονόμετρο και κλείνεται αμέσως το στόμιο της φιάλης με λαστιχένιο πώμα .

Η κωνική φιάλη παραμένει ακίνητη για 5 sec, κατόπιν ανακινείται για 5 sec και στη συνέχεια τοποθετείται πάνω στον μαγνητικό αναδευτήρα που περιστρέφεται με σταθερή ταχύτητα (150 rpm). Το διάλυμα αρχίζει να χρωματίζεται λόγω της αντίδρασης μεταξύ του οξειδίου του μαγνησίου και του κιτρικού οξέος όπως υποδεικνύεται από τη φαινολοφθαλεΐνη.

Μόλις πραγματοποιηθεί η αλλαγή του χρώματος από διαφανές σε ερυθρό, διακόπτεται η λειτουργία του χρονομέτρου και καταγράφεται ο χρόνος που πέρασε. Εάν μετά το πέρας 2 λεπτών δεν παρατηρηθεί κάποια αλλαγή στο χρώμα τότε το δείγμα χαρακτηρίζεται ως ανενεργό.

Μικρότερος χρόνος αποχρωματισμού σημαίνει υψηλότερη τάση για αντίδραση.



Εικόνα 15: Επιθυμητό χρώμα για τον χαρακτηρισμό της ενεργότητας.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας

4.1. Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της διπλωματικής εργασίας. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα (**πίνακας 1**) της ποσοστιαίας συμμετοχής των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων της καυστικής μαγνησίας για διάφορες θερμοκρασίες έψησης (500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C και 1000 °C) και τους χρόνους παραμονής των δειγμάτων μέσα στον φούρνο (1h ,2h ,3h ,4h και 6h) για τις θερμοκρασίες που αναφέρθηκαν. Επίσης επισυνάπτεται και ο **πίνακας 2** με το κρυσταλλικό μέγεθος (crystallite size) της ορυκτολογικής φάσης του περικλάστου όπως προέκυψαν από το πρόγραμμα Autoquan. Επιπρόσθετα, επισυνάπτεται ο **πίνακας 3** με τον προσδιορισμό ενεργότητας του μαγνησίτη με τη χρήση αντιδραστηρίου κιτρικού οξέος. Τέλος, παρατίθεται το διάγραμμα (**Εικόνα 20**) χρόνου – θερμοκρασίας – μετατροπής, TTT (Time – Temperature – Transformation) της μετατροπής του μαγνησίτη κατά την έψηση.

4.2 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης που προσδιορίστηκαν με το πρόγραμμα Autoquan παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (**πίνακας 1**).

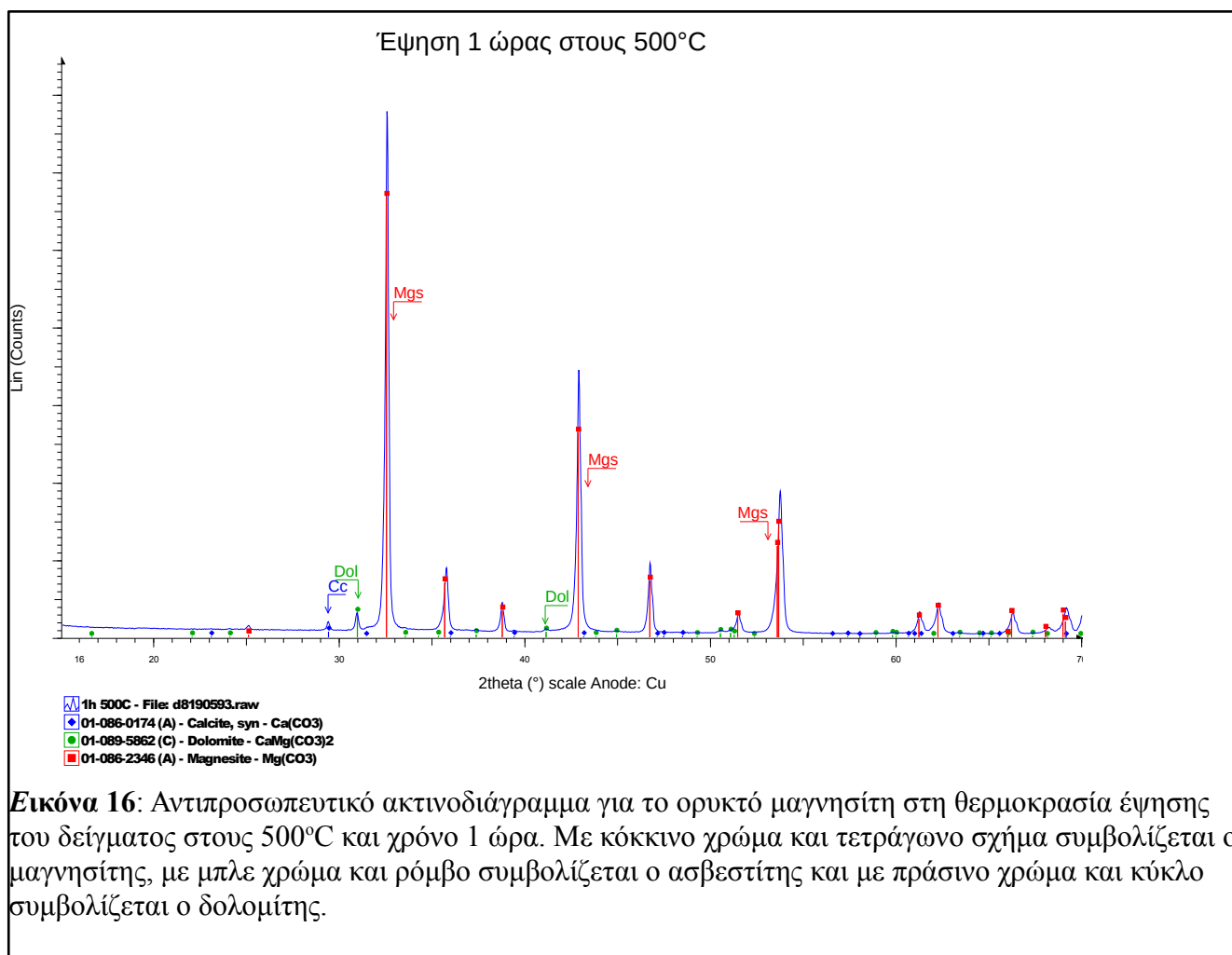
Πίνακας 1: Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης του μαγνησίτη.

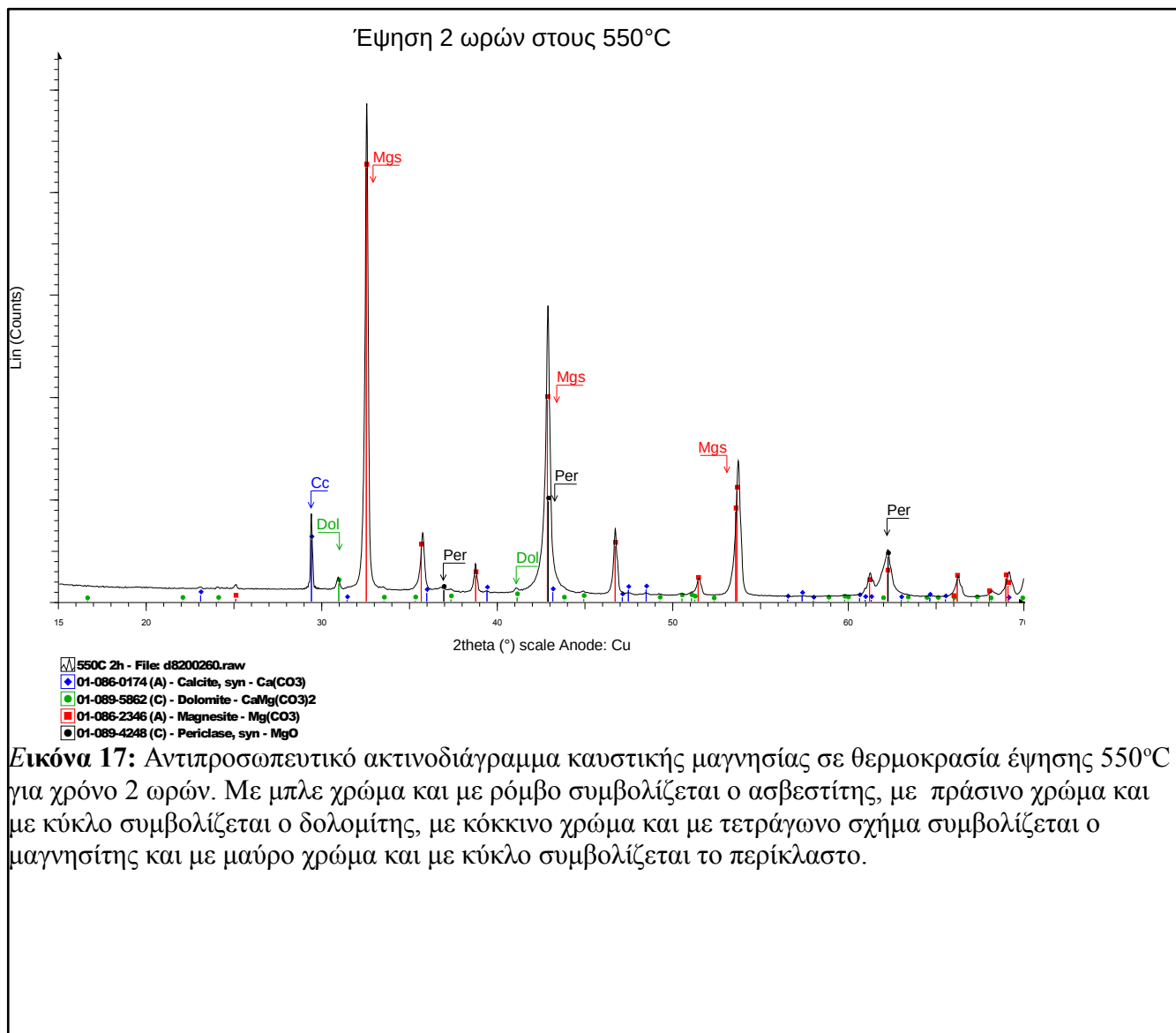
Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Μαγνησίτης $MgCO_3$ (%)	Ασβεστίτης $CaCO_3$ (%)	Δολομίτης $CaMg(CO_3)_2$ (%)	Περίκλαστο MgO (%)	Ασβεστος CaO (%)
500	1	97,7	0,5	1,8	-	-
	2	97,6	0,6	1,8	-	-
	3	61,9	0,9	1,6	35,6	-
	4	60	0,8	2,4	36,8	-
	6	20,1	2,6	2,5	74,8	-
550	1	89,9	0,8	2,4	6,9	-
	2	76,3	2,2	2,2	19,3	-
	3	16	3,9	2	78,2	-
	4	0,2	4,8	3,2	91,8	-
	6	-	4,9	1,8	93,3	-
600	1	35	3,3	2,4	59,3	-
	2	-	-	-	96,1	3,9
	3	-	4,4	1,6	94	-
	4	-	4,6	1,2	94,2	-
	6	-	4,1	0,9	95	-
700	1	-	3,8	1,8	94,4	-
	2	-	2,1	0,4	97,5	-
	3	-	-	-	98,8	1,2
	4	-	-	-	98,7	1,3
	6	-	-	-	96,4	3,6
800	1	-	-	-	98,4	1,6
	2	-	-	-	98	2
	3	-	-	-	98	2
	4	-	-	-	97,9	2,1
	6	-	-	-	98	2
900	1	-	-	-	98	2
	2	-	-	-	98	2
	3	-	-	-	98,1	1,9
	4	-	-	-	98,2	1,8
	6	-	-	-	98,2	1,8
1000	1	-	-	-	98,6	1,4
	2	-	-	-	98,2	1,8
	3	-	-	-	98,3	1,7
	4	-	-	-	98,1	1,9
	6	-	-	-	98,2	1,8

4.2.1 Αντιπροσωπευτικά ακτινοδιαγράμματα για καυστική μαγνησίτ

Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται ορισμένα ακτινοδιαγράμματα που λήφθηκαν από το λογισμικό πρόγραμμα EVA Diffrac plus ώστε να παρατηρήσουμε τις φάσεις μετατροπής του μαγνησίτη σε περίκλαστο. Στην πρώτη περίπτωση επικρατεί ο μαγνησίτης (**εικόνα 16**), ακολουθεί δείγμα με μικρή μετατροπή του μαγνησίτη σε περίκλαστο (**εικόνα 17**), στη συνέχεια δείγμα με μεγάλη μετατροπή του μαγνησίτη σε περίκλαστο (**εικόνα 18**) και τέλος στην τελική μορφή όπου κυριαρχεί το περίκλαστο (**εικόνα 19**).

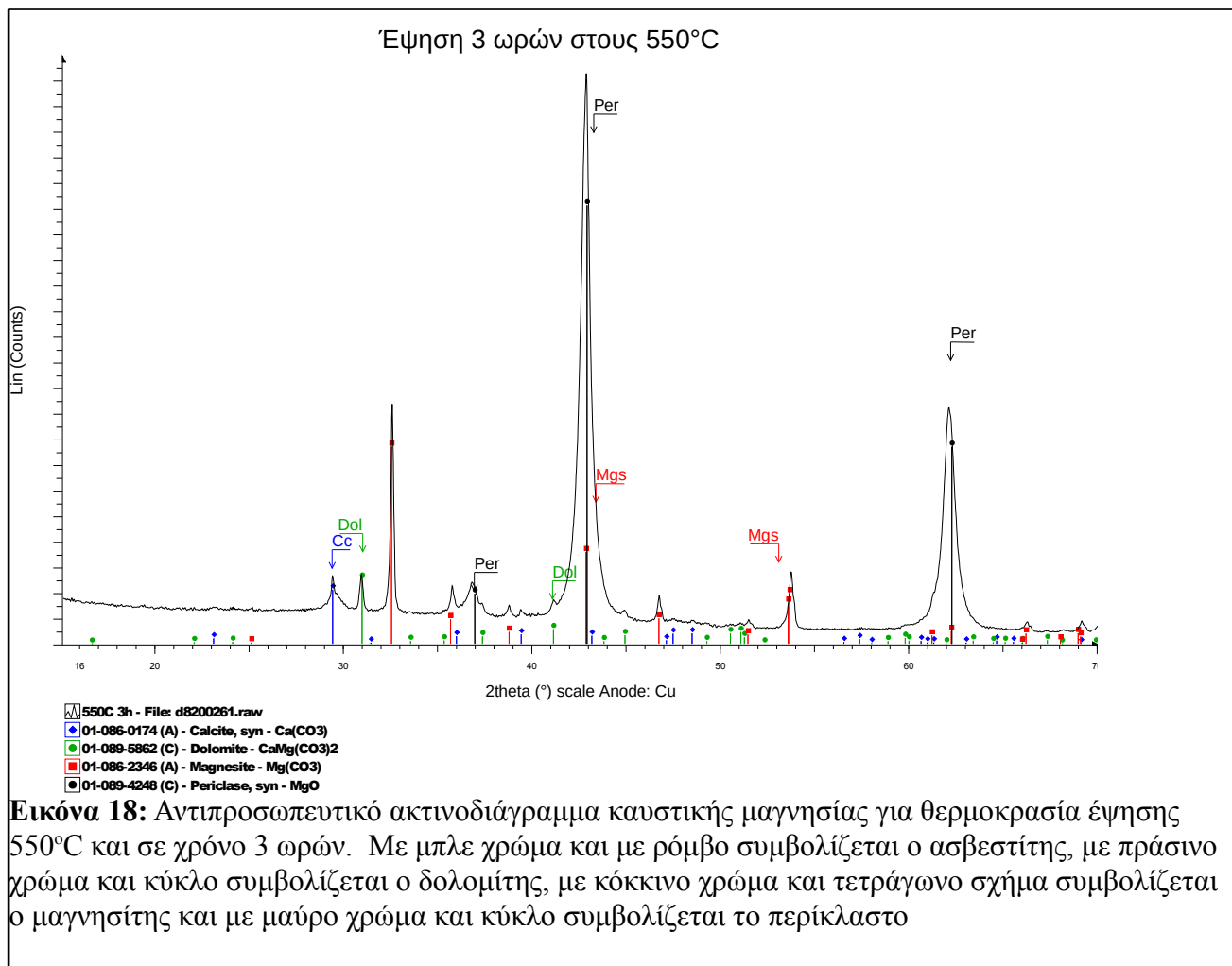
Η **εικόνα 16** απεικονίζει ένα ακτινοδιάγραμμα για το ορυκτό μαγνησίτη στη θερμοκρασία των 500 °C για 1 ώρα έψησης. Με κόκκινο χρώμα και τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης, με μπλε χρώμα και ρόμβο συμβολίζεται ο ασβεστίτης και με πράσινο χρώμα και κύκλο συμβολίζεται ο δολομίτης. Αποτελεί την κύρια αρχική φάση η οποία συνυπάρχει με ίχνη δολομίτη και ασβεστίτη. Το περίκλαστο απουσιάζει.



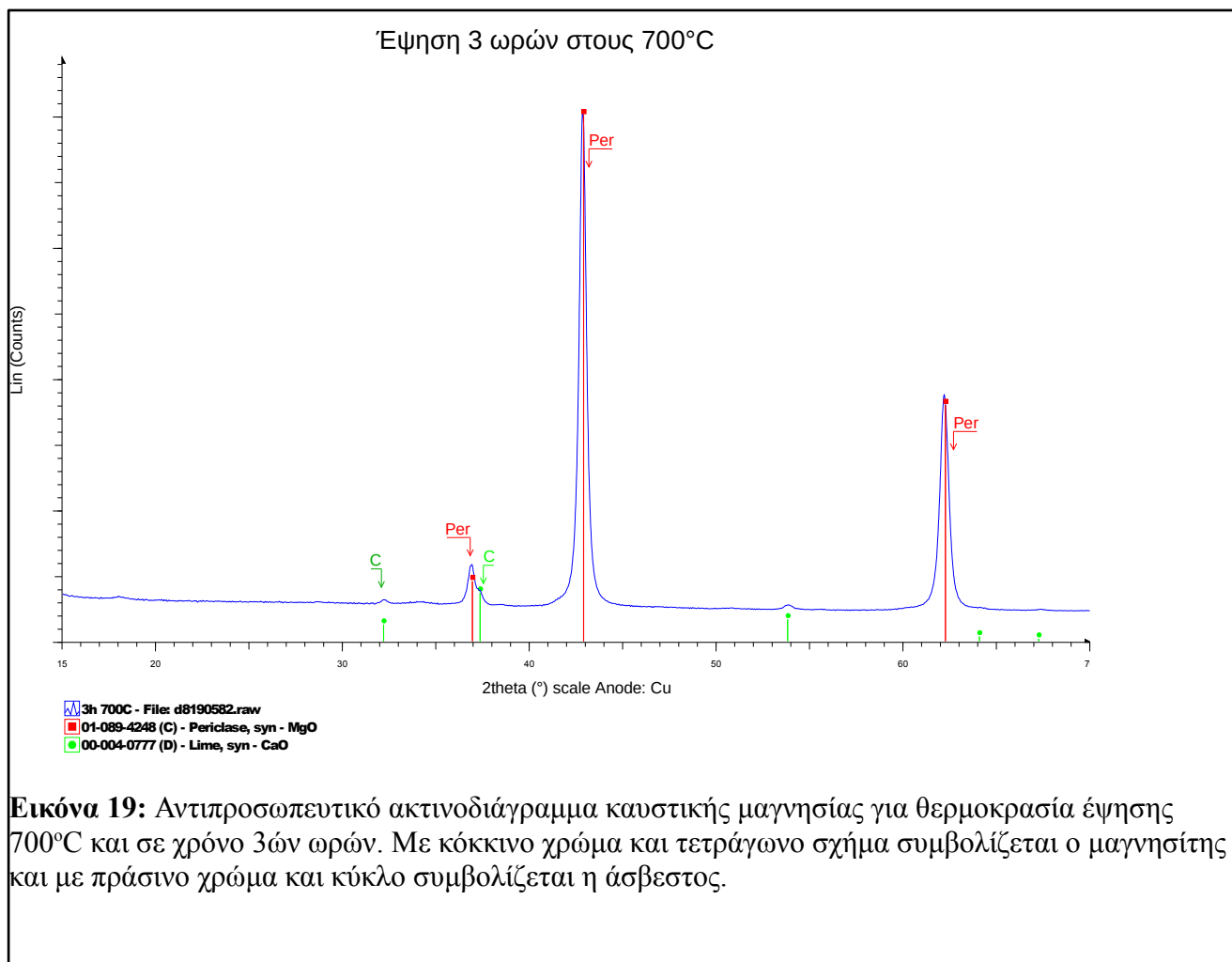


Εικόνα 17: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας σε θερμοκρασία έψησης 550°C για χρόνο 2 ωρών. Με μπλε χρώμα και με ρόμβο συμβολίζεται ο ασβεστίτης, με πράσινο χρώμα και με κύκλο συμβολίζεται ο δολομίτης, με κόκκινο χρώμα και με τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης και με μαύρο χρώμα και με κύκλο συμβολίζεται το περίκλαστο.

Στην **εικόνα 17** απεικονίζεται το ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας για θερμοκρασία έψησης στους 550°C και για 2 ώρες παραμονής του δείγματος στο φούρνο. Με μπλε χρώμα και με ρόμβο συμβολίζεται ο ασβεστίτης, με πράσινο χρώμα και με κύκλο συμβολίζεται ο δολομίτης, με κόκκινο χρώμα και με τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης και με μαύρο χρώμα και με κύκλο συμβολίζεται το περίκλαστο. Παρατηρούμε ότι έχει ξεκινήσει μια μικρή μετατροπή του μαγνησίτη σε περίκλαστο καθώς όπως φαίνεται από τις χαμηλές εντάσεις των κορυφών του περίκλαστου το οποίο συνυπάρχει με τον μαγνησίτη ο οποίος κυριαρχεί. Τέλος στο ορυκτό μας παρατηρούμε ότι ο δολομίτης και ο ασβεστίτης δεν έχουν επηρεαστεί από τη θέρμανση.



Η **εικόνα 18** απεικονίζει ένα ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας για θέρμανση του δείγματος στους 550°C και για χρόνο θέρμανσης 3 ώρες. Με μπλε χρώμα και με ρόμβο συμβολίζεται ο ασβεστίτης, με πράσινο χρώμα και κύκλο συμβολίζεται ο δολομίτης, με κόκκινο χρώμα και τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης και με μαύρο χρώμα και κύκλο συμβολίζεται το περίκλαστο. Παρατηρούμε ο μαγνησίτης έχει μετατραπεί σε περίκλαστο σε μεγαλύτερο βαθμό, σε σύγκριση με την **εικόνα 17**. Συγκεκριμένα, ο μαγνησίτης απαντά σε μικρά ποσοστά ενώ το περίκλαστο κυριαρχεί. Όπως και στο προηγούμενο παράδειγμα παρατηρούμε ότι υπάρχουν οι φάσεις του δολομίτη και του ασβεστίτη.



Εικόνα 19: Αντιπροσωπευτικό ακτινοδιάγραμμα καυστικής μαγνησίας για θερμοκρασία έψησης 700°C και σε χρόνο 3ών ωρών. Με κόκκινο χρώμα και τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης και με πράσινο χρώμα και κύκλο συμβολίζεται η άσβεστος.

Η **εικόνα 19** δείχνει ένα ακτινοδιάγραμμα για την καυστική μαγνησία σε θερμοκρασία έψησης στους 700°C για χρόνο θέρμανσης 3 ώρες. Με κόκκινο χρώμα και τετράγωνο σχήμα συμβολίζεται ο μαγνησίτης και με πράσινο χρώμα και κύκλο συμβολίζεται η άσβεστος. Σε σύγκριση με τις **εικόνες 18** και **17** παρατηρούμε ότι ο μετασχηματισμός του μαγνησίτη σε περίκλαστο έχει ολοκληρωθεί. Επίσης υπάρχει και άσβεστος, που είναι το προϊόν αποσύνθεσης του ασβεστίτη και του δολομίτη.

4.2.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων της ποσοτικής ανάλυσης

Με βάση τον **πίνακα 1** που περιλαμβάνει την ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων για τις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής του δείγματος στον φούρνο έχουμε να κάνουμε τις παρακάτω παρατηρήσεις :

- Στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 500 °C μαγνησίτης, ο οποίος απαντά μαζί με τον ασβεστίτη και τον δολομίτη, αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση στα δείγματα με χρόνο παραμονής στο φούρνο 1h και 2h.
Για τα δείγματα που θερμάνθηκαν για 3, 4 και 6 ώρες παρατηρούμε ότι εμφανίζεται η ορυκτολογική φάση του περίκλαστου που συνυπάρχει με το μαγνησίτη ως τα κύρια ορυκτά. Σε όλα τα δείγματα το ποσοστό (%) του μαγνησίτη είναι μεγαλύτερο από εκείνο του περίκλαστου με εξαίρεση το δείγμα των 6 ωρών όπου συμβαίνει το αντίστροφο.
- Στη θερμοκρασία των 550 °C στα δείγματα που θερμάνθηκαν για 1 και 2 ώρες εμφανίζεται ορυκτολογική φάση του περίκλαστου σε αρκετά μικρό ποσοστό. Οι ορυκτολογικές φάσεις του μαγνησίτη, του ασβεστίτη και του δολομίτη συνεχίζουν να συνυπάρχουν. Στα δείγματα των 3 και 4 ωρών το ποσοστό του περίκλαστου είναι μεγαλύτερο από το ποσοστό του μαγνησίτη. Τέλος στο δείγμα των 6 ωρών έχει εξαφανιστεί ο μαγνησίτης και κυριαρχεί το περίκλαστο.
- Στη θερμοκρασία των 600 °C για το δείγμα που θερμάνθηκε για 1 ώρα παρατηρούμε ότι ο μαγνησίτης συνυπάρχει με το περίκλαστο σε ποσοστό (%) μικρότερο από εκείνο του δεύτερου. Για τα δείγματα που θερμάνθηκαν από τις 2 ώρες μέχρι και τις 6 ώρες η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη έχει εξαφανιστεί και κυριαρχεί μόνο το περίκλαστο. Επίσης, στην ίδια θερμοκρασία (600 °C) για το δείγμα που θερμάνθηκε για 2 ώρες δεν εμφανίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις του δολομίτη και του ασβεστίτη και εμφανίζεται μια νέα ορυκτολογική φάση η άσβεστος (CaO).
Στα επόμενα δείγματα των 3, 4 και 6 ωρών εμφανίζονται ο ασβεστίτης και ο δολομίτης ενώ η άσβεστος απουσιάζει.
- Στη θερμοκρασία των 700 °C στα δείγματα που θερμάνθηκαν για 1 και 2 ώρες οι ορυκτολογικές φάσεις που απαντούν είναι το περίκλαστο σε μεγάλο ποσοστό και σε

μικρότερα ποσοστά (%) ο ασβεστίτης και ο δολομίτης.

Για τα δείγματα που θερμάνθηκαν στην ίδια θερμοκρασία (700 °C) για 3 ώρες και μετά μέχρι και στη θερμοκρασία των 1000 °C υπάρχει μόνο το περίκλαστο σε μεγάλο ποσοστό (%) και σε μικρότερο ποσοστό η άσβεστος.

4.3 Κρυσταλλικό μέγεθος περίκλαστου

Το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου όπως προσδιορίστηκε από το πρόγραμμα Autoquan φαίνεται στον **πίνακα 2**.

Πίνακας 2: Κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Κρυσταλλικό Μέγεθος (nm)
500	1	-
	2	-
	3	13,4
	4	13,9
	6	14,6
550	1	42,4
	2	42,4
	3	15,3
	4	17,7
	6	20,3
600	1	42,4
	2	41,7
	3	21,1
	4	24,2
	6	24,1
700	1	28,7
	2	28,8
	3	42,4
	4	42,4
	6	42,2
800	1	42,4
	2	33,6
	3	42,7
	4	44,7

	6	44,7
900	1	46,1
	2	42,4
	3	42,4
	4	42,5
	6	45,2
1000	1	42,4
	2	42,4
	3	42,4
	4	42,7
	6	42,5

4.3.1 Προσδιορισμός ενεργότητας με αντιδραστήριο κιτρικού οξέος

Τα αποτελέσματα των δοκιμών προσδιορισμού της ενεργότητας της καυστικής μαγνησίας παρουσιάζονται στον **πίνακα 3**.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα προσδιορισμού ενεργότητας με αντιδραστήριο κιτρικού οξέος.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος θέρμανσης (h)	Χρόνος για εκδήλωση ενεργότητας (sec)
500	1	Ανενεργό
	2	Ανενεργό
	3	52,1
	4	75,6
	6	20,6
550	1	Ανενεργό
	2	Ανενεργό
	3	26,2
	4	20,8
	6	24,5
600	1	48,9
	2	25,5
	3	28,9
	4	29,5
	6	31,9
700	1	33,1

	2	28,9
	3	35,5
	4	25
	6	42
800	1	47,2
	2	34,8
	3	37,6
	4	38,5
	6	38,8
900	1	33,2
	2	40,3
	3	33,8
	4	38,1
	6	37,3
1000	1	48,9
	2	44,5
	3	50,2
	4	44,6
	6	55,1

4.3.2 Σχολιασμός πινάκων για τον προσδιορισμό ενεργότητας

Για να σχολιαστεί ο **πίνακας 3** θα πρέπει να κάνουμε ορισμένες επισημάνσεις. Αρχικά όπως προαναφέρθηκε όσο μικρότερος είναι ο χρόνος καταγραφής της αντίδρασης, τόσο περισσότερο ενεργό είναι το υλικό. (Σωτηρίου, 2014)

Επίσης, για να γίνουν οι παρατηρήσεις μας χρειάζεται να πραγματοποιηθεί η σύγκρισή του κρυσταλλικού μεγέθους του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας (**Πίνακας 4**) καθώς επίσης να πραγματοποιηθεί σύγκριση του ποσοστού (%) του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας (**Πίνακας 5**).

Τέλος, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ορίσαμε όριο 2 λεπτών μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση, δηλαδή η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από διαφανές σε ερυθρό.

Πίνακας 4: Σύγκριση του κρυσταλλικού μεγέθους του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Κρυσταλλικό Μέγεθος(nm)	Χρόνος για εκδήλωση ενεργότητας (sec)
500	1	-	Ανενεργό
	2	-	Ανενεργό
	3	13,4	52,1
	4	13,9	75,6
	6	14,6	20,6
	1	42,4	Ανενεργό
550	2	42,4	Ανενεργό
	3	15,3	26,2
	4	17,7	20,8
	6	20,3	24,5
	1	42,4	48,9
	2	41,7	25,5
600	3	21,1	28,9
	4	24,2	29,5
	6	24,1	31,9
	1	28,7	33,1
	2	28,8	28,9
	3	42,4	35,5
700	4	42,4	25
	6	42,2	42
	1	42,4	47,2
	2	33,6	34,8
	3	42,7	37,6
	4	44,7	38,5
800	6	44,7	38,8
	1	46,1	33,2
	2	42,4	40,3
	3	42,4	33,8
	4	42,5	38,1
	6	45,2	37,3
900	1	42,4	48,9
	2	42,4	44,5
	3	42,4	50,2
	4	42,7	44,6
	6	42,5	55,1
	1	42,4	48,9

Πίνακας 5: Σύγκριση του ποσοστού (%) του περίκλαστου με τον χρόνο εκδήλωσης της ενεργότητας.

Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Περίκλαστο MgO (%)	Χρόνος για εκδήλωση ενεργότητας (sec)
500	1	-	Ανενεργό
	2	-	Ανενεργό
	3	35,6	52,1
	4	36,8	75,6
	6	74,8	20,6
550	1	6,9	Ανενεργό
	2	19,3	Ανενεργό
	3	78,2	26,2
	4	91,8	20,8
	6	93,3	24,5
600	1	59,3	48,9
	2	96,1	25,5
	3	94	28,9
	4	94,2	29,5
	6	95	31,9
700	1	94,4	33,1
	2	97,5	28,9
	3	98,8	35,5
	4	98,7	25
	6	96,4	42
800	1	98,4	47,2
	2	98	34,8
	3	98	37,6
	4	97,9	38,5
	6	98	38,8
900	1	98	33,2
	2	98	40,3
	3	98,1	33,8
	4	98,2	38,1
	6	98,2	37,3
1000	1	98,6	48,9
	2	98,2	44,5
	3	98,3	50,2
	4	98,1	44,6
	6	98,2	55,1

Στους **πίνακες 4 και 5** έχουμε να κάνουμε τις παρακάτω παρατηρήσεις:

- Για θερμοκρασία 500 °C για τα δείγματα των 1 και 2 ωρών παρατηρούμε ότι το υλικό δεν είναι ενεργό και αυτό συμβαίνει διότι όπως παρατηρήσαμε στην ορυκτολογική ανάλυση, δεν έχει δημιουργηθεί περίκλαστο (**πίνακας 5**), οπότε δεν υπάρχει αντίδραση με το διάλυμα του κιτρικού οξέος.

Στα δείγματα που θερμάνθηκαν για 3 και 4 ώρες δημιουργήθηκε η ορυκτολογική φάση του περίκλαστου, το οποίο αντιδρά με το διάλυμα κιτρικού οξέος. Η αντίδραση πραγματοποιείται πολύ αργά και αυτό οφείλεται στο γεγονός το ποσοστό (%) του περίκλαστου είναι μικρό σε αυτούς τους χρόνους θέρμανσης (**πίνακας 5**).

Αντίθετα, στο δείγμα των 6 ωρών η αντίδραση πραγματοποιήθηκε πολύ γρήγορα σε 20,6 δευτερόλεπτα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που θερμάνθηκαν σε αυτή τη θερμοκρασία καθώς το ποσοστό του περίκλαστου είναι μεγάλο και το κρυσταλλικό μέγεθος του είναι μικρό.

Επομένως, στην θερμοκρασία των 500 °C το πιο ενεργό δείγμα είναι αυτό των 6 ωρών.

- Στη θερμοκρασία των 550 °C το δείγμα της 1 ώρας δεν είναι ενεργό γιατί όπως αναφέρθηκε δεν δημιουργήθηκε η ορυκτολογική φάση του περίκλαστου. Για το δείγμα των 2 ωρών θεωρούμε ότι δεν πραγματοποιήθηκε η αντίδραση παρότι το υλικό περιέχει περίκλαστο γιατί ο χρόνος ξεπέρασε το όριο των 2 λεπτών. Παρόλο που από την ποσοτική ανάλυση παρατηρούμε ότι υπάρχει ένα μικρό ποσοστό περίκλαστου (**Πίνακας 5**), αυτό δεν είναι αρκετό ώστε να αντιδράσει με το κιτρικό οξύ.

Στα υπόλοιπα δείγματα των 3, 4 και 6 ωρών της ίδιας θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι η αντίδραση είναι γρήγορη με ταχύτερη την αντίδραση του δείγματος των 4 ωρών που πραγματοποιείται σε 20,8 δευτερόλεπτα (**Πίνακας 3**), ενώ όπως παρατηρούμε και από τον πίνακα 4 το περίκλαστο έχει μικρό κρυσταλλικό μέγεθος. Επομένως, για θέρμανση στη θερμοκρασία των 550 °C το πιο ενεργό δείγμα είναι αυτό των 4 ωρών.

- Στη θερμοκρασία των 600 °C παρατηρούμε ότι η αντίδραση με το κιτρικό οξύ είναι πολύ γρήγορη εκτός από το δείγμα της 1 ώρας στο οποίο η αντίδραση με το κιτρικό οξύ είναι σχετικά αργή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου είναι μεγάλο και επίσης από την ορυκτολογική ανάλυση παρατηρούμε ότι υπάρχει και ένα ποσοστό μαγνησίτη που δεν έχει αντιδράσει (35%).

Στο δείγμα των 2 ωρών το περίκλαστο αντιδρά με το κιτρικό οξύ σε 25,5 δευτερόλεπτα.

Παρόλο που το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου είναι μεγάλο, το δείγμα μας από την ορυκτολογική ανάλυση έχει μόνο περίκλαστο και σε μεγάλο ποσοστό (96%) (πίνακας 5)

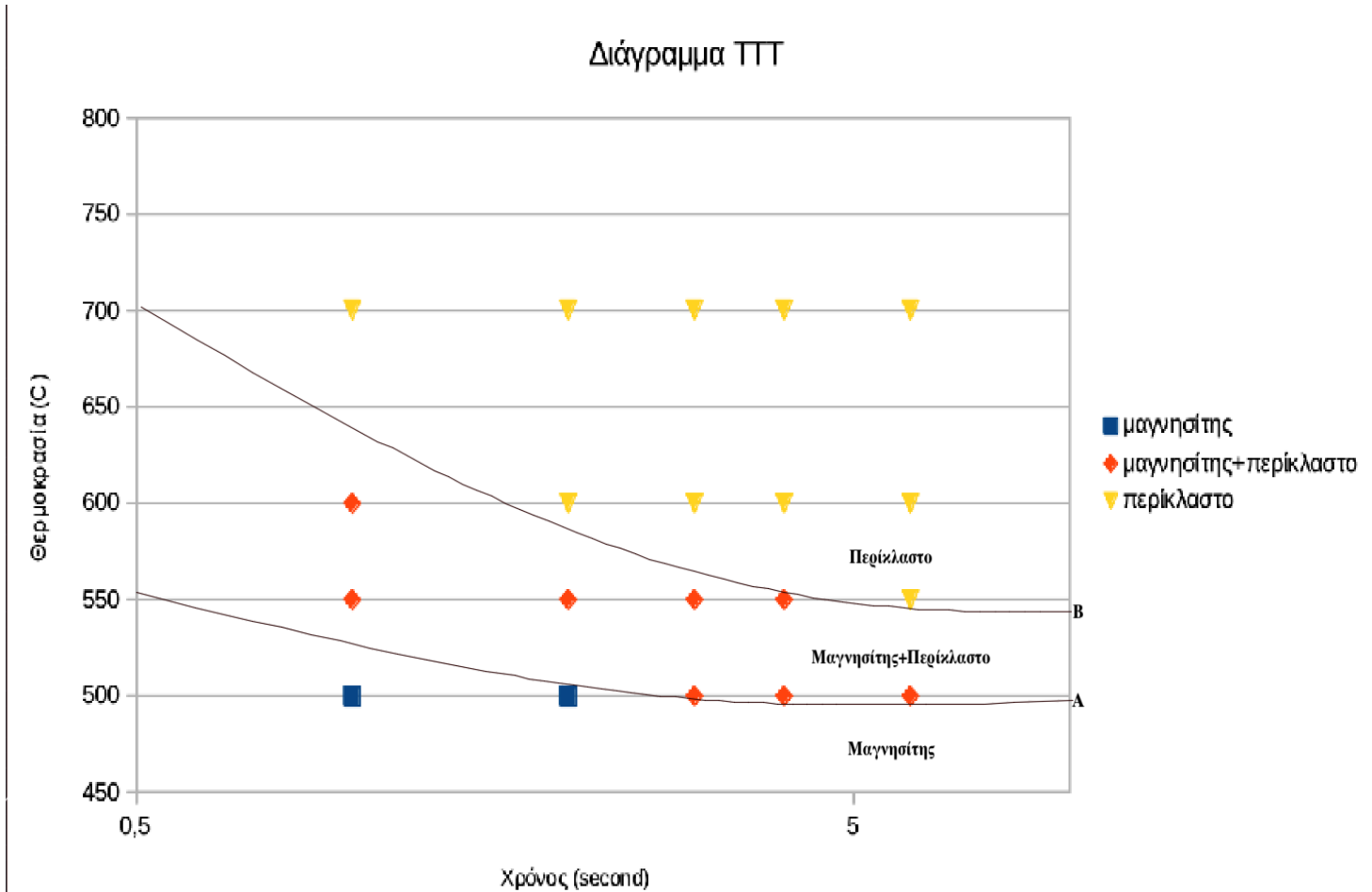
Στο δείγμα των 3 ωρών παρατηρήσαμε ότι το περίκλαστο έχει μικρό κρυσταλλικό μέγεθος (πίνακας 4) και η αντίδραση πραγματοποιείται σε 28.9 δευτερόλεπτα.

Στα δείγματα των τεσσάρων και 6 ωρών το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με το δείγμα των τριών ωρών (πίνακας 4) και γι' αυτό η αντίδραση του με το κιτρικό οξύ είναι πιο αργή. Επομένως, για θέρμανση στη θερμοκρασία των 600 °C το πιο ενεργό δείγμα είναι αυτό των 2 ωρών που η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε 25.5 δευτερόλεπτα.

- Στη θερμοκρασία των 700 °C η αντίδραση του δείγματος των 6 ωρών με το κιτρικό οξύ πραγματοποιείται βραδύτερα σε 42 δευτερόλεπτα.
Ενώ ταχύτερη αντίδραση είναι αυτή με το δείγμα των 4 ωρών που πραγματοποιείται σε 25sec. Επομένως για τη θερμοκρασία αυτή το δείγμα των 4 ωρών εμφανίζει μεγαλύτερη ενεργότητα.
- Στη θερμοκρασία των 800 °C η αντίδραση του δείγματος των 6 ωρών με το κιτρικό οξύ πραγματοποιήθηκε βραδύτερα. Ταχύτερα πραγματοποιήθηκε η αντίδραση του κιτρικού οξέος με το δείγμα των 2 ωρών σε 34,8 δευτερόλεπτα.
- Στη θερμοκρασία των 900 °C η αντίδραση με το δείγμα των 2 ωρών πραγματοποιήθηκε βραδύτερα ενώ η αντίδραση με το δείγμα της 1 ώρα πραγματοποιήθηκε ταχύτερα σε 33.2 δευτερόλεπτα.
- Στη θερμοκρασία των 1000 °C η αντίδραση του κιτρικού οξέος για το δείγμα των 6 ωρών πραγματοποιήθηκε βραδύτερα ενώ η αντίδραση με το δείγμα των 2 ωρών πραγματοποιήθηκε ταχύτερα σε 44.5 δευτερόλεπτα.

4.4 Διάγραμμα χρόνου–θερμοκρασίας–μετατροπής, TTT

Στην **εικόνα 20** παρουσιάζεται το διάγραμμα TTT της μετατροπής του μαγνησίτη σε περίκλαστο.



Εικόνα 20: Διάγραμμα Χρόνου-Θερμοκρασίας-Μετατροπής (TTT) για την καυστική μαγνησία.

4.4.1 Σχολιασμός διαγράμματος TTT

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο το διάγραμμα χρόνου- θερμοκρασίας- μετατροπής, TTT της καυστικής μαγνησίας κατασκευάστηκε με βάση τα αποτελέσματα XRD, από τη θερμοκρασία στην οποία εξαφανίζεται η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη και εμφανίζεται η ορυκτολογική φάση του περίκλαστο.

Στο διάγραμμα TTT η καμπύλη A αντιπροσωπεύει την έναρξη της αντίδρασης στις διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους. Η καμπύλη B αντιπροσωπεύει τους συνδυασμούς χρόνου και θερμοκρασίας στους οποίους ο μετασχηματισμός του μαγνησίτη σε περίκλαστο έχει ολοκληρωθεί. Κάτω από την καμπύλη A παρατηρούμε ότι υπάρχει μόνο η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη. Η περιοχή ανάμεσα από την καμπύλη A και B αντιπροσωπεύει την μεταβατική περίοδο, όπου η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη συνυπάρχει με την ορυκτολογική φάση του περίκλαστο.

Από το διάγραμμα TTT (εικόνα 20) παρατηρούμε ότι.

- Στη θερμοκρασία των 500°C η ορυκτολογική φάση του μαγνησίτη υπάρχει στη 1 ώρα και στις 2 ώρες παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο. Στις 3 ώρες παραμονής του δείγματος στο φούρνο παρατηρούμε ότι εμφανίζεται η ορυκτολογική φάση του περίκλαστο που συνυπάρχει με την φάση του μαγνησίτη.
- Στη θερμοκρασία των 550°C η ορυκτολογική φάση του περίκλαστο εμφανίζεται μετά από 1 ώρα θέρμανσης και συνυπάρχει με τον μαγνησίτη μέχρι θέρμανση 4 ωρών. Στο δείγμα των 6 ωρών παρατηρούμε ότι ο μαγνησίτης έχει μετασχηματιστεί σε περίκλαστο.
- Στη θερμοκρασία των 600°C ο μαγνησίτης συνυπάρχει με το περίκλαστο μετά από μία ώρα θέρμανσης. Από τις 2 μέχρι και τις 6 ώρες θέρμανσης η φάση του περίκλαστο κυριαρχεί, οπότε έχει πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός του μαγνησίτη σε περίκλαστο.
- Στη θερμοκρασία των 700°C μέχρι και την θερμοκρασία των 1000°C ο μετασχηματισμός του μαγνησίτη σε περίκλαστο ολοκληρώνεται από την 1η ώρα έψησης του υλικού.

Κεφάλαιο 5: Συζήτηση- συμπεράσματα

5.1 Συζήτηση-συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία ενός διαγράμματος χρόνου-θερμοκρασίας-μετατροπής TTT του μαγνησίτη σε καυστική μαγνησία σε μια σειρά θερμοκρασιών και χρόνων ώστε να μελετηθεί πώς επηρεάζει ο χρόνος και η θερμοκρασία την μετατροπή του μαγνησίτη καθώς και να χαρακτηρισθούν τα τελικά προϊόντα της μετατροπής. Με βάση τον **πίνακα 2** που περιέχει τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης και το διάγραμμα χρόνου- θερμοκρασίας- μετατροπής TTT (**Εικόνα 20**), μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες, όπως αυτή των 500 °C και για μικρό χρόνο θέρμανσης του δείγματος δεν παρατηρείται διάσπαση του μαγνησίτη σε περίκλαστο. Σε μεγαλύτερο χρόνο θέρμανσης αρχίζει η διάσπασή του μαγνησίτη σε περίκλαστο με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν δύο φάσεις αυτές του περίκλαστου και του μαγνησίτη.

Επίσης από την θερμοκρασία των 600 °C μέχρι και τους 1000 °C η διάσπαση του μαγνησίτη σε περίκλαστο γίνεται από την πρώτη κιόλας ώρα παραμονής του δείγματος στον φούρνο.

Με βάση τα παραπάνω καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο μετασχηματισμός του μαγνησίτη σε περίκλαστο εξαρτάται τόσο από τον χρόνο όσο και από τη θερμοκρασία. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ο μετασχηματισμός πραγματοποιείται βραδύτερα ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται πολύ γρήγορα. Τέλος, συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο τόσο αυξάνεται το ποσοστό του περίκλαστου.

Τα δείγματα μαγνησίτη που θερμάνθηκαν σε χαμηλές θερμοκρασίες και χρόνους δεν είναι ενεργά γιατί δεν δημιουργείται η ορυκτολογική φάση του περίκλαστου ή δημιουργείται σε πολύ μικρό ποσοστό. Παρατηρούμε ότι η ενεργότητα του περίκλαστου εμφανίζεται όταν το ποσοστό του είναι περίπου 35%. Επιπρόσθετα όσο μικρότερο είναι το κρυσταλλικό μέγεθος του περίκλαστου τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται η αντίδραση με κιτρικό οξύ διότι όσο μικρότερο είναι το κρυσταλλικό μέγεθος τόσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του υλικού άρα και πιο δραστική. Τέλος στα δείγματα που η μετατροπή του μαγνησίτη σε περίκλαστο είναι μικρή η αντίδραση με το κιτρικό οξύ πραγματοποιείται αργά.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια όσο μικρότερος ο χρόνος καταγραφής της αντίδρασης τόσο περισσότερο ενεργό είναι το υλικό. Οπότε για τα δείγματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας παρατηρούμε ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται ταχύτερα είναι αυτή

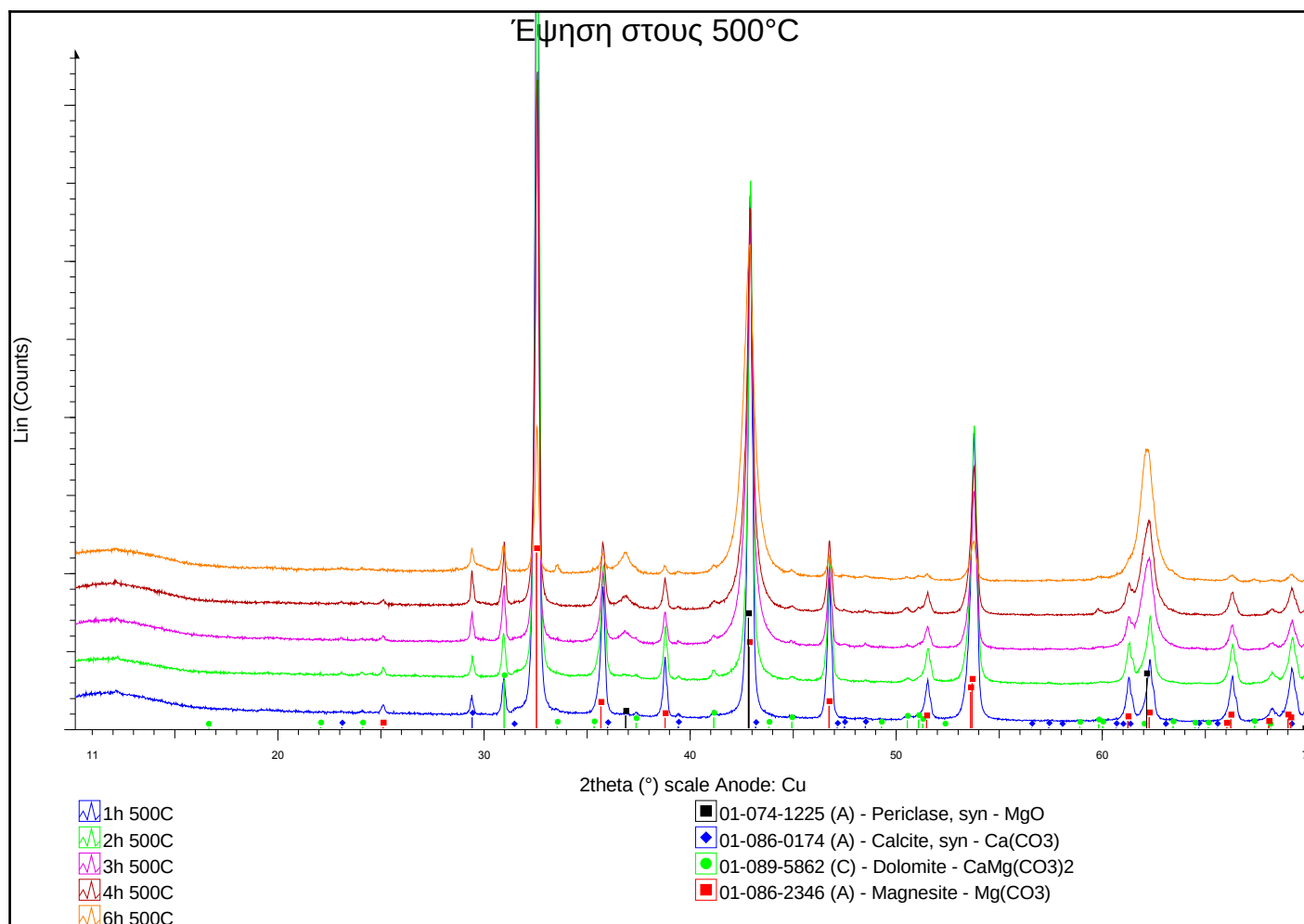
στους 500 °C για το δείγμα των 6 ωρών που πραγματοποιείται σε 20,6 δευτερόλεπτα. Επίσης στις θερμοκρασίες των 550 °C και 600 °C οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταχύτερα σε σχέση με τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι η καυστική μαγνησία είναι πιο ενεργή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Επομένως, η καυστική μαγνησία υψηλής ποιότητας θα μπορούσε να επιτευχθεί στις θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C για 6 ώρες, 550 °C (από την 3η ώρα έψησης και μετά) αλλά και 600 °C σε εύρος θερμοκρασιών από 2 έως 6 ώρες. Αντίθετα, τα προϊόντα καυστικής μαγνησίας μεσαίας ποιότητας μπορούν να παρασκευαστούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 °C με 1000 °C για χρόνους θέρμανσης από 1 έως 6 ώρες.

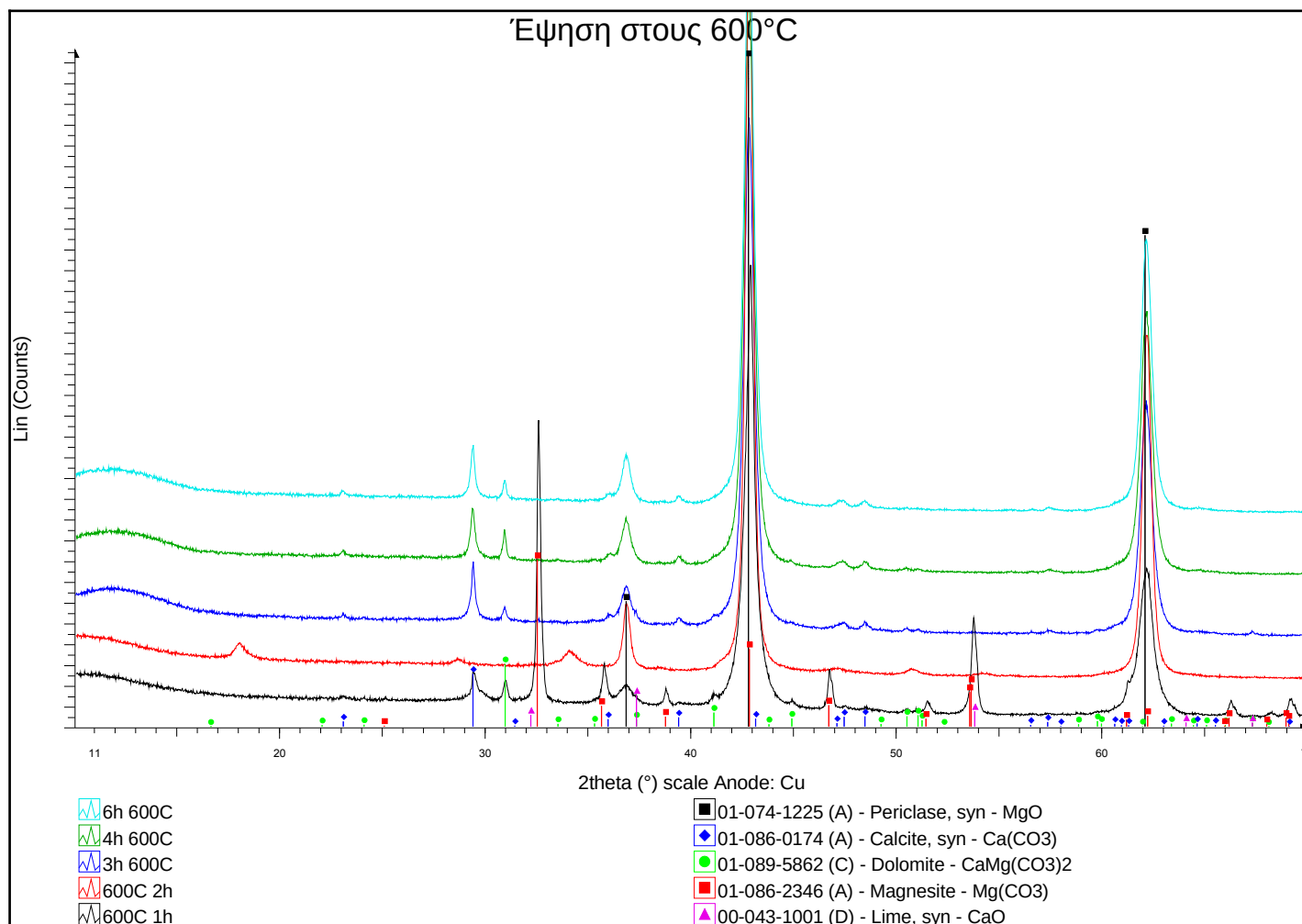
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρακάτω παρατίθενται τα ακτινοδιαγράμματα ορυκτολογικών φάσεων όπως προέκυψαν από το λογισμικό Evn

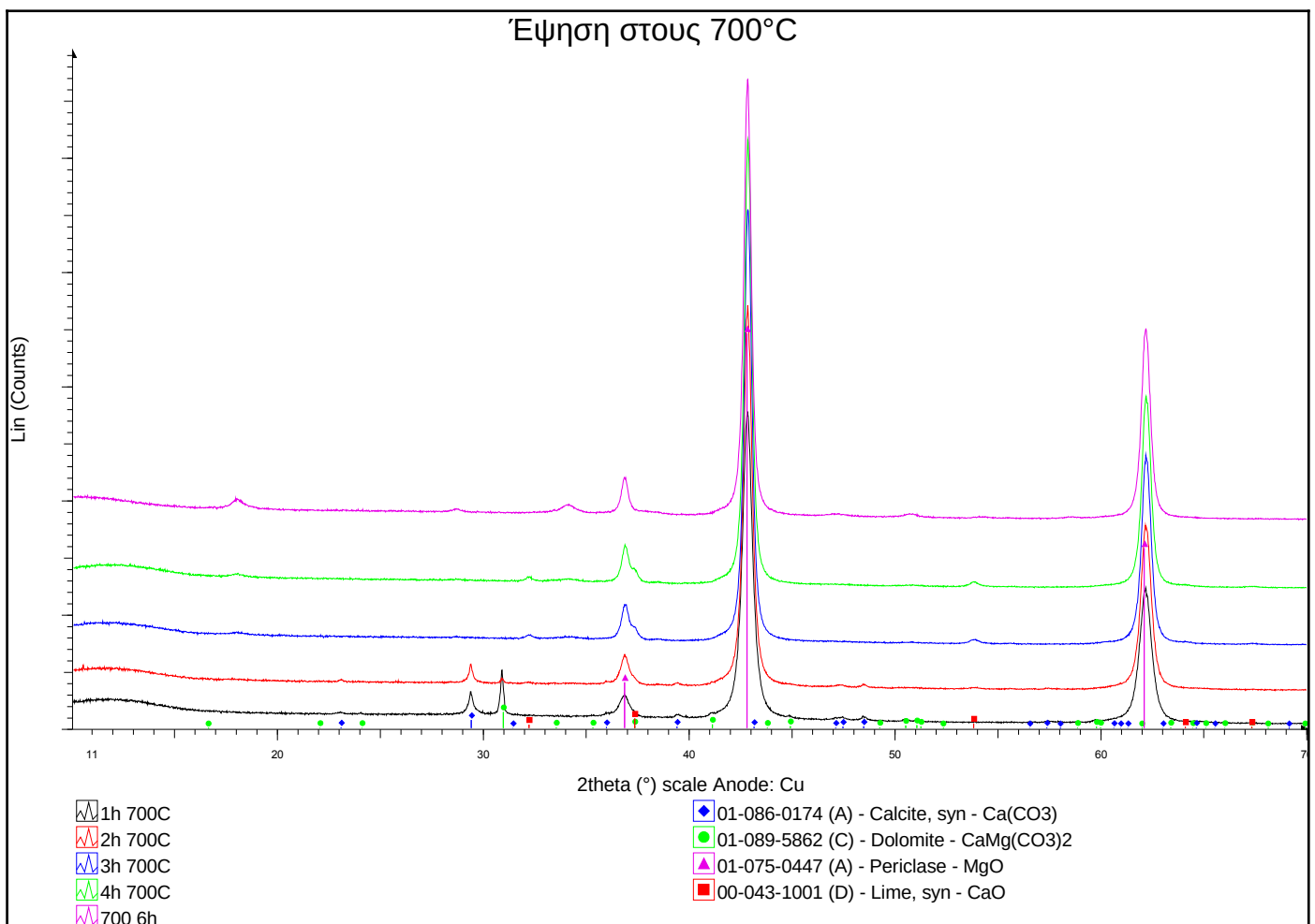
- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 500 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (μπλε ακτίνα), 2 ώρες (πράσινη ακτίνα), 3 ώρες (ροζ ακτίνα), 4 ώρες (κόκκινη ακτίνα) και 6 ώρες (πορτοκαλί ακτίνα). Το ορυκτό μαγνησίτης συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα, ο δολομίτης συμβολίζεται με κύκλο και πράσινο χρώμα, ο ασβεστίτης με σχήμα ρόμβο και μπλέ χρώμα και το περίκλαστο με τετράγωνο σχήμα και μαύρο χρώμα.



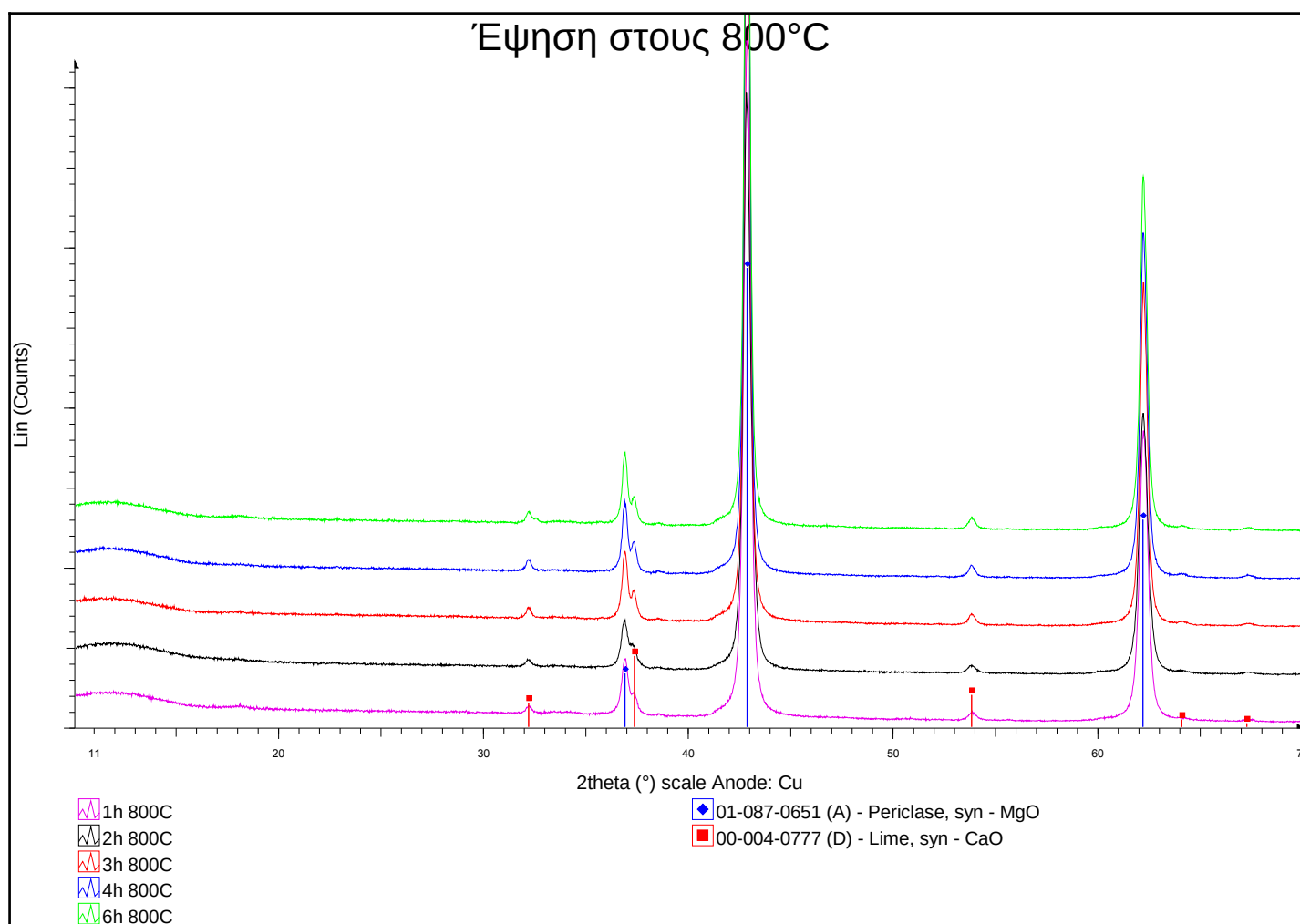
- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 600 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (μαύρη ακτίνα), 2 ώρες (κόκκινη ακτίνα), 3 ώρες (μπλε ακτίνα), 4 ώρες (πράσινη ακτίνα) και 6 ώρες (γαλάζια ακτίνα). Το ορυκτό μαγνησίτης συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα, ο δολομίτης συμβολίζεται με κύκλο και πράσινο χρώμα, ο ασβεστίτης με σχήμα ρόμβο και μπλέ χρώμα, το περίκλαστο με τετράγωνο σχήμα και μαύρο χρώμα και η άσβεστος με τρίγωνο και ροζ χρώμα.



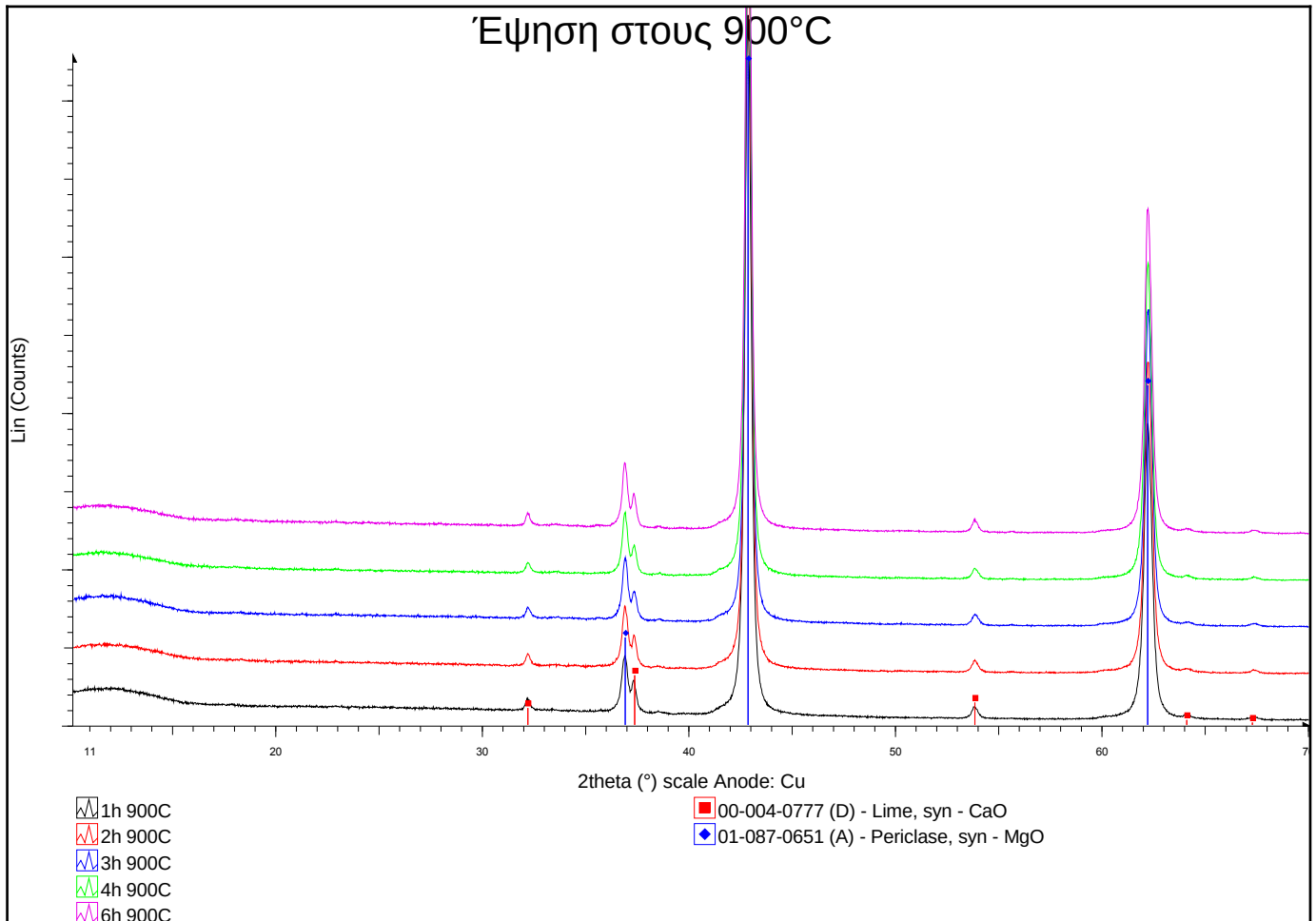
- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 700 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (μαύρη ακτίνα), 2 ώρες (κόκκινη ακτίνα), 3 ώρες (μπλε ακτίνα), 4 ώρες (πράσινη ακτίνα) και 6 ώρες (ροζ ακτίνα). Το ορυκτό άσβεστος συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα, ο δολομίτης συμβολίζεται με κύκλο και πράσινο χρώμα, ο ασβεστίτης με σχήμα ρόμβο και μπλέ χρώμα και το περίκλαστο με τρίγωνο σχήμα και ρόζ χρώμα.



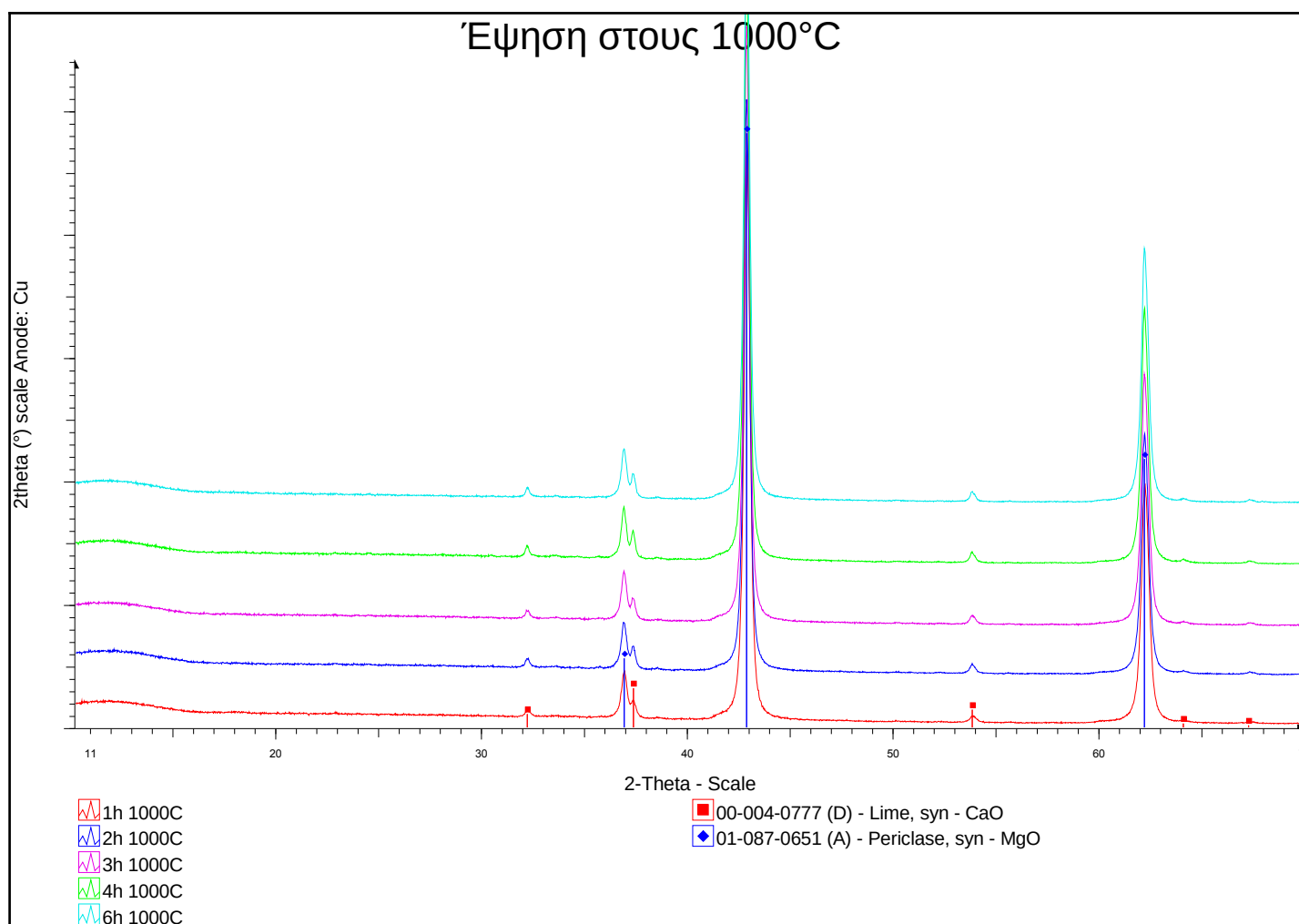
- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 800 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (ρόζ ακτίνα), 2 ώρες (μαύρη ακτίνα), 3 ώρες (κόκκινη ακτίνα), 4 ώρες (μπλέ ακτίνα) και 6 ώρες (πράσινη ακτίνα). Το ορυκτό άσβεστος συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα και το περίκλαστο με ρόμβο και μπλε χρώμα.



- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 900 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (μαύρη ακτίνα), 2 ώρες (κόκκινη ακτίνα), 3 ώρες (μπλε ακτίνα), 4 ώρες (πράσινη ακτίνα) και 6 ώρες (ροζ ακτίνα). Το ορυκτό άσβεστος συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα και το περίκλαστο με ρόμβο και μπλε χρώμα.



- Ακτινοδιάγραμμα έψησης των δειγμάτων μαγνησίτη στους 1000 °C για χρόνους παραμονής των δειγμάτων για 1 ώρα (κόκκινη ακτίνα), 2 ώρες (μπλε ακτίνα), 3 ώρες (ροζ ακτίνα), 4 ώρες (πράσινη ακτίνα) και 6 ώρες (γαλάζια ακτίνα). Το ορυκτό άσβεστος συμβολίζεται με τετράγωνο σχήμα και κόκκινο χρώμα και το περίκλαστο με ρόμβο και μπλε χρώμα.



Βιβλιογραφικές αναφορές.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Κωστάκης Γ. (1999):«Εισαγωγή στην Αξιολογηση βιομηχανικών ορυκτών», Σημειώσεις παραδόσεων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Μουντράκης Δ., (2010) :Γεωλογία και Γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας.
- Παντελάκη Ο. (1993): Εργαστηριακή διερεύνηση αξιοποίησης μεταλλεύματος μαγνησίτη περιοχής Γερακινής Χαλκιδικής.
- Σωτηρίου Σ. (2014): Προσδιορισμός ενεργότητας(activity), Οδηγία ποιοτικού ελέγχου καυστικής μαγνησίας, Τέρνα Λευκόλιθοι, Μαντούδι
- Τσιραμπίδης Α. & Φιλίππιδης Α. (2013) : Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Χρηστίδης Γ. (2012): Σημειώσεις μαθήματος «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Γκαμαλέτσος Π.Ν. (2021): Σημειώσεις μαθήματος «Συστηματική Ορυκτολογία», Τμήμα μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Coleman, R.G. (1977): Ophiolites Ancient Oceanic Lithoshore, Springer, Berlin-Heidelberg-New York
- Dabitzias, S. (1980) Petrology and Genesis of the Vavdos Cryptocrystalline Magnesite Deposits, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. Econ. Geol.
- Gartzos, E. (1986) On the genesis of cryptocrystalline magnesite deposits in the ultramafic rocks North Evia. PhD Thesis, ETH Zurich, 195.
- Hill, R. J., and Howard, C. J.(1987). Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method
- J.R Connolly (2012), Introduction Quantitative X-Ray Diffraction Methods
- J.E Post & D.L Bish, Rietveld Refinement of Crystal Structures using Powder X-ray Diffraction Data
- Jing Zhu, Nan Ye, Jianwen Liu and Jiakuan Yang, Evaluation on Hydration Reactivity of Reactive Magnesium Oxide Prepared by Calcining Magnesite at Lower Temperatures, I&EC research
- K. Ebrahimi-Nasrabadi, M.Barati, P.W. Scott, Time- Temperature- Transformation (TTT) Diagram of caustic calcined magnesia
- Manning, D. A. C 1995, introduction to industrial minerals
- N. Kimyongur and P. W. Scott, Calcined natural magnesite-influence of time temperature on the transformation and resulting industrial properties
- Pohl, W. (1990) Genesis of Magnesite Deposits – Models and Trends. Geol. Rundschau,
- F. Demir, O. Lacin and B. Donmenz,2003. Leaching Kinetics of calcined magnesite in citric acid solution

ΙΣΤΟΓΡΑΦΙΑ

- <https://www.orykta.gr>
- <https://www.sciencedirect.com>
- <https://slideplayer.gr/slide/2429683/>
- <http://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/CHEM-UNDER144/Πείραμα%206%20Περίθλαση%20Ακτίνων-X%20από%20Μονοκρυστάλλους.pdf>