

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



«Διερεύνηση εμπλουτισιμότητας και κατανομής κρίσιμων μετάλλων σε
φωσφορίτες»

ΤΡΥΦΩΝΑΣ ΠΡΟΚΟΠΟΣ

Εξεταστική Επιτροπή

Επ. Καθ. Ε. Πετράκης (επιβλέπων)

Καθ. Κ. Κομνίτσας

Δρ. Α. Στρατάκης (ΕΔΙΠ)

Χανιά

Μάιος 2024

Ευχαριστίες

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Πετράκη Ευάγγελο, Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης που με εμπιστεύτηκε στο συγκεκριμένο θέμα καθώς και για τις υποδείξεις του.

Επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο, Καθηγητή της Σχολής Ορυκτών Πόρων, μέλος της τριμελούς επιτροπής, για τα βοηθητικά σχόλια του.

Θέλω να ευχαριστήσω, επίσης, τον κ. Καλλίθρακα-Κόντο Νικόλαο, Καθηγητή της Σχολής Ορυκτών Πόρων για τη βοήθεια και το χρόνο που διέθεσε για τη χρήση του φασματοσκοπίου XRF.

Οφείλω ,ακόμη, ένα ευχαριστώ στον Δρ. Στρατάκη Αντώνιο (ΕΔΙΠ), μέλος της τριμελούς επιτροπής και μέλος του Εργαστηρίου της Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας για τη βοήθεια στη χρήση της μεθόδου XRD αλλά και για την καθοδήγηση πάνω στο συγκεκριμένο τομέα.

Ιδιαίτερα επιθυμώ να ευχαριστήσω την Παντελάκη Όλγα (ΕΔΙΠ) για την αμέτρητη βοήθεια και υποστήριξη από το ξεκίνημα έως το τέλος της συγκεκριμένης διπλωματικής, καθώς επίσης και για τις πολύτιμες συμβουλές αλλά και για τον αμέτρητο χρόνο που διέθεσε.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω πολύ τους γονείς μου και την αδερφή μου, οι οποίοι υπήρξαν ένα τεράστιο στήριγμα για εμένα και στους οποίους οφείλω τη διαδρομή των σπουδών μου.

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Ευάγγελου Πετράκη.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η Διερεύνηση εμπλουτισιμότητας και κατανομής κρίσιμων μετάλλων σε φωσφορίτες. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιούνται τρεις μέθοδοι εμπλουτισμού σε δείγμα φωσφορίτη.

Πίνακας περιεχομένων

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 7 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 9 |
| 1.1 Αντικείμενο εργασίας | 9 |
| 1.2 Φώσφορος-Φωσφορίτες..... | 10 |
| 1.3 Χρήσεις φωσφοριτών..... | 12 |
| 1.4 Φωσφορίτες στον Ελλαδικό χώρο | 12 |
| 1.5 Εμπλουτισμός φωσφορούχων κοιτασμάτων..... | 13 |
| 1.6 Κρίσιμα μέταλλα..... | 14 |
| 1.6.1 Γενικά χαρακτηριστικά κρίσιμων μετάλλων | 14 |
| 1.6.2 Κρίσιμα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο | 16 |
| 1.6.3 Κρίσιμα μέταλλα στους φωσφορίτες | 17 |
| 1.6.4 Χρήσεις Κρίσιμων Μετάλλων | 18 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 20 |
| 2.1 Κατάτμηση | 20 |
| 2.2 Μηχανές Κατάτμησης..... | 20 |
| 2.2.1 Θραυστήρας σιαγόνων..... | 21 |
| 2.2.2 Σφαιρόμυλος | 21 |
| 2.3 Πλανητικός Μύλος | 22 |
| 2.4 Κοσκίνιση – Συσκευή κοσκίνισης | 23 |
| 2.5 Οπτικός διαχωρισμός | 24 |
| 2.6 Πύρωση – Ενυδάτωση | 24 |
| 2.7 Επίπλευση | 25 |
| 2.8 Ορυκτολογική ανάλυση | 26 |
| 2.9 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (X-Ray Fluorescence) | 27 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ | 28 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.1 | Περιγραφή μεταλλεύματος | 28 |
| 3.2 | Πύρωση & ενυδάτωση..... | 34 |
| 3.3 | Οπτικός διαχωρισμός | 40 |
| | Ορυκτολογική ανάλυση | 42 |
| | | 42 |
| | Χημική Ανάλυση | 44 |
| 3.4 | Δοκιμές Επίπλευσης..... | 46 |
| | Περιγραφή διαδικασίας δοκιμών επίπλευσης..... | 49 |
| | 1 ^η Δοκιμή επίπλευσης - Ελαϊκό και θειϊκό οξύ. | 50 |
| | Ορυκτολογική Ανάλυση | 51 |
| | 2 ^η Δοκιμή Επίπλευσης Ελαϊκό και φωσφορικό οξύ | 53 |
| | Ορυκτολογική ανάλυση | 53 |
| | Χημική Ανάλυση | 55 |
| | 3 ^η Δοκιμή Επίπλευσης Ελαϊκό οξύ και πυριτικό νάτριο | 56 |
| | Ορυκτολογική Ανάλυση | 56 |
| | Συμπεράσματα | 59 |
| | Βιβλιογραφία | 61 |
| | Διεθνής Βιβλιογραφία..... | 61 |
| | Ελληνική Βιβλιογραφία | 63 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|--|----|
| Εικόνα 1. Παγκόσμιες εμφανίσεις φωσφοριτών | 11 |
| Εικόνα 2: Παγκόσμια παραγωγή φωσφοριτών σε 1,000 metric tons | 11 |
| Εικόνα 4: Εφαρμογές Σπάνιων γαιών | 19 |
| Εικόνα 5: Εργαστηριακός Σιαγονωτός θραυστήρας..... | 21 |
| Εικόνα 6: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor | 22 |
| Εικόνα 7: Πλανητικός Μύλος..... | 23 |
| Εικόνα 9: Δείγματα στο κλίβανο πριν τη πύρωση..... | 35 |
| Εικόνα 10: Δοκιμή επίπλευσης δείγματος φωσφορίτη | 49 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1: : Κρίσιμα μέταλλα 2023 | 15 |
| Πίνακας 2: Παγκόσμια Παραγωγή Σπάνιων γαιών σε τόνους. | 16 |
| Πίνακας 3: Κοκκομετρική ανάλυση αρχικού δείγματος | 28 |
| Πίνακας 4: Χημική Ανάλυση και κατανομή του αρχικού υλικού | 32 |
| Πίνακας 5: Χημική Ανάλυση και κατανομή του αρχικού υλικού | 32 |
| Πίνακας 6: Σύγκριση χημικών αναλύσεων για διαφορετικά κοιτάσματα | 33 |
| Πίνακας 7: Χημική Ανάλυση του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, βραδεία ψύξη και ενυδάτωση | 38 |
| Πίνακας 8: Χημική Ανάλυση του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, ταχεία ψύξη και ενυδάτωση..... | 38 |
| Πίνακας 9: Κατανομή του κλάσματος +0.5 mm μετά από πύρωση, βραδεία ψύξη και ενυδάτωση..... | 39 |
| Πίνακας 10: Κατανομή του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, ταχεία ψύξη, ενυδάτωση..... | 39 |
| Πίνακας 11: Αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού κοκκομετρικού κλάσματος +2 mm με βραδεία ψύξη | 44 |
| Πίνακας 12: Αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού κοκκομετρικού κλάσματος +2 mm με ταχεία ψύξη..... | 44 |
| Πίνακας 13: Ενδεικτικά αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού στο κλάσμα +2 mm | 45 |
| Πίνακας 14: Κοκκομετρική ανάλυση των προϊόντων λειοτρίβησης | 47 |
| Πίνακας 15: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ..... | 52 |
| Πίνακας 16: Κατανομή Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ | 52 |
| Πίνακας 17: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό και φωσφορικό οξύ | 55 |
| Πίνακας 18: Κατανομή επίπλευσης με ελαϊκό και φωσφορικό οξύ | 55 |
| Πίνακας 19: Ποσότητες αντιδραστηρίων 3ης Δοκιμής Επίπλευσης | 56 |
| Πίνακας 20: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ και πυριτικό νάτριο | 58 |
| Πίνακας 21: Κατανομή Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ και πυριτικό νάτριο | 58 |

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία μελετά την εμπλουτισσιμότητα καθώς και την κατανομή κρίσιμων μετάλλων σε δείγμα ελληνικού φωσφορίτη από την Ήπειρο. Ο φώσφορος χαρακτηρίζεται ως ένα σημαντικό στοιχείο της ζωής, καθώς είναι ζωτικής σημασίας για όλους τους οργανισμούς. Τα φωσφορικά πετρώματα είναι η κυρίαρχη πηγή φωσφόρου για την ενίσχυση της παραγωγικότητας των φυτών και για την εξασφάλιση της ποιότητας ζωής. Περίπου 200 ορυκτά εμπεριέχουν P_2O_5 με ποσοστό που είναι μεγαλύτερο του 1%, αλλά ο φώσφορος ανακτάται πιο οικονομικά από τον απατίτη και το φωσφορίτη.

Η εργασία διακρίνεται σε τέσσερα μέρη. Στο πρώτο κεφάλαιο παρέχονται γενικές πληροφορίες σχετικά με τους φωσφορίτες, την παραγωγή, τις χρήσεις και τις διαδικασίες εμπλουτισμού τους. Το δεύτερο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό μέρος όπου περιγράφονται οι διαδικασίες μηχανικής προπαρασκευής, οι μέθοδοι εμπλουτισμού και οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των υλικών.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κάθε φορά. Συγκεκριμένα το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τις προπαρασκευαστικές διαδικασίες που χρειάστηκε να γίνουν (θραύση/λειοτρίβηση, ταξινόμηση κ.α.) για την προετοιμασία του δείγματος και την περιγραφή όλων των επιμέρους διαδικασιών και συνθηκών που ακολουθήθηκαν, όπως δοκιμές πύρωσης-ενυδάτωσης, οπτικός διαχωρισμός, καθώς και δοκιμές επίπλευσης. Το δείγμα αποσαθρωμένου φωσφορίτη Ηπείρου που εξετάστηκε, έχει 16,6% P_2O_5 , 37,3% CaO , 22,4% SiO_2 και υψηλή περιεκτικότητα τιτανίου ίση με 2246 ppm TiO_2 . Οι δοκιμές πύρωσης-ενυδάτωσης έδειξαν ότι α) μεγάλο μέρος του ασβεστίου απομακρύνθηκε στο λεπτομερές κλάσμα με τη μορφή του υδροξειδίου του ασβεστίου, β) στο κλάσμα +0,063 mm το P_2O_5 έφτασε περιεκτικότητα περίπου ίση με 24% και γ) στο ψιλό κλάσμα -0,063 mm το CaO αυξήθηκε σε 63%. Λόγω του χρωματισμού των τεμαχιδίων (γκρι, καφέ και άσπρα) που επέφεραν οι δοκιμές πύρωσης-ενυδάτωσης εφαρμόστηκε ο οπτικός διαχωρισμός σε συγκεκριμένα κοκκομετρικά κλάσματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το προϊόν του οπτικού διαχωρισμού με τα καφέ τεμαχίδια έδωσε υψηλή περιεκτικότητα σε P_2O_5 (28%) και αντίστοιχες υψηλές τιμές σε πολλά κρίσιμα μέταλλα (La, Ti, Y κ.α.). Επίσης, τα γκρι και άσπρα τεμαχίδια ήταν πλούσια σε SiO_2 (67,5-73,7%), ενώ το κλάσμα -2 mm που προέκυψε από την κοσκίνιση ήταν πλούσιο σε CaO (~64%).

Για τον εμπλουτισμό του αποσαθρωμένου φωσφορίτη με επίπλευση πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές δοκιμών. Συγκεκριμένα, κατά την πρώτη δοκιμή επίπλευσης χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό οξύ (συλλέκτης) και κηροζίνη, ενώ το pH του πολφού ρυθμίστηκε σταθερά σε τιμή 5 με προσθήκη θειϊκού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι έπειτα από τρία στάδια επέπλευσε μόνο το 8% του υλικού χωρίς ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις στα επιμέρους προϊόντα. Κατά την δεύτερη δοκιμή επίπλευσης χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό οξύ (συλλέκτης) και κηροζίνη, ενώ προστέθηκε φωσφορικό οξύ μέχρι pH=5. Έπειτα από τρία στάδια δοκιμών επέπλευσε το 20% του υλικού με μικρές, επίσης, διαφοροποιήσεις στην ποιότητα των επιμέρους προϊόντων. Η τρίτη δοκιμή επίπλευσης πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό οξύ, ανθρακικό νάτριο και πυριτικό νάτριο, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο προστέθηκε Αμίνη (κατιονικός συλλέκτης) για την επίπλευση των πυριτικών ορυκτών. Με τη δοκιμή αυτή επιτεύχθηκε η καταβύθιση των πυριτικών ορυκτών κατά το πρώτο στάδιο και η λήψη ενός προϊόντος με περιεκτικότητα 14% P_2O_5 που αντιστοιχεί σε κατανομή 80%, ταυτόχρονα με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 (20,7%). Στο 2ο επιπλεύσαν το SiO_2 εμφανίζει ποσοστό 50,1%, ενώ το P_2O_5 και το CaO συμμετέχουν σε ποσοστό 9,8% και 15,3%, αντίστοιχα. Σε αυτές τις δοκιμές τα κρίσιμα μέταλλα φαίνεται ότι συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στο 1ο επιπλεύσαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο εργασίας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές με σκοπό τη διερεύνηση δυνατότητας εμπλουτισμού δείγματος αποσαθρωμένου φωσφορίτη από την περιοχή της Ηπείρου και την μελέτη κατανομής κρίσιμων μετάλλων σε εκείνον.

Πιο αναλυτικά, δείγμα αποσαθρωμένου φωσφορίτη μεγέθους -10 mm, υπέστη θραύση και διαχωρίστηκε σε μικρότερα δείγματα με τη χρήση του διαχωριστή Jones έτσι ώστε να προκύψουν αντίστοιχα αντιπροσωπευτικά δείγματα για τις απαιτούμενες διαδικασίες. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε υγρή κοκκομετρική ανάλυση στο αρχικό δείγμα ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή και η περιεκτικότητα των κρίσιμων μετάλλων. Επιπρόσθετα, σε δύο συγκεκριμένα κοκκομετρικά κλάσματα από το αρχικό υλικό, το +0,5 mm και το +2 mm πραγματοποιήθηκε πύρωση και ενυδάτωση με σκοπό να γίνει απομάκρυνση ασβεστίου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε πύρωση των δειγμάτων στους 950° C για 3 ώρες, και αφού έφτασαν θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενυδατώθηκαν για 24 ώρες, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση σε κόσκινα των 2 mm και 63 μm . Αξίζει να αναφερθεί ότι η δοκιμή αυτή επαναλήφθηκε άλλη μία φορά και για τα δυο προαναφερθέντα κλάσματα, με τη διαφορά ότι μετά τη πύρωση ακολούθησε απότομη ψύξη. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα αμέσως μετά την πύρωσή πραγματοποιήθηκε ακαριαία ψύξη χωρίς να δοθεί χρόνος για μείωση της θερμοκρασίας τους. Έπειτα, μετά την υγρή κοσκίνιση, διηθήθηκαν και ξηράθηκαν, ώστε να γίνουν οι αναλύσεις.

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με τη μέθοδο της επίπλευσης, αφού είχαν πρώτα προηγηθεί δοκιμές υγρής λειοτρίβησης στον σφαιρόμυλο με σκοπό τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου λειοτρίβησης του υλικού ώστε να αποκτήσει τη απαραίτητη κοκομετρία για τη διαδικασία της επίπλευσης. Στις δοκιμές λειοτρίβησης οι χρόνοι που επιλέχθηκαν ήταν 2 min, 4 min, 8 min και 16 min. Από τους χρόνους αυτούς ο χρόνος 8 min όπου παράγεται προϊόν μεγέθους $d_{90}=180 \mu\text{m}$ θεωρήθηκε ως ο βέλτιστος χρόνος λειοτρίβησης. Στη μέθοδο της επίπλευσης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια: ελαϊκό οξύ, φωσφορικό οξύ και πυριτικό νάτριο.

Τέλος, για όλα τα προϊόντα που προέκυψαν από τις δοκιμές που μελετήθηκαν πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση του περιθλασιμέτρου ακτίνων-X και χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού.

1.2 Φώσφορος-Φωσφορίτες

Ο φώσφορος χαρακτηρίστηκε ως ένα σημαντικό στοιχείο της ζωής, καθώς είναι ζωτικής σημασίας για όλους τους οργανισμούς και ανακαλύφθηκε το 1669 από το Γερμανό φαρμακοποιό Hennig Brand (Cordell and White, 2011). Για αυτόν ακριβώς το λόγο, ο κόσμος εξαρτάται σε τεράστιο βαθμό από τα φωσφορικά πετρώματα, αφού είναι η κυρίαρχη πηγή φωσφόρου για την ενίσχυση της παραγωγικότητας των φυτών και για την εξασφάλιση της ποιότητας ζωής. Περίπου 200 ορυκτά εμπεριέχουν P_2O_5 με ποσοστό που είναι μεγαλύτερο του 1%, αλλά ο φώσφορος ανακτάται πιο οικονομικά από τον απατίτη $[Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)]$, και το φωσφορίτη $[Ca_5(PO_4)_3F]$ (Minpeng Chen, 2015).

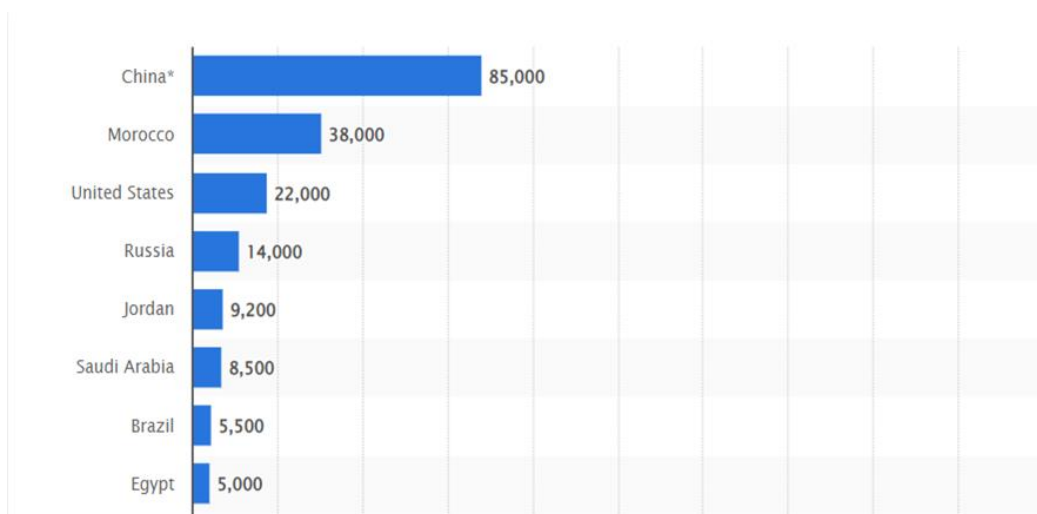
Αναλυτικότερα, τα φωσφορικά πετρώματα ανάλογα με την περιεκτικότητα σε P_2O_5 εμφανίζονται με διάφορους χαρακτηρισμούς. Ως φωσφορούχοι ασβεστόλιθοι χαρακτηρίζονται τα πετρώματα που έχουν περιεκτικότητα μικρότερη από 20% P_2O_5 , ενώ αυτά με μεγαλύτερη από 20% P_2O_5 χαρακτηρίζονται ως φωσφορίτες. Με τον όρο φωσφορικό πέτρωμα χαρακτηρίζονται τα ιζηματογενή πετρώματα με περιεκτικότητα σε P_2O_5 μεγαλύτερη από 7,5% (Οικονόμου, 1984).

Παράλληλα, φωσφορίτης είναι ένας όρος που επικράτησε στη χημική τεχνολογία για να περιγράψει φωσφορούχα ιζηματογενή πετρώματα ανεξαρτήτως περιεκτικότητας σε P_2O_5 (Οικονόμου, 1984). Το κύριο ορυκτό του φωσφορίτη που ανήκει στη σειρά του απατίτη είναι ο φθοροαπατίτης $Ca_5F(PO_4)_2$ με πυκνότητα από 3,1-3,25 gr/cm^3 , όπου το Ca μπορεί να αντικατασταθεί με Mg, Ba, Sr, Pb, Fe, V και άλλες σπάνιες γαίες. Με βάση τις παγκόσμιες έρευνες που έχουν διεξαχθεί, τα πλουσιότερα κοιτάσματα φωσφοριτών εντοπίζονται στη Κίνα, στο Μαρόκο, στην Ρωσία και στις ΗΠΑ. Στη Εικόνα 1 παρουσιάζονται οι παγκόσμιες εμφανίσεις φωσφοριτών.



Εικόνα 1. Παγκόσμιες εμφανίσεις φωσφοριτών
(Πηγή: <https://mrdata.usgs.gov/phosphate>)

Όσον αφορά τα φωσφορικά κοιτάσματα, βρίσκονται σε ιζηματογενή, πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα του φλοιού της Γης. Όλα αυτά τα κοιτάσματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις προσμίξεων, συμπεριλαμβανομένων περιβαλλοντικά τοξικών στοιχείων, καθώς και στοιχεία απαραίτητα για τον σύγχρονο πολιτισμό. Στην εξόρυξη φωσφορούχων μεταλλευμάτων συμμετέχουν με 80% τα ιζηματογενή φωσφορούχα πετρώματα, ενώ τα υπόλοιπα προέρχονται από πυριγενή φωσφορούχα κοιτάσματα (Mehmood, 2008). Τέλος, στην Εικόνα 2 παρατηρείται η παγκόσμια παραγωγή φωσφοριτών σε 1,000 metric tons.



Εικόνα 2: Παγκόσμια παραγωγή φωσφοριτών σε 1,000 metric tons (Πηγή: Statista.com)

1.3 Χρήσεις φωσφοριτών

Το μεγαλύτερο μέρος των φωσφοριτών, που ανέρχεται περίπου στο 90%, χρησιμοποιείται για την παρασκευή γεωργικών προϊόντων. Το υπόλοιπο 10% χρησιμοποιείται για την παρασκευή συμπληρωμάτων ζωοτροφών, αλλά και καθημερινών προϊόντων, όπως σαπούνια, οδοντόκρεμες και αναψυκτικά. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι αποτελεί μέρος της κατασκευής υφασμάτων και βοηθά στη στίλβωση του αλουμινίου. Επιπλέον, εμπεριέχεται φωσφορικό οξύ στο φιλμ φωτογραφικών μηχανών καθώς και στο εσωτερικό των λαμπτήρων αφού βοηθάει στη σκλήρυνση του χάλυβα. Σημαντική θεωρείται επίσης η συμμετοχή του στη βαφή των υφασμάτων και στο πλύσιμο των ρούχων. Ακόμη, χρησιμοποιείται στα υγρά που χρησιμοποιούνται για τη γεώτρηση πετρελαίου και φυσικού αερίου. Τέλος, τα φωσφορικά χρησιμοποιούνται στην παρασκευή πλαστικών, πιάτων από πορσελάνη και κρέμας ξυρίσματος.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από την παραγωγή του φωσφορικού οξέος, το θειικό οξύ αντιδρά με φωσφορικά πετρώματα και παράγεται ένα υποπροϊόν που ονομάζεται φωσφογύψος. Παρόλο που είναι ένα στερεό υπόλειμμα το οποίο εμπεριέχει ραδιενεργά στοιχεία, έρευνες έχουν δείξει ότι υπάρχουν περιβαλλοντικές και οικονομικές χρήσεις που θα μπορούσαν να τεθούν σε εφαρμογή, όπως:

- Ένα κάλυμμα χωματερής που θα επιταχύνει την αποικοδόμηση των αποβλήτων και θα παρατείνει τη διάρκεια ζωής μιας χωματερής.
- Μια γεωργική εδαφοβελτιωτική ουσία που θα παρέχει το απαραίτητο θείο στο έδαφος.

1.4 Φωσφορίτες στον Ελλαδικό χώρο

Μετά από έρευνες του Ι.Γ.Μ.Ε. εντοπίστηκαν φωσφορούχοι σχηματισμοί στην Ήπειρο με τα αποθέματα τους να ανέρχονται σε εκατομμύρια τόνους φωσφορούχου πετρώματος. Στη συγκεκριμένη περιοχή υπάρχουν δύο τύποι φωσφορικών κοιτασμάτων, οι οποίοι είναι οι συμπαγείς και οι αποσαθρωμένοι. Οι αποσαθρωμένοι φωσφορίτες παρουσιάζουν περιεκτικότητα από 15% μέχρι 23% σε P_2O_5 , ενώ οι συμπαγείς χαρακτηρίζονται ως φωσφορικοί ασβεστόλιθοι, διότι η περιεκτικότητά τους σε P_2O_5 είναι μικρότερη από 19,5%. Πρόκειται για ιζηματογενή κοιτάσματα σε ζώνη μήκους 250 km και πλάτους 30 km που ξεκινάνε από τα αλβανικά σύνορα έως την Αιτωλοακαρνανία με εκατομμύρια τόνους φωσφορούχου πετρώματος. Τα πετρώματα που αναφέρονται χαρακτηρίζονται ως

φωσφορούχοι ασβεστόλιθοι, καθώς η περιεκτικότητα τους σε πεντοξείδιο του φωσφόρου δεν υπερβαίνει το 20% σε γενικές γραμμές. Εντοπίστηκαν και κάποιοι φωσφορίτες σε κατώτερα στρώματα του κοιτάσματος Ξηροβάλτου. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί βορειοδυτικά από τη Βέροια φωσφορικά πετρώματα (Stamatakis, 2004). Συμπληρωματικά, η περιεκτικότητα σε P_2O_5 παρουσιάζει αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις από 3% έως 30%, ενώ προς το ανατολικό τμήμα παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό σε P_2O_5 (Skounakis, 1979).

Είναι απαραίτητο να τονιστεί ότι από την έρευνά που έκανε το Ι.Γ.Μ.Ε., τα κοιτάσματα των περιοχών Λυγκιαδών, Ορεινού, Ξηρόβαλτου, Κατσίκας, Κοσμηράς και Κολλιωνιάτου εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε $CaCO_3$ με τιμή περίπου στο 40% ενώ οι περιοχές Ζίτσας, Δρυμόνας, Γαρδικίου εμφανίζουν περιεκτικότητα σε SiO_2 της τάξεως του 30% μέχρι 50% (Οικονόμου, 1984).

1.5 Εμπλουτισμός φωσφορούχων κοιτασμάτων

Η τεράστια ανάγκη για πλούσια κοιτάσματα φωσφοριτών σε P_2O_5 είχε σαν αποτέλεσμα τη βαθμιαία εξάντλησή τους και παράλληλα την ανάπτυξη της τεχνολογίας εμπλουτισμού των φτωχών φωσφοριτών. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσει να γίνει εκμετάλλευση φτωχών κοιτασμάτων σε P_2O_5 τόσο σε παγκόσμια κλίμακα όσο και στην Ελλάδα.

Σε γενικές γραμμές, η επιλογή των τεχνικών εμπλουτισμού εξαρτάται από τον τύπο των φωσφορικών ορυκτών που υπάρχουν στο μέταλλευμα, καθώς και στο κόστος κάθε τεχνικής εμπλουτισμού. Όταν το μέταλλευμα είναι πιο πολύπλοκο, τότε η διαδικασία περιλαμβάνει περισσότερες εργασίες που έχουν ως κύριο σκοπό τους να διαχωρίσουν το κύριο φωσφορούχο ορυκτό από τις ανεπιθύμητες προσμίξεις με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραχθεί το τελικό προϊόν με αυξημένη περιεκτικότητα σε P_2O_5 (Guo and Li, 2010).

Κάποιες από τις μεθόδους εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται για τους φωσφορίτες είναι οι εξής:

- I. Η θραύση και λειοτριβήση, οι οποίες αποτελούν διαδικασίες μείωσης του μεγέθους των πετρωμάτων.
- II. Η υδροταξινόμηση, η οποία είναι μια μέθοδος διαχωρισμού στερεών σωματιδίων κατά μέγεθος με βάση τη διαφορά της τερματικής ταχύτητας που αποκτούν κατά την καθίζησή τους μέσα σε ένα υγρό, συνήθως νερό. Η μέθοδος αυτή είναι παρόμοια με τον αεροδιαχωρισμό.

- III. Η μέθοδος βαρέων διαμέσων, που στηρίζεται στην εισαγωγή του μεταλλεύματος σε πολφό ειδικού βάρους μεταξύ μεταλλεύματος και στείρου, με αποτέλεσμα τα βαρύτερα τεμαχίδια να βυθίζονται και τα ελαφρύτερα να επιπλέουν.
- IV. Η επιπλευση, η οποία είναι μία φυσικοχημική διεργασία, που σκοπός της είναι ο διαχωρισμός των υδρόφιλων τεμαχιδίων από εκείνα που έχουν καταστεί υδρόφοβα με χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων. Εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση του απατίτη από άλλα ορυκτά σε πυριγενή φωσφορικά πετρώματα με τη χρήση αντιδραστηρίων.
- V. Ένας ακόμη τρόπος εμπλουτισμού είναι ο οπτικός διαχωρισμός, ο οποίος βασίζεται στη διαφοροποίηση των ορυκτών με βάση τις οπτικές διαφορές που παρουσιάζουν, όπως π.χ. διαφορές που υπάρχουν στο χρώμα, τη λάμψη, τη μορφή κλπ. Εφαρμογή του οπτικού διαχωρισμού είναι και η χειροδιαλογή που πλέον δεν χρησιμοποιείται τόσο συχνά, διότι υπάρχουν πιο σύγχρονες μέθοδοι (Οικονόμου, 1984).

1.6 Κρίσιμα μέταλλα

1.6.1 Γενικά χαρακτηριστικά κρίσιμων μετάλλων

Τα κρίσιμα μέταλλα θεωρούνται ζωτικής σημασίας για την οικονομική ευημερία των μεγάλων αναπτυσσόμενων οικονομιών του κόσμου. Ένα μέταλλο ορίζεται ως κρίσιμο ανάλογα με την επικινδυνότητα που αντιμετωπίζει λόγω έλλειψης εφοδιασμού (Dang et al., 2021). Επιπλέον, άλλοι λόγοι για να τεθούν σε κίνδυνο τα αποθέματα αυτών των χωρών είναι τα γεωπολιτικά ζητήματα και η εμπορική πολιτική. Ο κατάλογος των κρίσιμων μετάλλων μεταβάλλεται από χώρα σε χώρα ανάλογα με τη βιομηχανική ανάγκη, αν και υπάρχουν ορυκτά που εμφανίζονται σε όλους τους καταλόγους των χωρών του κόσμου. Στους περισσότερους καταλόγους των χωρών περιλαμβάνονται πάντα οι σπάνιες γαίες (REE), η ομάδα του λευκόχρυσου (PGMs), το λίθιο (Li), γάλλιο (Ga), γερμάνιο (Ge), κοβάλτιο (Co), βανάδιο (V), μολυβδαίνιο (Mo), αντιμόνιο (Sb), ζirkόνιο (Zr), φώσφορος (P), βάριο (Ba), ύτριο (Y), στρόντιο (Sr) και τιτάνιο (Ti). Υπάρχουν ακόμη αρκετά κρίσιμα μέταλλα για τη κάθε χώρα ανάλογα με το τί ορίζει αυτή κρίσιμο για την οικονομία, την ανάπτυξη και την ασφάλειά της. Πολλά από τα κρίσιμα ορυκτά ανακτώνται ως υποπροϊόντα από την επεξεργασία μεταλλευμάτων. Για παράδειγμα, το λίθιο μπορεί να εξαχθεί από πλουτωνικά πετρώματα (Dhana Raju, 2020).

Επιπλέον, σύμφωνα με τη διεθνή ένωση εφαρμοσμένης χημείας (IUPAC) στις σπάνιες γαίες (REE) ανήκουν οι 15 λανθανίδες, το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y). Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε ελαφρές (LREE) και σε βαριές (HREE) (Kato et al., 2011).

Στον ακόλουθο Πίνακα 1 απεικονίζονται τα κρίσιμα μέταλλα για την Ευρώπη που ανακήρυξε η Ευρωπαϊκή Ένωση για το 2023, με βάση τις σύγχρονες ανάγκες του ευρωπαϊκού πληθυσμού. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η κάθε χώρα ορίζει από μόνη της ποια στοιχεία θα εντάξει στη λίστα των κρίσιμων και έτσι υπάρχουν διαφοροποιήσεις σε σχέση με άλλες λίστες, όπως για παράδειγμα της Αμερικής.

| Πίνακας 1: : Κρίσιμα μέταλλα 2023 (Πηγή: European Commission. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023–Final Report, DG GROW; European Commission: Bruxelles, Belgium, 2023) | | | |
|---|-------------|------------------|----------------|
| Aluminium/bauxite | Coking coal | Lithium | Phosphorus |
| Antimony | Feldspar | LREE | Scandium |
| Arsenic | Fluorspar | Magnesium | Silicon metal |
| Baryte | Gallium | Manganese | Strontium |
| Beryllium | Germanium | Natural Graphite | Tantalum |
| Bismuth | Hafnium | Niobium | Titanium metal |
| Boron/borate | Helium | PGM | Tungsten |
| Cobalt | HREE | Phosphate rock | Vanadium |
| | | Copper | Nickel |

Με βάση το Πίνακα 2, η Κίνα είναι η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή σπάνιων γαιών με αποτέλεσμα να ελέγχει την αγορά σε μεγάλο βαθμό. Συγκεκριμένα η Κίνα θεωρείται ο μεγαλύτερος προμηθευτής της Ευρώπης, συνεπώς ο βιομηχανικός τομέας της Ευρώπης παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση και μπορεί να υποστεί μελλοντικές οικονομικές κυρώσεις.

Η αυξανόμενη ανάγκη για κρίσιμα μέταλλα στο δυτικό κόσμο οδήγησε την Ευρώπη στην έναρξη ερευνών για εκμετάλλευση κοιτασμάτων που υπόκεινται στον ευρωπαϊκό κλοιό αλλά και στη εύρεση καινούργιων αποθεμάτων. Στην Ευρώπη αποθέματα υπάρχουν κυρίως στις Σκανδιναβικές χώρες, συμπεριλαμβανομένης και της Γροιλανδίας. Έρευνες επίσης πραγματοποιήθηκαν στις νοτιοανατολικές χώρες της Ευρώπης, όπου ανήκει και η Ελλάδα με αρκετά βιομηχανικά ορυκτά.

| Χώρες | Παραγωγή σε t | | Αποθέματα |
|------------------|---------------|---------|-------------|
| | 2022 | 2023 | |
| ΗΠΑ | 42.000 | 43.000 | 1.800.000 |
| Αυστραλία | 18.000 | 18.000 | 5.700.000 |
| Βραζιλία | 80 | 80 | 21.000.000 |
| Καναδάς | - | - | 830.000 |
| Κίνα | 210.000 | 240.000 | 44.000.000 |
| Ιρλανδία | - | - | 1.500.000 |
| Ινδία | 2.900 | 2.900 | 6.900.000 |
| Μαδαγασκάρη | 960 | 960 | NA |
| Μαλαισία | 80 | 80 | NA |
| Ρωσία | 2.600 | 2.600 | 10.000.000 |
| Νότια Αφρική | - | - | 790.000 |
| Τανζανία | - | - | 890.000 |
| Ταϊλάνδη | 7.100 | 7.100 | 4.500 |
| Βιετνάμ | 1.200 | 600 | 22.000.000 |
| Παγκόσμιο σύνολο | 300.000 | 350.000 | 110.000.000 |

Πίνακας 2: Παγκόσμια Παραγωγής Σπάνιων γαιών σε τόνους.

1.6.2 Κρίσιμα μέταλλα στον Ελλαδικό χώρο

Τα κρίσιμα μέταλλα βρίσκονται σε καθημερινά προϊόντα που χρειάζεται η σύγχρονη κοινωνία, επομένως η Ελλάδα καλείται στον 21^ο αιώνα που διανύει να πραγματοποιήσει τόσο την αναζήτηση για νέα κοιτάσματα όσο και τον εμπλουτισμός τους σε ήδη υπάρχοντα κοιτάσματα. Με αυτό το τρόπο η Ελλάδα θα διασφαλίσει επάρκεια σε στρατηγικής σημασίας ορυκτά καθώς επίσης θα μπορέσει να εξασφαλίσει οικονομικά και γεωπολιτικά οφέλη εις βάρος της.

Πιο συγκεκριμένα, στον Ελλαδικό χώρο εντοπίστηκαν σημαντικές ποσότητες σπάνιων γαιών στα ήδη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών της κεντρικής και Βορείου Ελλάδος. Επιπλέον, υψηλή περιεκτικότητα σπάνιων γαιών εμφανίζεται σε προσχωσιγενείς αποθέσεις στο παράκτιο και υποθαλάσσιο περιβάλλον από την Χαλκιδική

μέχρι και την Αλεξανδρούπολη. Σπάνιες γαίες υπάρχουν ακόμη στα φτωχά αποθέματα φωσφορούχων πετρωμάτων που εντοπίζονται στην Ήπειρο. (Οικονόμου 1984)

Εκτός των σπάνιων γαιών πραγματοποιήθηκαν έρευνες και για τα υπόλοιπα στοιχεία που ανήκουν στα κρίσιμα μέταλλα. Το αντιμόνιο (Sb) που ανήκει στα κρίσιμα μέταλλα εντοπίζεται σε κοιτάσματα παρόλο που δεν έχει εκμεταλλευτεί μέχρι σήμερα.

1.6.3 Κρίσιμα μέταλλα στους φωσφορίτες

Τα κοιτάσματα κρίσιμων μετάλλων που υπάρχουν με εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις δεν είναι ιδιαίτερα πολυάριθμα και για αυτό τον λόγο η εξόρυξη από φωσφορικά κοιτάσματα θα μπορούσε να μειώσει την εξάρτηση αυτή και να προωθήσει μια πιο σταθερή προμήθεια των μη ανανεώσιμων πόρων στις επόμενες κρίσιμες δεκαετίες που ακολουθούν (Cordier, 2010). Στη συγκεκριμένη διπλωματική τα κρίσιμα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν το λανθάνιο (La), ουράνιο (U), Ύτριο (Y), τιτάνιο (Ti), στρόντιο (Sr) και το βάριο (Ba).

Η σκέψη για την ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων από φωσφορικά πετρώματα ξεκίνησε από πολύ παλιά, καθώς από τη δεκαετία του 1930 η ΕΣΣΔ αναζητούσε τρόπους για την ανάκτησή τους από το φωσφορικό οξύ υγρής διεργασίας (Wet Phosphoric Acid) (Wu, 2018). Αναλυτικότερα, μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από μία ομάδα παρουσίασε ότι τα κρίσιμα μέταλλα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας φωσφορικού πετρώματος κατανέμονται με ποσοστό 40% στα αργιλικά απορρίμματα, 38% στο φωσφογύψο, 12% στο φωσφορικό οξύ και 10% σε απορρίμματα επίπλευσης (Zhang, 2018).

Επιπρόσθετα, τα φωσφορικά πετρώματα θεωρείται ότι είναι ένας από τους πιο σημαντικούς μη συμβατικούς πόρους για ουράνιο (U), καθώς οι χρήσεις του ουρανίου παρουσιάζουν αυξητική τάση. Η ποσότητα του ουρανίου που προέρχεται από φωσφορικά πετρώματα είναι ικανή να καλύψει τη ζήτηση 140 χρόνων, σε σύγκριση με τα 86 χρόνια που θα καλύψουν οι γνωστοί πόροι ουρανίου. Επίσης καθίσταται σημαντικό να αναφερθεί ότι πολλές χώρες προσπαθούν να βρουν νέες μεθόδους ώστε να χαμηλώσουν το κόστος και να ανακτήσουν το ουράνιο από τα φωσφορικά (Abdel-Khalek, 2011). Η παγκόσμια εκτίμηση δείχνει ότι το 90% του ουρανίου στα φωσφορικά πετρώματα μεταφέρεται στο WPA (Wet Process Phosphoric acid) και το 95% μπορεί να ανακτηθεί με τις καλύτερες διαθέσιμες τεχνολογίες (Diwa, 2023). Τέλος, η ανάκτηση του ουρανίου από τα φωσφορικά κατέχει σημαντικό ρόλο στη διαχείριση της παγκόσμιας ζωής αφού τα φωσφορικά περιλαμβάνουν

περίπου 16 στοιχεία που είναι επικίνδυνα για την υγεία και το περιβάλλον λόγω των τοξικών-ραδιολογικών ιδιοτήτων. Στα 16 επικίνδυνα στοιχεία ανήκουν το κάδμιο, το αρσενικό και το ουράνιο, καθώς μεταφέρονται μέσω των λιπασμάτων στο έδαφος και στο νερό. (Beltram, 2014).

Επίσης πρέπει να συμπεριληφθεί φυσικά το γεγονός ότι πειράματα που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν στα φωσφορικά πετρώματα δεν είχαν τόσο θετικά αποτελέσματα, καθώς δεν κατάφεραν να επιτύχουν σημαντική ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων. Συγκεκριμένα, αυτό μπορεί να αποδοθεί στις τεχνικές προκλήσεις και στην υπέρβαση του κόστους που προκαλείται από τη χαμηλή περιεκτικότητα των κρίσιμων μετάλλων στο φωσφορικό πέτρωμα. Μολονότι τα αποτελέσματα της ανάκτησης δεν ήταν ενθαρρυντικά, οι έρευνες συνεχίζονται με σκοπό την ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων από αυτά (Wu, 2018).

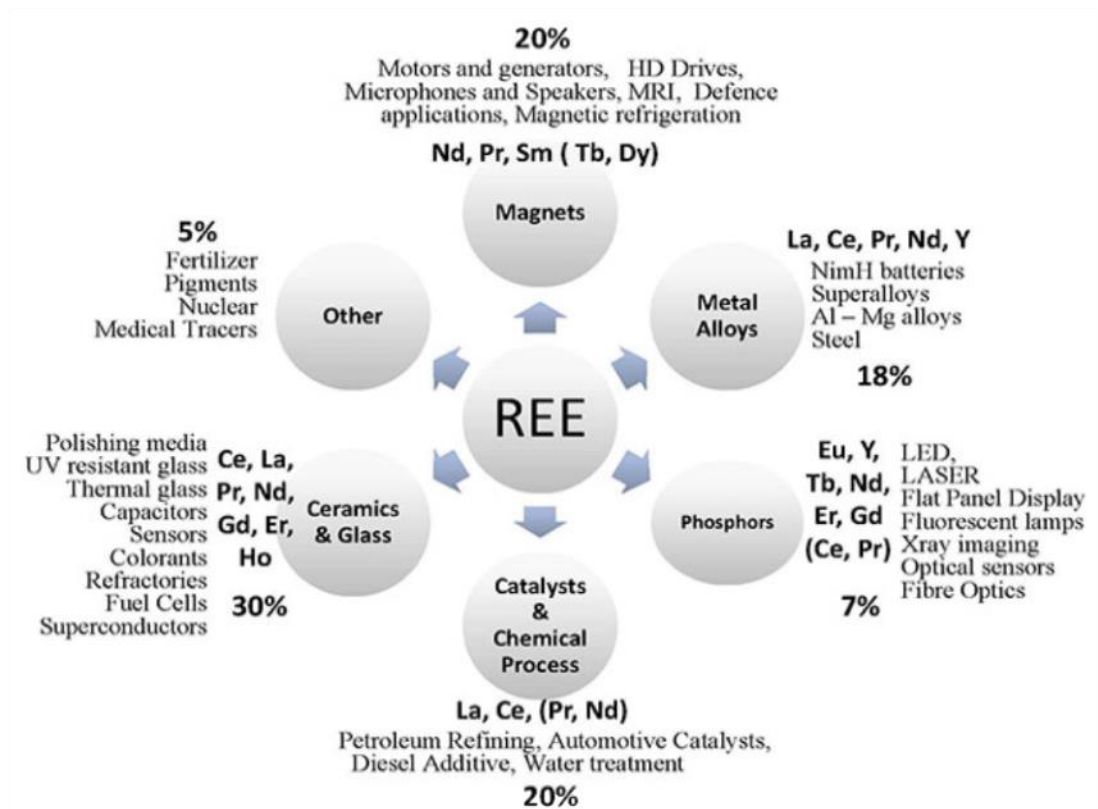
1.6.4 Χρήσεις Κρίσιμων Μετάλλων

Είναι γεγονός ότι η πράσινη ανάπτυξη, η ψηφιακή τεχνολογία της πληροφορικής και των επικοινωνιών, τα έξυπνα ενεργειακά δίκτυα, καθώς και καθημερινές εφαρμογές βασίζονται στη χρήση των κρίσιμων μετάλλων.

Οι περισσότερες εφαρμογές των κρίσιμων μετάλλων δεν είναι γνωστές στο κοινό. Στη βιομηχανία ωστόσο τα κρίσιμα μέταλλα κατέχουν σημαντικό ρόλο καθώς χρησιμοποιούνται για λείζερ, για την παραγωγή μαγνητών που τοποθετούνται στα υβριδικά αυτοκίνητα και στις ανεμογεννήτριες. Αναλυτικότερα, τα εξής στοιχεία: νεοδύμιο (Nd), σαμάριο (Sm), πραιοδύμιο (Pr), δημήτριο (Ce), γαδολίνιο (Gd), δυσπρόσιο (Dy) και έρβιο (Er), που αποτελούν την βαριές σπάνιες γαίες, χρησιμοποιούνται σε μόνιμους μαγνήτες. Ενώ οι ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE) και το ύτριο (Y) αποτελούν συστατικά για δύστηκτα κράματα και σε οξειδωτικά περιβάλλοντα, όπως είναι οι κινητήρες αεριοστρόβιλων. Όσο για το λανθάνιο (La) χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες καθώς και στις οπτικές ίνες.

Επιπρόσθετα, το Τέρβιο (Tb) χρησιμοποιείται για τις οθόνες των τηλεοράσεων και για σκληρούς δίσκους υπολογιστών. Το γερμάνιο (Ge) που απαντάται ως ιχνοστοιχείο σε μεταλλεύματα και ορυκτά είναι αρκετά σπάνιο και έχει καθοριστικό ρόλο στις συσκευές νυκτός και στις οπτικές ίνες. Το δυσπρόσιο (Dy) χρησιμοποιείται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες για να βοηθήσει στη ψύξη ώστε να παραμείνουν οι αντιδραστήρες υπό έλεγχο. Το αντιμόνιο (Sb) χρησιμοποιείται σε μπαταρίες και σε επιβραδυντικά φλόγας. Το

Ίνδιο (In) χρησιμοποιείται σε μεγάλο ποσοστό στις LCD οθόνες. Ακόμη, το ουράνιο (U) που έχει βρεθεί σε αρκετά φωσφορικά κοιτάσματα είναι πολύ χρήσιμο ως καύσιμο για πυρηνικούς αντιδραστήρες και για να τροφοδοτεί πυρηνικά υποβρύχια. Το στρόντιο (Sr) είναι κατάλληλο για πυροτεχνήματα και κεραμικούς μαγνήτες, ενώ εξίσου σημαντικό είναι και το τιτάνιο (Ti) που χρησιμοποιείται στην αεροδιαστημική, στις βιομηχανίες πλαστικού, χαρτιού και για γεωτρήσεις (πετρελαιοπηγών). Τέλος, το Θούλιο (Tm), το οποίο είναι και το σπανιότερο στοιχείο των σπάνιων γαιών και χρησιμοποιείται σε lasers με στρατιωτικές, ιατρικές και μετεωρολογικές εφαρμογές (Dhana Raju, 2020). Μερικές εφαρμογές των κρίσιμων μετάλλων παρατηρούνται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3: Εφαρμογές Σπάνιων γαιών (EuRare).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Κατάτμηση

Με τον όρο κατάτμηση περιγράφεται η διαδικασία ελάττωσης του μεγέθους των τεμαχιδίων των πετρωμάτων. Η κατάτμηση περιλαμβάνει όλες τις μεθόδους ελάττωσης του μεγέθους των υλικών ανεξαρτήτου κοκκομετρίας. Τα στάδια στα οποία γίνεται η μείωση του μεγέθους του υλικού είναι η θραύση και η λειοτρίβηση.

Οι κατηγορίες δυνάμεων που εμφανίζονται στις μηχανές κατάτμησης είναι οι εξής: (Σταμπολιάδης 2008).

- ♦ Θλίψη: κατά τη συμπίεση ενός τεμαχιδίου μεταξύ δυο επιφανειών προκαλούνται θλιπτικές δυνάμεις.
- ♦ Κρούση: καθώς το τεμαχίδιο προσκρούεται σε μια κινούμενη επιφάνεια ή αντιστρόφως, τότε προκύπτουν οι κρουστικές δυνάμεις με αποτέλεσμα το κατακερματισμό του τεμαχιδίου.
- ♦ Διάτμηση: η οποία αφορά μια εφελκυστική δύναμη που έχει περιορισμένη εφαρμογή στην κατάτμηση.
- ♦ Τριβή: με την αντίθετη κίνηση δύο παράλληλων κινούμενων επιφανειών παρατηρούνται δυνάμεις τριβής.

Η ελάττωση του μεγέθους περιλαμβάνει 2 στάδια κατάτμησης, την θραύση και την λειοτρίβηση. Η θραύση περιλαμβάνει τα στάδια της κατάτμησης από το αρχικό υλικό μέχρι περίπου 10 mm έως 2 mm, ενώ τα στάδια κάτω από τα 2 mm που είναι πιο λεπτόκοκκα περιλαμβάνονται στη λειοτρίβηση.

Η λειοτρίβηση είναι το τελευταίο στάδιο της κατάτμησης κατά το οποίο το υλικό που προέρχεται από τη θραύση μειώνεται σε μικρότερο μέγεθος. Η διαδικασία της λειοτρίβησης έχει ως σκοπό να παραχθεί ένα προϊόν συγκεκριμένης κοκκομετρίας και να επέλθει η αποδέσμευση των ορυκτών.

2.2 Μηχανές Κατάτμησης

Οι μηχανές κατάτμησης επιτυγχάνουν την ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων και χωρίζονται στις μηχανές θραύσης και στις μηχανές λειοτρίβησης. Στην παρούσα εργασία για τις ανάγκες θραύσης του υλικού χρησιμοποιήθηκε θραυστήρας σιαγόνων, ενώ για τις ανάγκες λειοτρίβησης χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός σφαιρόμυλος.

2.2.1 Θραυστήρας σιαγόνων

Ο συγκεκριμένος θραυστήρας (Εικόνα 5) αποτελείται από δυο τμήματα, μια ακίνητη επιφάνεια που είναι σχεδόν κατακόρυφη και από μια κινητή επιφάνεια που βρίσκεται υπό γωνία. Η κίνηση αυτή προσφέρει τη δυνατότητα να συνθλίβει το υλικό που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο επιφάνειες. Η τροφοδοσία του υλικού γίνεται από το επάνω άνοιγμα του θραυστήρα, ενώ το κάτω άνοιγμά του καθορίζει το μέγεθος του προϊόντος. Επιπλέον ο συγκεκριμένος θραυστήρας του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού που χρησιμοποιήθηκε (FRITSCH pulverisette 1) διαθέτει πέντε θέσεις (1-5) όπου η κάθε μία από αυτές εξασφαλίζει διαφορετικό άνοιγμα αποκένωσης.



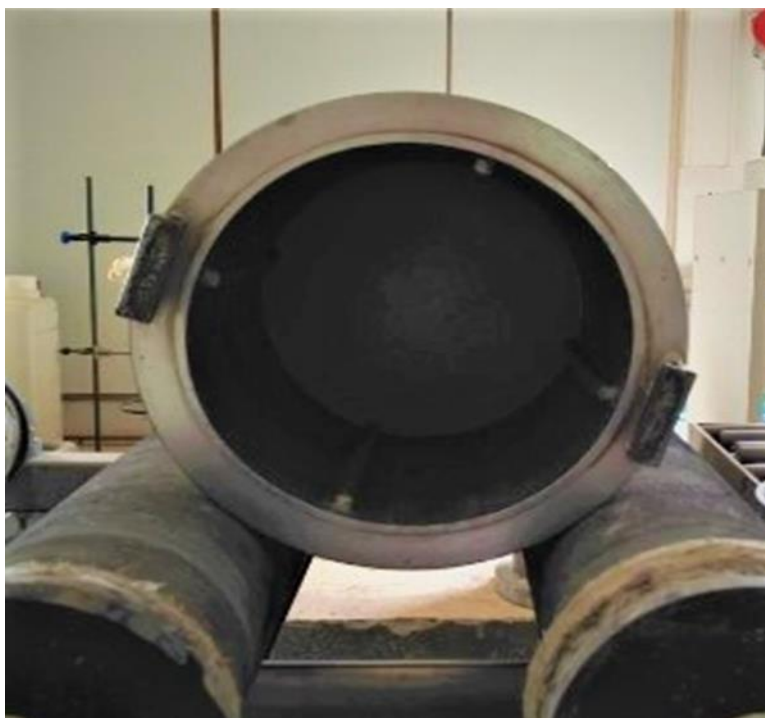
Εικόνα 4: Εργαστηριακός Σιαγονωτός θραυστήρας (<https://lavallab.com>)

2.2.2 Σφαιρόμυλος

Ο σφαιρόμυλος (Εικόνα 6) καθώς και ο ραβδόμυλος αποτελούν τις σημαντικότερες μηχανές λειοτρίβησης και βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας. Πιο αναλυτικά το υλικό λειοτριβείται μέσω της πτώσης και κύλισης των μέσων λειοτρίβησης (σφαίρες ή ράβδοι) που εμπεριέχονται στους εκάστοτε μύλους. Επομένως, οι δυνάμεις που ασκούνται στους κόκκους του μεταλλεύματος είναι οι δυνάμεις κρούσης λόγω της ελεύθερης πτώσης των μέσων λειοτρίβησης και τριβής λόγω της κύλισης που δημιουργείται μεταξύ τους.

Η κίνηση που κάνει ο συγκεκριμένος εργαστηριακός σφαιρόμυλος που χρησιμοποιήθηκε (Sepor-Batch ball mill) είναι περιστροφή γύρω από το άξονα του. Παράλληλα οι σφαίρες

που τοποθετούνται μέσα λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων και της τριβής με τα τοιχώματα του μύλου εκτελούν παραβολική τροχιά. Η κίνηση αυτή πραγματοποιείται μέχρι ένα οριακό σημείο, που λόγω τους βάρους της σφαίρας και της ταχύτητας περιστροφής εκτελούν ελεύθερη πτώση σπάζοντας το υλικό.



Εικόνα 5: Εργαστηριακός σφαιρόμυλος τύπου Sepor (Batch ball mill)

2.3 Πλανητικός Μύλος

Ο Πλανητικός μύλος (Εικόνα 7) είναι μια μηχανή λειοτρίβησης που υπάρχει στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχ.Ο.Π. και χρησιμοποιείται για να λειοτριβήσει το υλικό σε λεπτό μέγεθος. Πιο συγκεκριμένα, η μηχανή αυτή αποτελείται από ένα οριζόντιο δίσκο που πάνω του υπάρχουν δύο βάσεις για τα δοχεία. Μέσα στα δοχεία τοποθετούνται το υλικό και οι σφαίρες λειοτρίβησης. Όταν τίθεται σε λειτουργία ο μύλος ο δίσκος περιστρέφεται με αποτέλεσμα τα δοχεία να εκτελούν μια πλανητική κίνηση γύρω από τον άξονα τους και το υλικό να λειοτριβείται λόγω των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται. Ο μύλος ακόμα διαθέτει την επιλογή της ταχύτητας περιστροφής του δίσκου και τη ρύθμιση του χρόνου λειοτρίβησης.



Εικόνα 6: Πλανητικός Μύλος

2.4 Κοσκίνιση – Συσκευή κοσκίνισης

Η κοσκίνιση είναι μία μέθοδος ταξινόμησης κατά μέγεθος που επιτυγχάνεται με τη τοποθέτηση του υλικού πάνω από μία διάτρητη επιφάνεια (κόσκινο). Το υλικό διασπείρεται πάνω από το κόσκινο όπου το χονδρόκοκκο παραμένει στην επιφάνεια του κόσκινου, ενώ το λεπτόκοκκο διέρχεται μέσα από αυτή. Πιο αναλυτικά με τη μέθοδο της κοσκίνισης μπορεί να επιτευχθεί η ταξινόμηση του υλικού σε κοκκομετρικά κλάσματα ώστε να επέλθει η κοκκομετρική ανάλυση του υλικού.

Η παρακάτω εικόνα (Εικόνα 8) παρουσιάζει ένα εργαστηριακό δονητή τύπου RETSCH VE 1000.



Εικόνα 8: Εργαστηριακός δονητής Κοσκίνων.

2.5 Οπτικός διαχωρισμός

Η μέθοδος του οπτικού διαχωρισμού θεωρείται μια από τις παλαιότερες μεθόδους εμπλουτισμού μεταλλευμάτων και βασίζεται κατά κύριο λόγο στις οπτικές διαφορές των κόκκων που είναι εμφανείς και μπορεί να διακρίνει είτε το μηχάνημα είτε ο άνθρωπος. Οι διαφορές αυτές μπορεί να εντοπίζονται στο χρώμα, στη λάμψη, στη διαφάνεια καθώς και στο σχήμα. Σε πολύ συγκεκριμένες περιπτώσεις αποτελεί και σήμερα τη μόνη μέθοδο διαχωρισμού χρήσιμων ορυκτών από το στείρο.

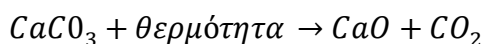
Όταν επεμβαίνει ο άνθρωπος στη αναγνώριση και διαλογή ονομάζεται χειροδιαλογή, ενώ αντίθετα όταν πραγματοποιείται από μηχανές λέγεται μηχανικός ή ηλεκτρονικός οπτικός διαχωρισμός. Ο διαχωρισμός με μηχανή τίθεται σε εφαρμογή για τον εμπλουτισμό άμμου σε διαμάντια. Στην συγκεκριμένη περίπτωση έγινε χειροδιαλογή. Οι κύριοι στόχοι της χειροδιαλογής είναι: (Σταμπολιάδης 2008).

- Η διαφοροποίηση του κύριου ορυκτού σε προϊόντα διαφορετικής ποιότητας
- Η απομάκρυνση ορυκτών τα οποία δεν μπορεί να διαχωρίσει η επομένη διαδικασία
- Η ανάκτηση του χρήσιμου ορυκτού σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέγεθος

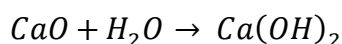
2.6 Πύρωση – Ενυδάτωση

Ο όρος καυστικοποίηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία κατά την οποία ένα πέτρωμα πυρώνεται σε κλίβανο σε υψηλές θερμοκρασίες. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση ήταν το αρχικό δείγμα του αποσπασμένου φωσφορίτη, το οποίο αποτελείται από φθοροαπατίτη, χαλαζία, ασβεστιτικά. (βλ. Διάγραμμα 2). Το κάθε ορυκτό διασπάται σε διαφορετική θερμοκρασία. Για να διασπαστεί ο ασβεστίτης χρειάζεται θερμοκρασία περίπου 850°C.

Κατά τη διάσπαση του ασβεστίτη παράγεται οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και ελευθερώνεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν μετά την πύρωση ακολουθεί ενυδάτωση, τότε από το οξείδιο του ασβεστίου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση παράγεται υδροξείδιο του ασβεστίου (Ca(OH)₂), και μπορεί να συλλεχθεί χωριστά από τον φθοροαπατίτη.



2.7 Επίπλευση

Ο όρος επίπλευση αναφέρεται σε μια φυσικοχημική μέθοδο διαχωρισμού κατά την οποία το υλικό βρίσκεται υπό την μορφή πολφού τοποθετημένο μέσα σε ένα δοχείο. Τα τεμαχίδια που είναι προς διαχωρισμό καθίστανται υδρόφοβα με κατάλληλη προσθήκη αντιδραστηρίων. Επιπλέον λόγω της παρουσίας φυσαλίδων αέρα μέσα στον πολφό τα υδρόφοβα ανεβαίνουν στην επιφάνεια του νερού. Επομένως, στην επιφάνεια του δοχείου επίπλευσης δημιουργείται αφρός που περιέχει τους υδρόφοβους κόκκους και απομακρύνεται με υπερχειλίση, ενώ τα υδρόφιλα παραμένουν μέσα στον πολφό.

Η επίπλευση πραγματοποιείται για την εκμετάλλευση φτωχών κοιτασμάτων, ειδικά σε υλικό στο οποίο απαιτείται λειοτρίβηση για την αποδέσμευση των ορυκτών (Yao, 2017).

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την επίπλευση διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες.

- Τους συλλέκτες που ορίζονται ως οι χημικές ουσίες με σκοπό την μετατροπή των υδρόφιλων επιφανειών των κόκκων σε υδρόφοβες.
- Τα αφριστικά αντιδραστήρια που είναι κατάλληλα για τη δημιουργία αφρού έτσι ώστε οι φυσαλίδες με το μέταλλευμα να οδηγούνται στην επιφάνεια του πολφού χωρίς να διαλυθούν.
- Τα ρυθμιστικά αντιδραστήρια ταξινομούνται σε ενεργοποιητικά και καταβυθιστικά. Με τα ενεργοποιητικά ασκείται βοήθεια για την καλύτερη προσρόφηση του συλλέκτη, ενώ με τα καταβυθιστικά ενισχύεται η υδροφιλία των επιφανειών των κόκκων.

2.8 Ορυκτολογική ανάλυση

Για να προσδιοριστεί η ορυκτολογική σύσταση όλων των επιμέρους προϊόντων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction). Πιο συγκεκριμένα για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας.

Η μέθοδος που αναφέρεται χρησιμοποιείται για το ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης των υλικών. Οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν κύμα και σαν σωματίδια. Πιο αναλυτικά, με την περιθλασιμετρία ακτίνων X μπορούν να προσδιοριστούν οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων ακτίνων X που προσπίπτουν σε κρυστάλλους που εμφανίζονται σε ένα γεωυλικό. (Μπέλλης, 2005)

Η περίθλαση εμφανίζεται όταν ισχύει η εξίσωση του Bragg σύμφωνα με την οποία :

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

- n: δηλώνει τον ακέραιο αριθμό που χαρακτηρίζει την τάξη της ανάκλασης
- λ : Μήκος κύματος των ακτίνων
- d: η απόσταση των πλεγμάτων ενός κρυστάλλου που είναι μια χαρακτηριστική του ιδιότητα.
- θ= η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων επί των κρυσταλλικών πλεγμάτων

Επιπρόσθετα, το περιθλασίμετρο ακτίνων-X αποτελείται από την μονάδα υψηλής τάσης, τη λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, τον απαριθμητή των ακτίνων-X , καθώς επίσης και τη μονάδα του υπολογιστή οπού είναι χρήσιμη για τη καταγραφή αλλά και την επεξεργασία των δεδομένων. (Τσουβάλας Δ. 2019)

2.9 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (X-Ray Fluorescence)

Η φασματομετρία ακτίνων X ορίζεται ως μια χημική μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των στοιχείων που υπάρχουν σε ένα υλικό. Το XRF χρησιμοποιείται εκτεταμένα για τη ποιοτική και ποσοτική ανάλυση βιομηχανικών γεωλογικών και άλλων δειγμάτων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να προσδιορίσει ταυτόχρονα στοιχεία από όλο το περιοδικό πίνακα χωρίς να καταστρέψει το δείγμα. Η ανάλυση είναι σχετικά γρήγορη και λόγω των απλών φασμάτων ακτίνων X το σφάλμα έχει μικρή πιθανότητα να συμβεί. (Καλλίθρακας 2014)

Μια διάταξη φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X περιλαμβάνει :

1. Την πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας, όπου ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται και εκπέμπεται από την ατομική τροχιά του ατόμου του που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας κενής θέσης. Επομένως, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ανώτερη ενεργειακή στάθμη τοποθετείται στη κενή θέση και ταυτόχρονα συνοδεύεται από εκπομπή φωτονίου που ονομάζεται χαρακτηριστική ακτίνα X του στοιχείου.
2. Τον ανιχνευτή της δευτερεύουσας ακτινοβολίας, που σημαίνει ότι με το προσδιορισμό της ενέργειας της εκπεμπόμενης ακτίνας X μπορεί να βρεθεί το άγνωστο στοιχείο ενός δείγματος. Αυτό αποδίδεται στο ότι για κάθε στοιχείο η ενεργειακή διαφορά είναι πάντα ίδια.
3. Έπειτα με τη βοήθεια ενός υπολογιστή και την επεξεργασία του αναλογικού σήματος προκύπτει ένα φάσμα φθορισμού.

Πιο αναλυτικά, για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος χρειάζεται τα δείγματα να είναι υπό μορφή σκόνης . Για αυτόν τον λόγο τα δείγματα λειοτριβήθηκαν στο πλανητικό μύλο για 15 λεπτά στις 180 στροφές ώστε να είναι στην κατάλληλη κοκομετρία -75 μm). Έπειτα, ζυγίστηκαν 3g κάθε δείγματος και δόθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας για χημική ανάλυση με χρήση φασματοσκοπίου ακτίνων X φθορισμού (XRF-EDS) τύπου SPECTRO XEPOS της AMETEK. (Καλλίθρακας 2014)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Περιγραφή μεταλλεύματος

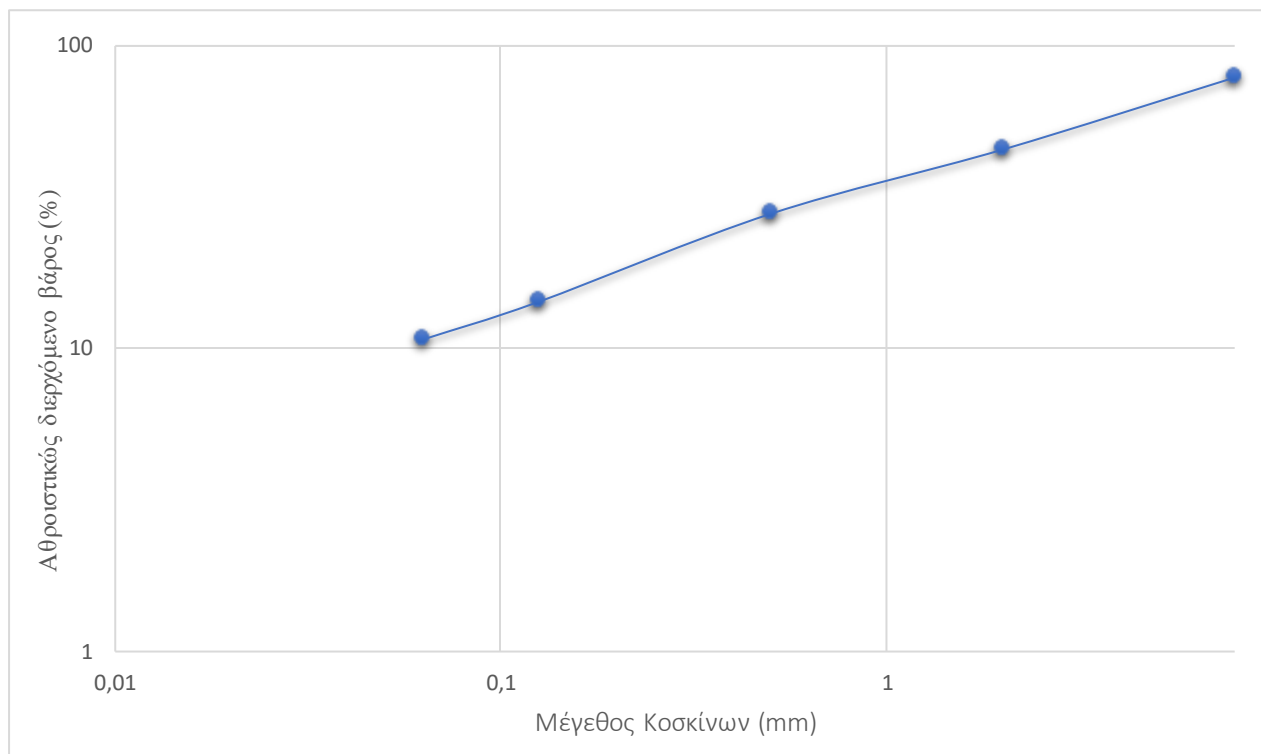
Στη παρούσα διπλωματική το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν αποσαθρωμένος φωσφορίτης μεγέθους -10 mm από την Ήπειρο. Αρχικά το υλικό συνολικού βάρους 55 kg διαχωρίστηκε με χρήση του διαχωριστή Jones σε αντιπροσωπευτικά δείγματα που θα χρησιμοποιηθούν για όλες τις διαδικασίες που θα πραγματοποιηθούν.

Μετά την ολοκλήρωση του πρώτου βήματος, το δείγμα κοσκινίστηκε για τον προσδιορισμό της % κατανομής βάρους κατά μέγεθος του υλικού. Τα κόσκινα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: 8 mm, 2 mm, 0.5 mm, 0.125 mm, 0.063 mm. Επίσης για τη καλύτερη και πιο αποδοτική κοσκίνιση χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός δονητής κοσκίνων τύπου RETSCH VE 1000 που βρίσκεται στο εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων. Ο χρόνος κοσκίνισης ρυθμίστηκε στα 8 λεπτά. Μετά την κοσκίνιση μετρήθηκε το βάρος κάθε κοκκομετρικού κλάσματος. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης του αρχικού υλικού παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 και το αντίστοιχο Διάγραμμα 1.

Πίνακας 3: Κοκκομετρική ανάλυση αρχικού δείγματος

| Κοκκομετρικό κλάσμα (mm) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) | Αθροιστικώς παραμένον βάρος (%) |
|--------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|---------------------------------|
| 8 | 86,00 | 21,38 | 78,62 | 21,38 |
| -8+2 | 133,50 | 33,18 | 45,44 | 54,56 |
| -2+0,5 | 70,70 | 17,57 | 27,86 | 72,14 |
| +0,5-0,125 | 54,70 | 13,60 | 14,27 | 85,73 |
| +0,125-0,063 | 14,20 | 3,53 | 10,74 | 89,26 |
| -0,063 | 43,20 | 10,74 | | |
| ΣΥΝΟΛΟ | 402,30 | 100,00 | | |

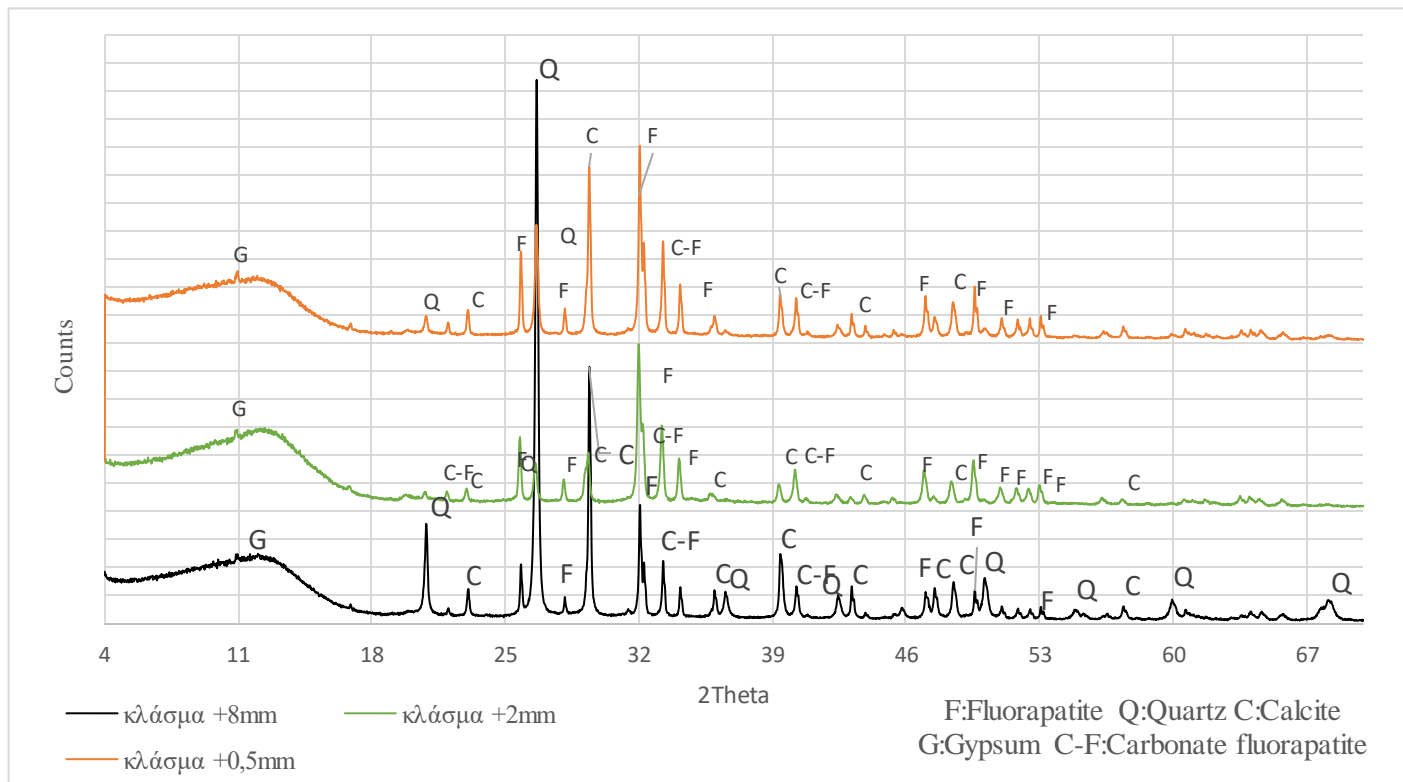
Από τον Πίνακα 3 παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του μεγέθους των κόκκων, το οποίο ισοδυναμεί με 54,6%, είναι πάνω από 2 mm.



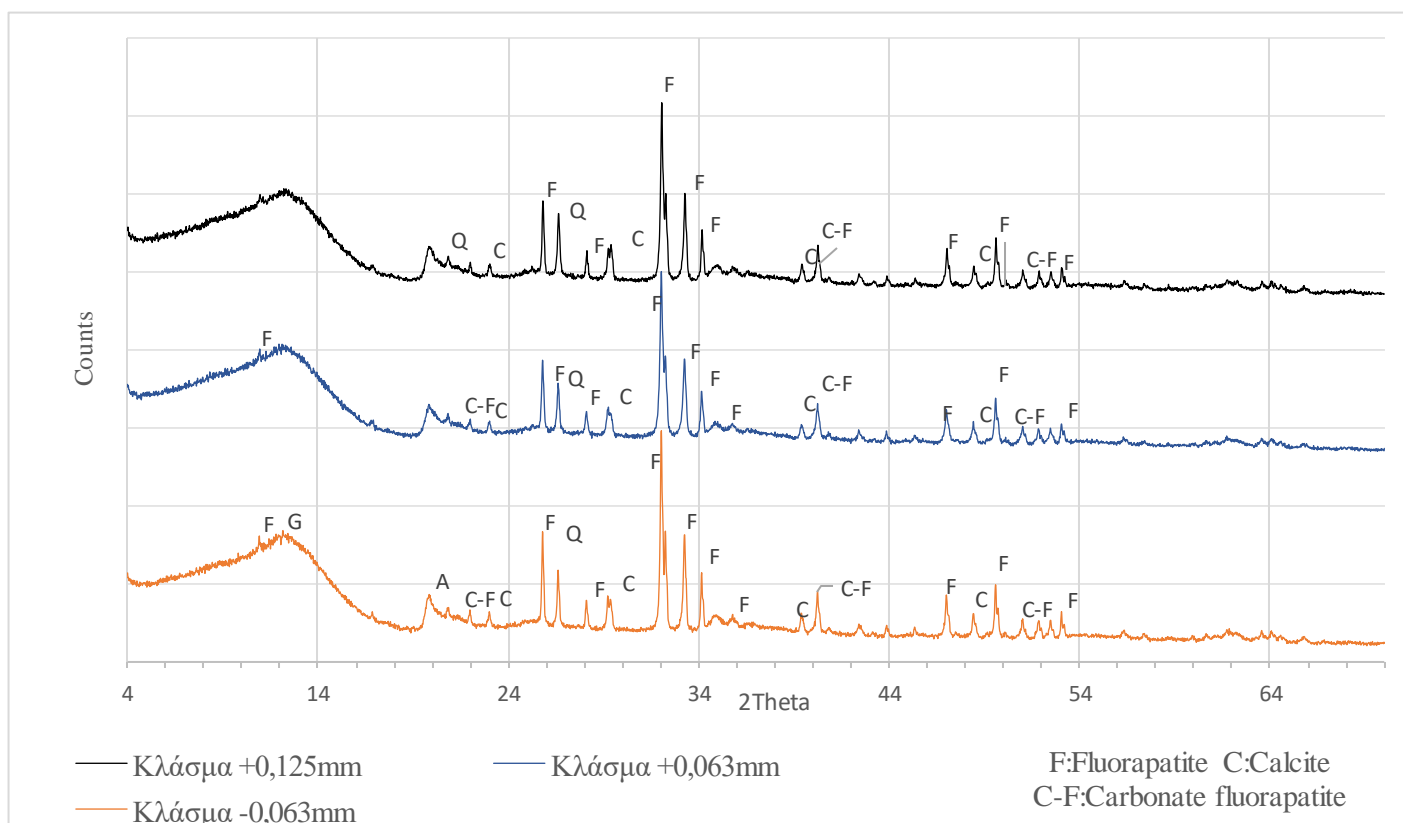
Διάγραμμα 1: Αθροιστική κατανομή βάρους του αρχικού υλικού

Στη συνέχεια, το κάθε κοκκομετρικό κλάσμα λειοτριβήθηκε στο πλανητικό μύλο για να αποκτήσει τη κατάλληλη κοκομετρία που χρειάζεται για τη πραγματοποίηση χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης.

Η ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD που πραγματοποιήθηκε και για τα 6 κοκκομετρικά κλάσματα του αρχικού υλικού έδωσε τις ορυκτολογικές αναλύσεις παρουσιάζονται στα ακόλουθα Διαγράμματα 2 και 3.



Διάγραμμα 2: Ορυκτολογική ανάλυση των χονδρόκοκκων κλασμάτων



Διάγραμμα 3: Ορυκτολογική ανάλυση των λεπτόκοκκων κλασμάτων

Στα παραπάνω γραφήματα παρουσιάζονται τα χονδρόκοκκα κλάσματα (Διάγραμμα 2) και τα λεπτόκοκκα (Διάγραμμα 3) ώστε να φανούν οι ορυκτολογικές διαφοροποιήσεις ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται ότι υπάρχει μεγάλη παρουσία χαλαζία (Q) φθοροαπατίτης (F) και ασβεστίτη (C) στα κλάσματα +8mm και -8+2mm που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό παρέμεινε σε αυτά τα δύο. Στο κλάσμα -2+0,5mm κυριαρχεί κατά κύριο λόγο ο ασβεστίτης (C) και ο φθοροαπατίτης (F) ενώ εμφανίζεται αισθητή μείωση του χαλαζία. Επίσης από το κλάσμα -0,5+0,125mm και μετά υπάρχει μεγάλη αύξηση στη παρουσία του φθοροαπατίτη (F) όσο μειώνεται το μέγεθος των κοκκομετρικών κλασμάτων. Επομένως στα λεπτόκοκκα κλάσματα αντιστοιχείται η μεγαλύτερη ποσότητα του φθοροαπατίτη (F), καθώς επίσης εμφανίζεται και γύψος (G) στο κλάσμα -0,063mm.

Για να προσδιορισμό της χημικής ανάλυσης σε κάθε κοκκομετρικό κλάσμα χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία ακτίνων X που αναφέρθηκε παραπάνω. Παρακάτω παρουσιάζονται στους Πίνακες 4 και 5 οι χημικές αναλύσεις των κοκκομετρικών κλασμάτων τόσο για τα κύρια στοιχεία όσο και για τα κρίσιμα μέταλλα που μετρήθηκαν, καθώς και οι αντίστοιχες κατανομές τους.

Πίνακας 4: Χημική Ανάλυση και κατανομή του αρχικού υλικού

| | | | Χημική Ανάλυση | | | | | Κατανομή (%) | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------------------------------|---------|----------------------|------------------------------------|---------|-------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|
| Μέγεθος κόσκινου (mm) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO (%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO (%) | P ₂ O ₅ | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO |
| 8 | 86,00 | 21,38 | 11,03 | 32,85 | 41,69 | 1,324 | 0,81 | 14,22 | 18,83 | 39,71 | 4,25 | 8,66 |
| 2 | 133,50 | 33,18 | 20,95 | 47,13 | 12,58 | 3,15 | 2,36 | 41,92 | 41,94 | 18,60 | 15,70 | 39,16 |
| 0,5 | 70,70 | 17,57 | 21,59 | 43,46 | 11,09 | 5,6 | 2,54 | 22,88 | 20,48 | 8,68 | 14,78 | 22,32 |
| 0,125 | 54,70 | 13,60 | 12,23 | 24,44 | 28,16 | 16,31 | 2,12 | 10,03 | 8,91 | 17,06 | 33,31 | 14,41 |
| 0,063 | 14,20 | 3,53 | 12,44 | 24,92 | 27,82 | 16,35 | 2,18 | 2,65 | 2,36 | 4,37 | 8,67 | 3,85 |
| -0,063 | 43,20 | 10,74 | 12,85 | 25,94 | 24,2 | 14,43 | 2,16 | 8,32 | 7,47 | 11,58 | 23,28 | 11,60 |
| Σύνολο | 402,30 | 100 | 16,59 | 37,29 | 22,45 | 6,66 | 2,00 | 100 | 100 | 100 | 100 | 10 |

Πίνακας 5: Χημική Ανάλυση και κατανομή του αρχικού υλικού

| | | | Χημική ανάλυση | | | | | | Κατανομή (%) | | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|------------------------|----------|---------|----------|----------|--------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Μέγεθος κόσκινου (mm) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | TiO ₂ (ppm) | SrO(ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U(ppm) | TiO ₂ | SrO | Y | Ba | La | U |
| 8 | 86,00 | 21,38 | 392 | 879,2 | 21,6 | 36,1 | 20 | 17,6 | 3,73 | 14,92 | 5,57 | 11,05 | 13,90 | 10,60 |
| 2 | 133,50 | 33,18 | 551 | 1492 | 58,6 | 51,5 | 2 | 32,4 | 8,14 | 39,30 | 23,46 | 24,47 | 2,16 | 30,30 |
| 0,5 | 70,70 | 17,57 | 1891 | 1671 | 106 | 49,2 | 2 | 43,2 | 14,79 | 23,31 | 22,47 | 12,38 | 1,14 | 21,40 |
| 0,125 | 54,70 | 13,60 | 5787 | 996,6 | 148,4 | 129 | 77,8 | 48,7 | 35,02 | 10,76 | 24,34 | 25,12 | 34,38 | 18,66 |
| 0,063 | 14,20 | 3,53 | 5895 | 1016 | 150,3 | 129,2 | 131 | 46,8 | 9,26 | 2,85 | 6,40 | 6,53 | 15,03 | 4,66 |
| -0,063 | 43,20 | 10,74 | 6078 | 1041 | 137 | 133 | 95,7 | 47,5 | 29,05 | 8,87 | 17,75 | 20,45 | 33,40 | 14,38 |
| Σύνολο | 402,30 | 100 | 2246,56 | 1259,87 | 82,89 | 69,84 | 30,77 | 35,48 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Αρχικά παρατηρείται ότι το P_2O_5 ισοκατανέμεται σε όλα τα κλάσματα εκτός του κλάσματος $-8+0,5\text{mm}$ που εμφανίζει αύξηση με τη τιμή να ανέρχεται στο 21,2 %. Το CaO κατανέμεται κυρίως στα χονδρόκοκκα κλάσματα $(+0,5\text{mm})$ με ποσοστό 81,3% ενώ στα λεπτόκοκκα $(-0,5\text{mm})$ το υπόλοιπο 18,8%. Το SiO_2 εντοπίζεται κυρίως στο χονδρόκοκκο κλάσμα $+8\text{ mm}$ με ποσοστό 41,3 %, ενώ στο αθροιστικό κλάσμα $-8+0,5\text{mm}$ περιέχει 11,7% SiO_2 . Τέλος στο λεπτόκοκκο κλάσμα $(-0,5\text{mm})$ το ποσοστό του SiO_2 κυμαίνεται στο 26,7%. Το MgO ισοκατανέμεται σε όλα τα κλάσματα κάτω από 8 mm, ενώ το Al_2O_3 συγκεντρώνεται κατά κύριο λόγο στα λεπτόκοκκα κλάσματα $(-0,125\text{ mm})$.

Όσο αναφορά τα κρίσιμα μέταλλα, η συγκέντρωση των TiO_2 , SrO , Y , Ba και La αυξάνεται όσο μειώνεται το μέγεθος των κλασμάτων. Το ουράνιο εμφανίζεται να ισοκατανέμεται σε όλα τα κλάσματα πέραν του χονδρότερου κλάσματος όπου εμφανίζει μικρότερη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα.

Επομένως τα κρίσιμα μέταλλα κατά κύριο λόγο κατανέμονται στα λεπτόκοκκα κλάσματα ενώ για τα κύρια στοιχεία είναι σημαντικό να δοθεί βάση στο κλάσμα $-2+0,5\text{ mm}$ που εμφανίζεται η μεγαλύτερη τιμή του P_2O_5 .

Παράλληλα παρουσιάζεται ο Πίνακας 6 που δείχνει τις χημικές αναλύσεις από διαφορετικά κοιτάσματα ώστε να συγκριθούν με τα αποτελέσματα από το κοιτάσμα της Ηπείρου (Shariati 2015, Haïfa Boujlél 2018).

Πίνακας 6: Σύγκριση χημικών αναλύσεων για διαφορετικά κοιτάσματα

| Τοποθεσίες κοιτασμάτων | P_2O_5 (%) | CaO (%) | SiO_2 (%) | Al_2O_3 (%) | MgO (%) | TiO_2 (%) |
|---------------------------|--------------|-----------|-------------|---------------|-----------|-------------|
| Όρη Λαρ-Ιράν | 9.16 | 46.01 | 9.24 | 2.45 | 0.72 | 0.10 |
| Tozeur–Nefta, Τυνησία | 12 | 40.7 | 20.5 | 1.75 | 4.95 | - |
| Ήπειρος - Ελλάδα | 16,59 | 37,29 | 22,45 | 6,66 | 2,00 | 0,23 |

Με βάση τις χημικές αναλύσεις που υπάρχουν στο Πίνακα 4 συμπεραίνεται ότι το κοιτάσμα που βρίσκεται στον Ελλαδικό χώρο, εμφανίζεται πλούσιο σε P_2O_5 καθώς και με μεγαλύτερο ποσοστό τιτανίου. Το ελληνικό κοιτάσμα παρουσιάζεται πολλά υποσχόμενο με βάση τις αναλύσεις για το μέλλον, τόσο για το P_2O_5 όσο και για τα κρίσιμα μέταλλα που περιέχει.

3.2 Πύρωση & ενυδάτωση

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ορυκτολογικών αναλύσεων στα κοκκομετρικά κλάσματα του αρχικού υλικού, φάνηκε ότι στο κλάσμα $-2+0,5\text{mm}$ κατανεμήθηκε μεγάλη ποσότητα ασβεστίτη και φθοροαπατίτη. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές πύρωσης με σκοπό να διασπαστεί ο ασβεστίτης σε οξείδιο του ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα. Έπειτα ακολούθησε η ενυδάτωσή του με σκοπό τη μετατροπή του οξειδίου του ασβεστίου σε υδροξείδιο του ασβεστίου. Η διαδικασία αυτή στοχεύει στο διαχωρισμό των κόκκων του φθοροαπατίτη από το υδροξείδιο του ασβεστίου το οποίο βρίσκεται υπό μορφή πολφού. Με βάση τη κατανομή του αρχικού υλικού επιλέχθηκε το συγκεκριμένο κοκκομετρικό κλάσμα για να χρησιμοποιηθεί στη μέθοδο της πύρωσης-ενυδάτωσης.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε θραυσμένο δείγμα αρχικού υλικού, το οποίο προέκυψε με χρήση του σιαγονωτού θραυστήρα στο μικρότερο άνοιγμα αποκένωσης. Το κοκκομετρικό κλάσμα $+0,5\text{ mm}$ από το θραυσμένο δείγμα χωρίστηκε με τη χρήση του διαχωριστή Jones σε δύο μικρότερα δείγματα. Το πρώτο δείγμα αφού υπέστη πύρωση στους 950°C για 3 ώρες (Εικόνα 8), απομακρύνθηκε από το κλίβανο και αφέθηκε να ηρεμήσει έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (βραδεία ψύξη). Έπειτα μετά την ενυδάτωση του στο νερό για 24 ώρες, πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση στο μέγεθος $0,063\text{mm}$ και ξήρανση. Τέλος αφού ζυγίστηκαν τα δείγματα, λειοτριβήθηκαν στο πλανητικό μύλο με σκοπό να υποστούν χημική και ορυκτολογική ανάλυση.

Επιπλέον το δεύτερο δείγμα αφού πυρώθηκε στο κλίβανο στους 950°C για 3 ώρες υπέστη ταχεία ψύξη (θερμικό σοκ), δηλαδή πραγματοποιήθηκε απότομη ψύξη στο νερό για 24 ώρες κατευθείαν μετά την απομάκρυνση από το κλίβανο. Με τον όρο θερμικό σοκ περιγράφεται η διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται θερμικές τάσεις λόγω ξαφνικών και απότομων αλλαγών της θερμοκρασίας (Μαυριγιαννάκης 2004). Επίσης όπως και στα πρώτα δύο δείγματα έγινε υγρή κοσκίνιση. Μετρήθηκε το βάρος μετά τη ξήρανση και ακολούθησε η χημική και ορυκτολογική ανάλυση μετά τη λειοτρίβηση από το πλανητικό μύλο.

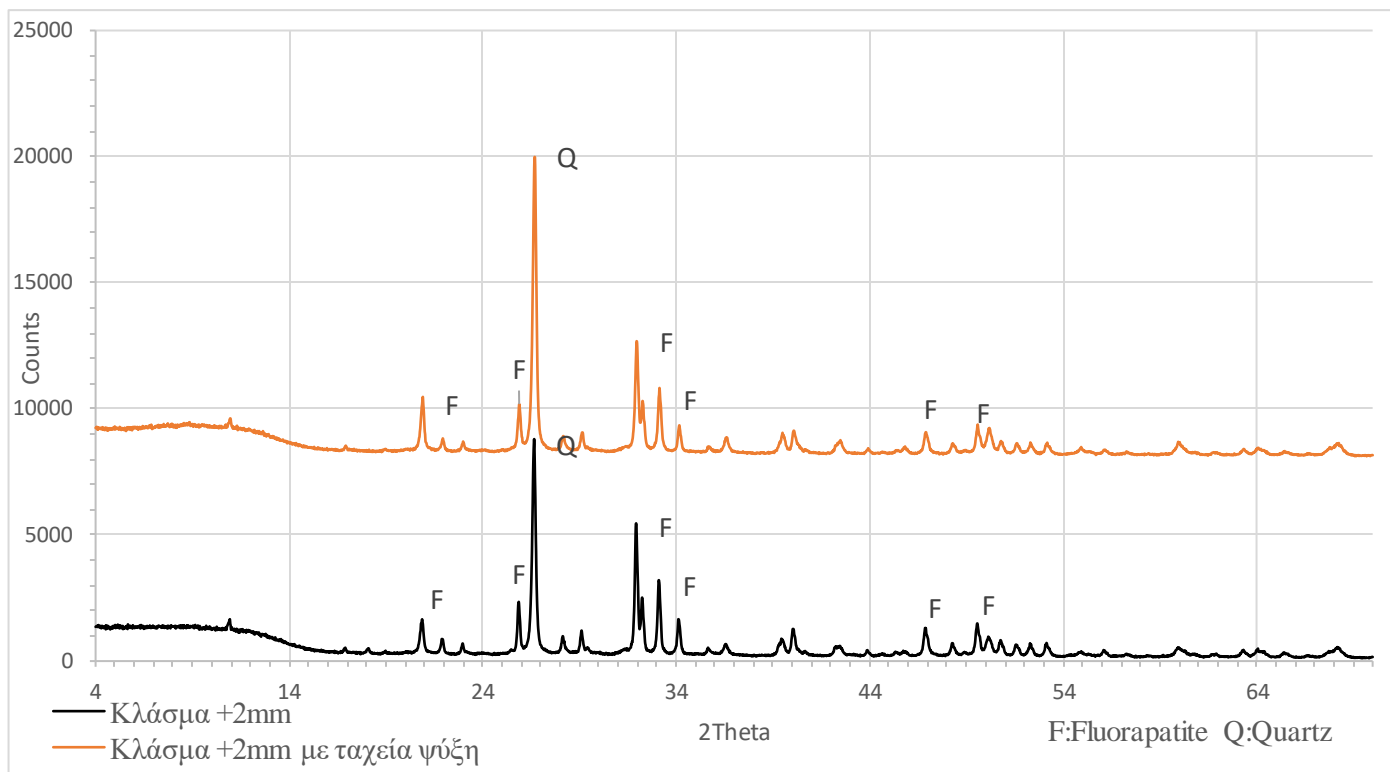


Εικόνα 7: Δείγματα στο κλίβανο πριν τη πύρωση

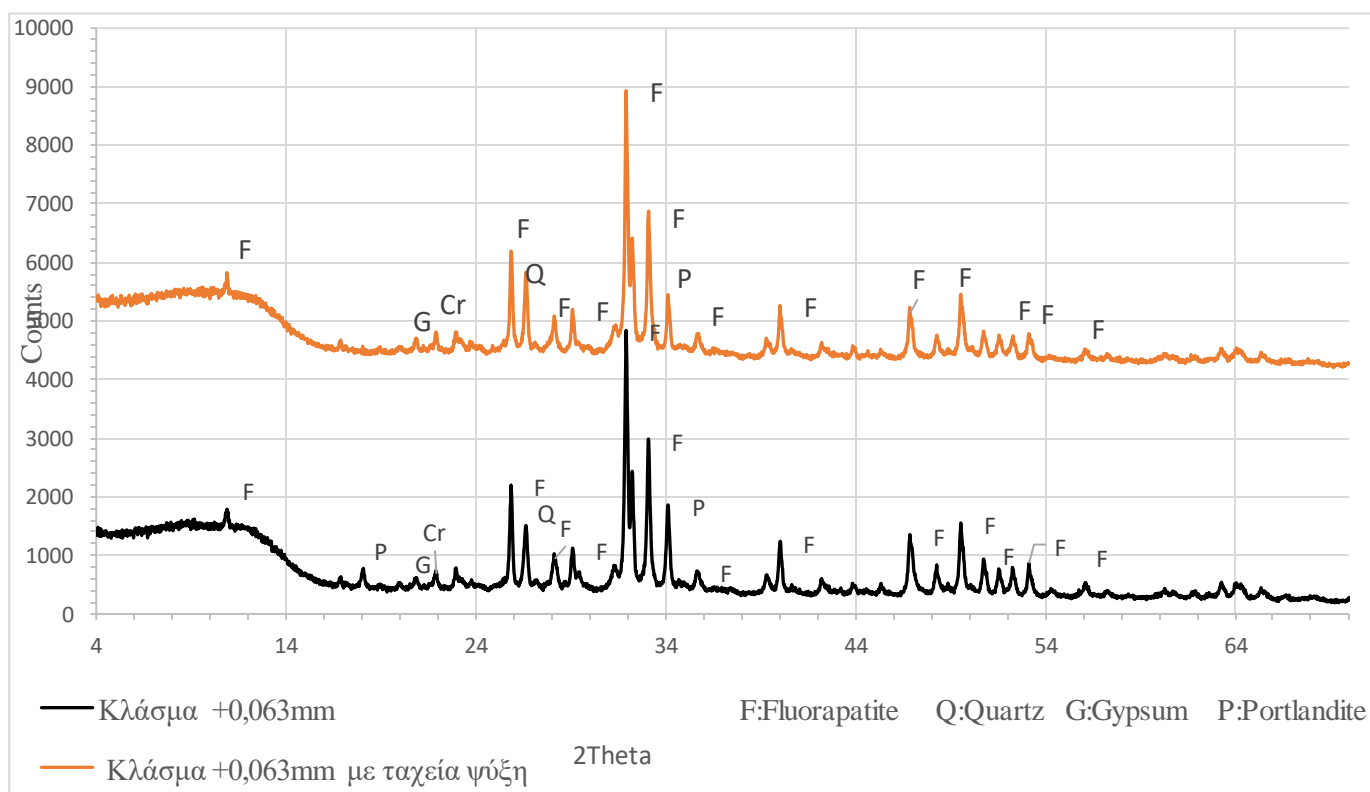
Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις του κοκκομετρικού κλάσματος $+2\text{mm}$ από το υλικό που υπέστη πύρωση και ενυδάτωση με βραδεία και ταχεία ψύξη. Και στα δύο προϊόντα εμφανίζεται χαλαζίας (Q) και φθοροαπατίτης (F).

Από το Διάγραμμα 5, όπου παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα του κοκκομετρικού κλάσματος $-2+0,063\text{ mm}$, είναι εμφανές ότι έχει απομακρυνθεί ο ασβεστίτης (C), ενώ αντίθετα εμφανίστηκε ο πορτλαντίτης (υδροξείδιο του ασβεστίου, P) λόγω ενυδάτωσης. Επιπλέον, υπάρχει μεγάλη ποσότητα φθοροαπατίτη (F) και μια ελάχιστη ποσότητα χαλαζία (Q).

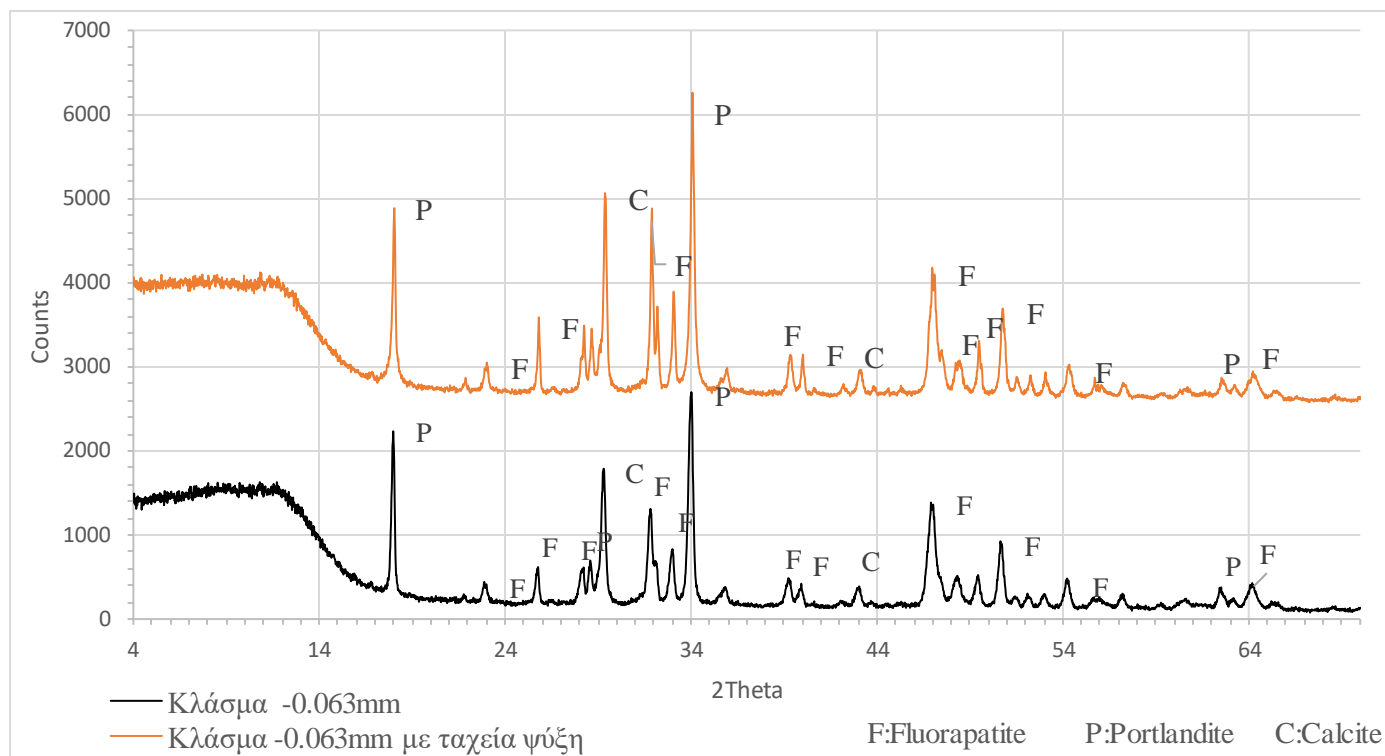
Τέλος στο Διάγραμμα 6 εμφανίζεται ότι στο διερχόμενο υλικό που πέρασε από το κόσκινο $0,063\text{ mm}$ και για τις δύο διαδικασίες έχει μείνει μια ποσότητα ασβεστίτη (C) που δεν έχει διασπαστεί. Επίσης, ένα μέρος του υδροξείδιου του ασβεστίου (P, πορτλαντίτης) που προήλθε από την ενυδάτωση παρέμεινε στο δείγμα και δεν διέφυγε με τον πολφό.



Διάγραμμα 4: Ορυκτολογική Ανάλυση κοκκομετρικού κλάσματος + 2 mm με βραδεία και ταχεία ψύξη



Διάγραμμα 5: Ορυκτολογική ανάλυση του κοκκομετρικού κλάσματος +0.063mm με βραδεία και ταχεία ψύξη



Διάγραμμα 6: Ορυκτολογική Ανάλυση του κοκκομετρικού κλάσματος -0.063mm.

Συμπερασματικά οι δυο εκδοχές της πύρωσης-ενυδάτωσης που πραγματοποιήθηκαν, βραδεία και ταχεία ψύξη, παρουσίασαν πανομοιότυπες εμφανίσεις ορυκτών. Το χονδρότερο κοκκομετρικό κλάσμα +2mm περιέχει μόνο χαλαζία και φθοροαπατίτη, στο ενδιάμεσο -2+0,063 mm εμφανίζεται επιπλέον πορτλαντίτης, ενώ στο λεπτόκοκκο κλάσμα -0,063 mm εμφανίζεται φθοροαπατίτης και πορτλαντίτης μαζί με ποσότητα ασβεστίτη, ενώ δεν υπάρχει καθόλου χαλαζίας.

Στη συνέχεια στους ακόλουθους Πίνακες (7-10) παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις των κοκκομετρικών κλασμάτων που προέκυψαν από τη διαδικασία της πύρωσης – ενυδάτωσης, και οι αντίστοιχες κατανομές τους για βραδεία και ταχεία διαδικασία ψύξης.

Πίνακας 7: Χημική Ανάλυση του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, βραδεία ψύξη και ενυδάτωση

| Μέγεθος κοσκίνων (mm) | Βάρος (g) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U(ppm) |
|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|--------------|------------|-------------|-------------|--------|
| 2 | 135,6 | 53,77 | 22,11 | 36,56 | 29,44 | 2,319 | 1,702 | 785 | 1312 | 51,4 | 49,1 | 2 | 31,8 |
| 0,063 | 93,7 | 37,15 | 23,91 | 45,56 | 13,39 | 6,549 | 2,812 | 3048 | 1493 | 122,5 | 88,1 | 15,7 | 45 |
| -0,063 | 22,9 | 9,08 | 8,09 | 62,99 | 2,65 | 1,535 | 1,568 | 460 | 1375 | 35,1 | 63,4 | 2 | 27 |
| Σύνολο | 252,2 | 100,00 | 21,51 | 42,30 | 21,04 | 3,82 | 2,10 | 1596,26 | 1384,97 | 76,34 | 64,89 | 7,09 | 36,27 |

Πίνακας 8: Χημική Ανάλυση του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, ταχεία ψύξη και ενυδάτωση

| Μέγεθος κοσκίνων (mm) | Βάρος (g) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U(ppm) |
|-----------------------------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|--------------|------------|-------------|-------------|--------|
| 2 | 126,5 | 54,86 | 21,41 | 32,39 | 39,66 | 2,75 | 1,52 | 1144 | 1196 | 65,2 | 40,6 | 40 | 34 |
| 0,063 | 72,5 | 31,44 | 23,59 | 40,19 | 14,21 | 6,757 | 2,597 | 3301 | 1524 | 140,3 | 101,2 | 77,6 | 50,7 |
| -0,063 | 31,6 | 13,70 | 8,748 | 63,5 | 2,543 | 1,905 | 1,547 | 473 | 1440 | 31,6 | 55,9 | 2 | 25,1 |
| Σύνολο | 230,6 | 100,00 | 20,36 | 39,11 | 26,57 | 3,89 | 1,86 | 1730,21 | 1332,56 | 84,21 | 61,75 | 46,61 | 38,03 |

Πίνακας 9: Κατανομή του κλάσματος +0.5 mm μετά από πύρωση, βραδεία ψύξη και ενυδάτωση

| Μέγεθος κοσκίνων (mm) | Βάρος (g) | Βάρος(%) | P_2O_5 (%) | CaO (%) | SiO_2 (%) | Al_2O_3 (%) | MgO (%) | TiO_2 (%) | SrO (%) | Y (%) | Ba (%) | La (%) | U (%) |
|-----------------------------|--------------|----------|--------------|-----------|-------------|---------------|-----------|-------------|-----------|---------|----------|----------|---------|
| 2 | 135,6 | 53,77 | 55,28 | 46,47 | 75,22 | 32,65 | 43,53 | 26,44 | 50,93 | 36,20 | 40,68 | 15,17 | 47,14 |
| 0,063 | 93,7 | 37,15 | 41,31 | 40,01 | 23,64 | 63,71 | 49,70 | 70,94 | 40,05 | 59,62 | 50,44 | 82,27 | 46,10 |
| -0,063 | 22,9 | 9,08 | 3,42 | 13,52 | 1,14 | 3,65 | 6,77 | 2,62 | 9,01 | 4,18 | 8,87 | 2,56 | 6,76 |
| Σύνολο | 252,2 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Πίνακας 10: Κατανομή του κλάσματος +0,5 mm μετά από πύρωση, ταχεία ψύξη, ενυδάτωση

| Μέγεθος κοσκίνων (mm) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | P_2O_5 (%) | CaO (%) | SiO_2 (%) | Al_2O_3 (%) | MgO (%) | TiO_2 (%) | SrO (%) | Y (%) | Ba (%) | La (%) | U (%) |
|-----------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|-------------|---------------|-----------|-------------|-----------|---------|----------|----------|---------|
| 2 | 126,5 | 54,86 | 57,69 | 45,44 | 81,88 | 38,74 | 44,77 | 36,27 | 49,24 | 42,47 | 36,07 | 47,07 | 49,04 |
| 0,063 | 72,5 | 31,44 | 36,43 | 32,31 | 16,81 | 54,56 | 43,84 | 59,98 | 35,96 | 52,38 | 51,53 | 52,34 | 41,91 |
| -0,063 | 31,6 | 13,70 | 5,89 | 22,25 | 1,31 | 6,70 | 11,38 | 3,75 | 14,81 | 5,14 | 12,41 | 0,59 | 9,04 |
| Σύνολο | 230,6 | 100,00 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Όσον αφορά την πύρωση με βραδεία ψύξη, παρατηρείται από τους Πίνακες 7 και 9 ότι το μεγαλύτερο μέρος του υλικού κατανέμεται στο κλάσμα +2 mm με 54% με το ποσοστό του P_2O_5 να φτάνει μέχρι 22%, ενώ το CaO παραμένει σε υψηλό ποσοστό όπως και το SiO_2 με 30%. Για το κλάσμα -2+0,063 mm παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό του CaO σε σχέση με χονδρόκοκκο (+2 mm), όπως και για το P_2O_5 που φτάνει μέχρι το 24% ενώ το SiO_2 εμφανίζεται με 13,4%. Τέλος για το κλάσμα -0,063 mm το P_2O_5 φτάνει μέχρι το 8%, το CaO κορυφώνεται στο 63% ενώ παρουσιάζει το λιγότερο SiO_2 με 3%. Τα Al_2O_3 και MgO ισοκατανέμονται στα κοκκομετρικά κλάσματα.

Στα κρίσιμα μέταλλα, ενώ το βάρος του δείγματος κατανέμεται κατά κύριο λόγο στο κλάσμα +2 mm, το μεγαλύτερο μέρος τους κατανέμεται στο κλάσμα -2mm+0,063 mm.

Για τη διαδικασία πύρωσης με ταχεία ψύξη (Πίνακες 8 και 10) παρατηρείται ότι επαναλαμβάνεται η ίδια κατανομή του βάρους του δείγματος σε σχέση με τη προηγούμενη διαδικασία με μικρή αύξηση βάρους στο λεπτόκοκκο κλάσμα με ταυτόχρονη μείωση του βάρους στο ενδιάμεσο κοκκομετρικό κλάσμα. Για το κλάσμα +2 mm το P_2O_5 είναι 21% και το CaO είναι 32 %, ενώ το SiO_2 παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή στο συγκεκριμένο κλάσμα με 40%. Για το κλάσμα -2+0,063 mm το P_2O_5 είναι 24% και παρουσιάζει επίσης το μεγαλύτερο ποσοστό του CaO με 40%. Το κλάσμα -0,063 mm κατέχει το μικρότερο ποσοστό P_2O_5 με 9% και SiO_2 με 3% ενώ εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό του CaO με 64% σε σχέση με τα άλλα δυο κλάσματα. Τα Al_2O_3 και MgO ισοκατανέμονται στα κοκκομετρικά κλάσματα όπως και στη απλή πύρωση και ενυδάτωση. Βέβαια τα αποτελέσματα εμφανίζονται πιο ενθαρρυντικά για τα κρίσιμα μέταλλα της συγκεκριμένης διαδικασίας, καθώς υπάρχει σχετική αύξηση στις τιμές τους σε σχέση με την απλή πύρωση στο ίδιο κοκκομετρικό κλάσμα -2+0,063 mm. Στο κλάσμα -0,063mm είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αυξήθηκε το ποσοστό του βάρους του στην διαδικασία με ταχεία ψύξη έναντι της βραδείας ψύξης

3.3 Οπτικός διαχωρισμός

Κατά τη διαδικασία πύρωσης και ενυδάτωσης παρατηρήθηκε έντονος χρωματισμός των τεμαχιδίων του αρχικού υλικού, με τρία χρώματα να επικρατούν: γκρι, άσπρο, καφέ. Οι παρατηρήσεις που έγιναν στο χρωματισμό οδήγησαν στην απόφαση να πραγματοποιηθεί ένας οπτικός διαχωρισμός (χειροδιαλογή). Ο οπτικός διαχωρισμός έγινε με βάση τα τρία χρώματα που επικράτησαν. Το δείγμα που επιλέχθηκε ήταν από το κοκκομετρικό κλάσμα

+2 mm του αρχικού υλικού καθώς στο κλάσμα -2+0,5 mm ο οπτικός διαχωρισμός των κόκκων δε μπορούσε να πραγματοποιηθεί λόγω του μικρού τους μεγέθους.

Το πρώτο δείγμα που επιλέχθηκε, υπέστη πύρωση στους 950°C για 3 ώρες και αφέθηκε σε βραδεία ψύξη για να φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε η ενυδάτωση του στο νερό για 24 ώρες και έπειτα πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση στα 2 mm και ξήρανση. Το δεύτερο δείγμα ακολούθησε την ίδια διαδικασία πύρωσης και αφού απομακρύνθηκε από το κλίβανο εμβαπτίστηκε κατευθείαν στο νερό. Αναλυτικότερα αφού το δείγμα υπέστη ταχεία ψύξη αφέθηκε για ενυδάτωση στο νερό για 24 ώρες και έπειτα πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση στα 2 mm και ξήρανση. Έπειτα στο κλάσμα +2 mm πραγματοποιήθηκε ο οπτικός διαχωρισμός και για τα δύο δείγματα με βάση τα τρία χρώματα που αναφέρθηκαν με τη μέθοδο της χειροδιαλογής. Τέλος για το κλάσμα -2 mm που πέρασε από το κόσκινο, αλλά και για τρία προϊόντα του οπτικού διαχωρισμού, πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις με σκοπό την αξιολόγηση των δύο διαδικασιών.

Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις των προϊόντων του οπτικού διαχωρισμού.

Στο Διάγραμμα 7 που είναι για το προϊόν της χειροδιαλογής με γκρι χρωματισμό, εμφανίζεται κατά κύριο λόγο μόνο χαλαζίας (Q) και φθοροαπατίτης (F) με πανομοιότυπα γραφήματα και στις δυο διαδικασίες.

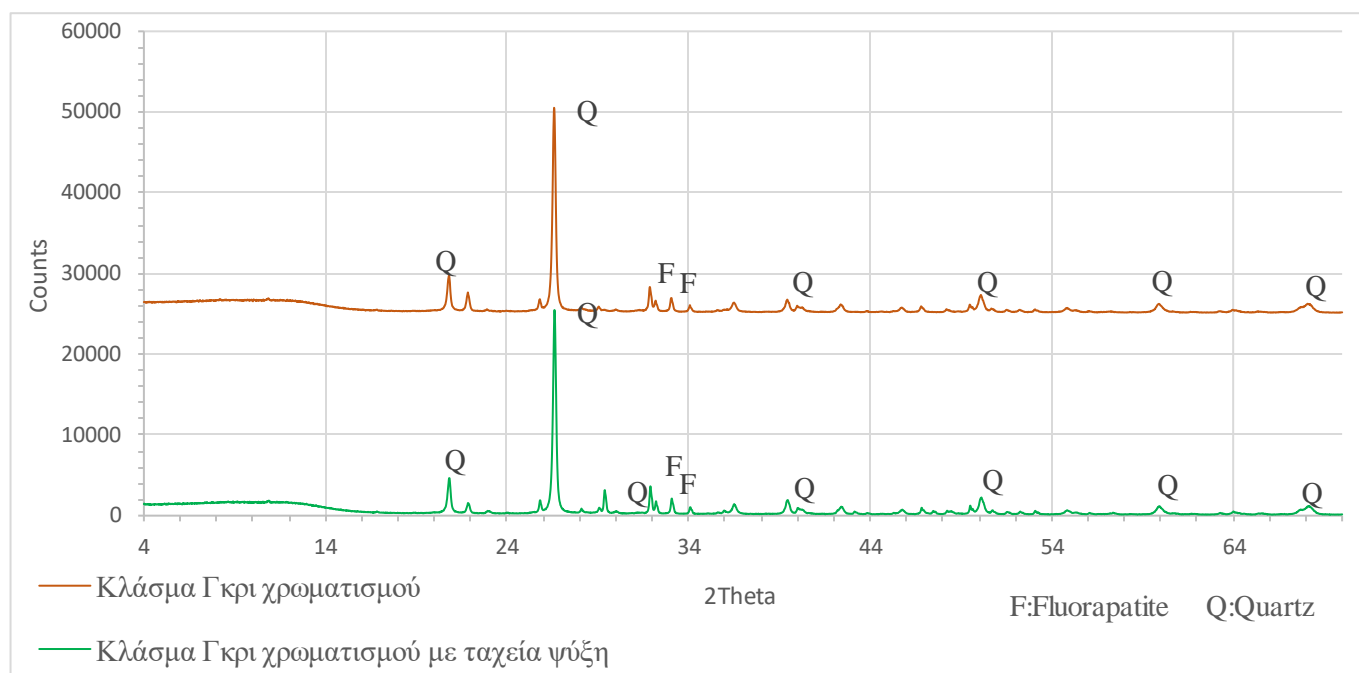
Στο Διάγραμμα 8 που αντιστοιχεί στο προϊόν της χειροδιαλογής με το άσπρο χρώμα, σχεδόν όλο το ποσοστό των δύο δειγμάτων είναι χαλαζίας (Q), ενώ για τον φθοροαπατίτη οι τιμές είναι παραπλήσιες με το κλάσμα του γκρι χρωματισμού.

Για το Διάγραμμα 9 που αντιστοιχεί στο προϊόν της χειροδιαλογής με το καφέ χρωματισμό, το μεγαλύτερο ποσοστό καταλαμβάνεται από το φθοροαπατίτη (F), ενώ εντοπίζεται και ένα μικρό ποσοστό χαλαζία που στη διαδικασία με ταχεία ψύξη είναι ελάχιστα μεγαλύτερο.

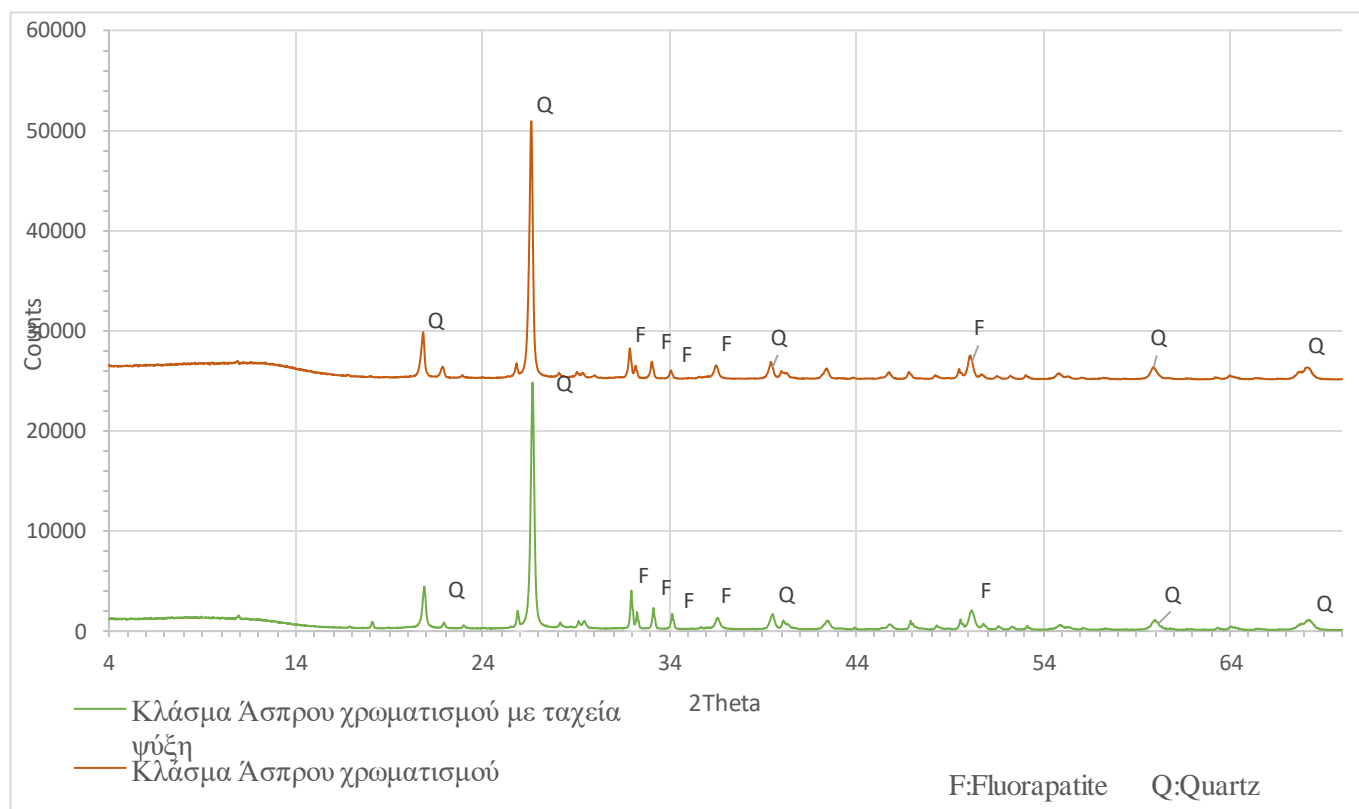
Τέλος στο Διάγραμμα 10 που αντιστοιχεί στο λεπτόκοκκο κλάσμα -2 mm των δύο διεργασιών εντοπίζεται φθοροαπατίτης (F) και πορτλαντίτης (P) που δημιουργήθηκε μετά την ενυδάτωση και μπορεί να συλλεχθεί ξεχωριστά από τον απατίτη. Παρατηρείται ακόμα ότι δεν έχει εξαλειφθεί όλη η ποσότητα του ασβεστίτη (C),

Σε όλα τα επιμέρους δείγματα πραγματοποιήθηκαν και οι αντίστοιχες χημικές αναλύσεις, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στους ακόλουθους Πίνακες 11 και 12

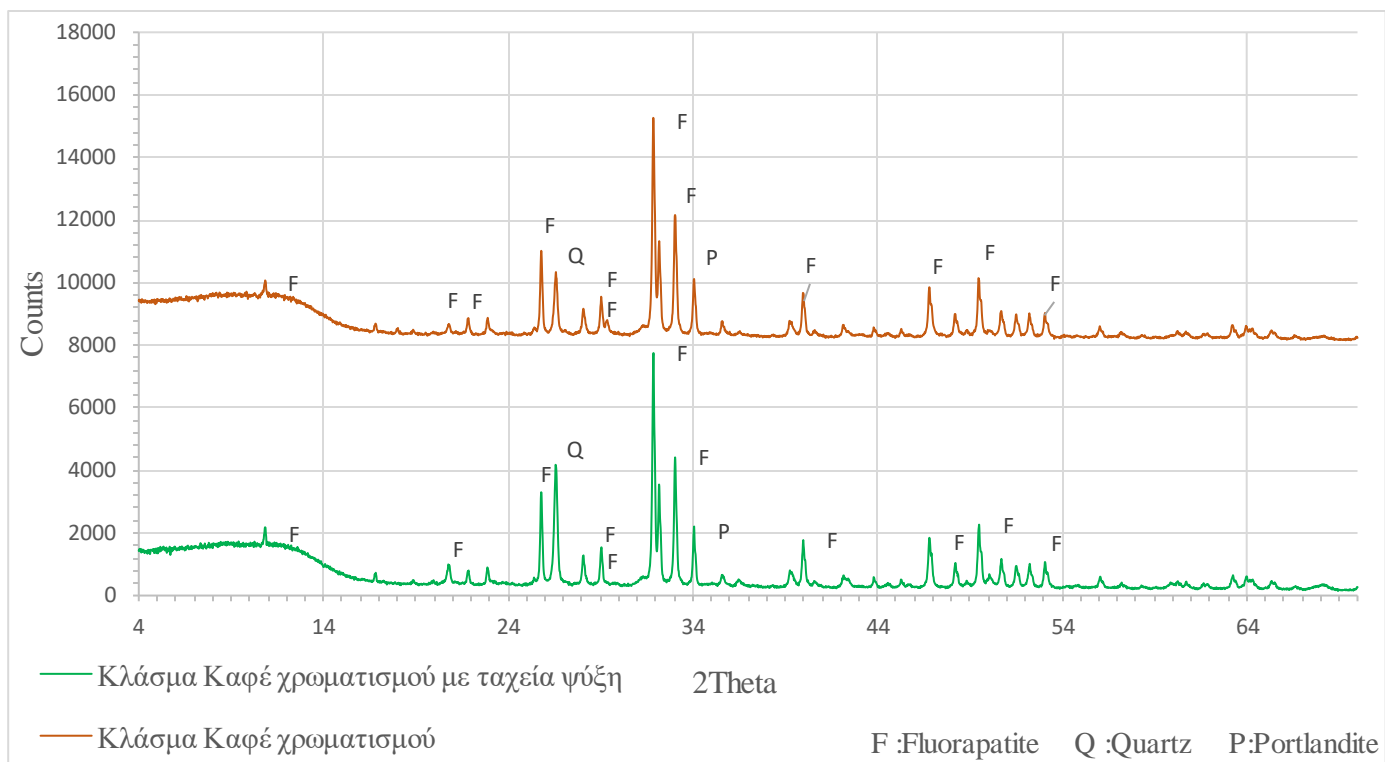
Ορυκτολογική ανάλυση



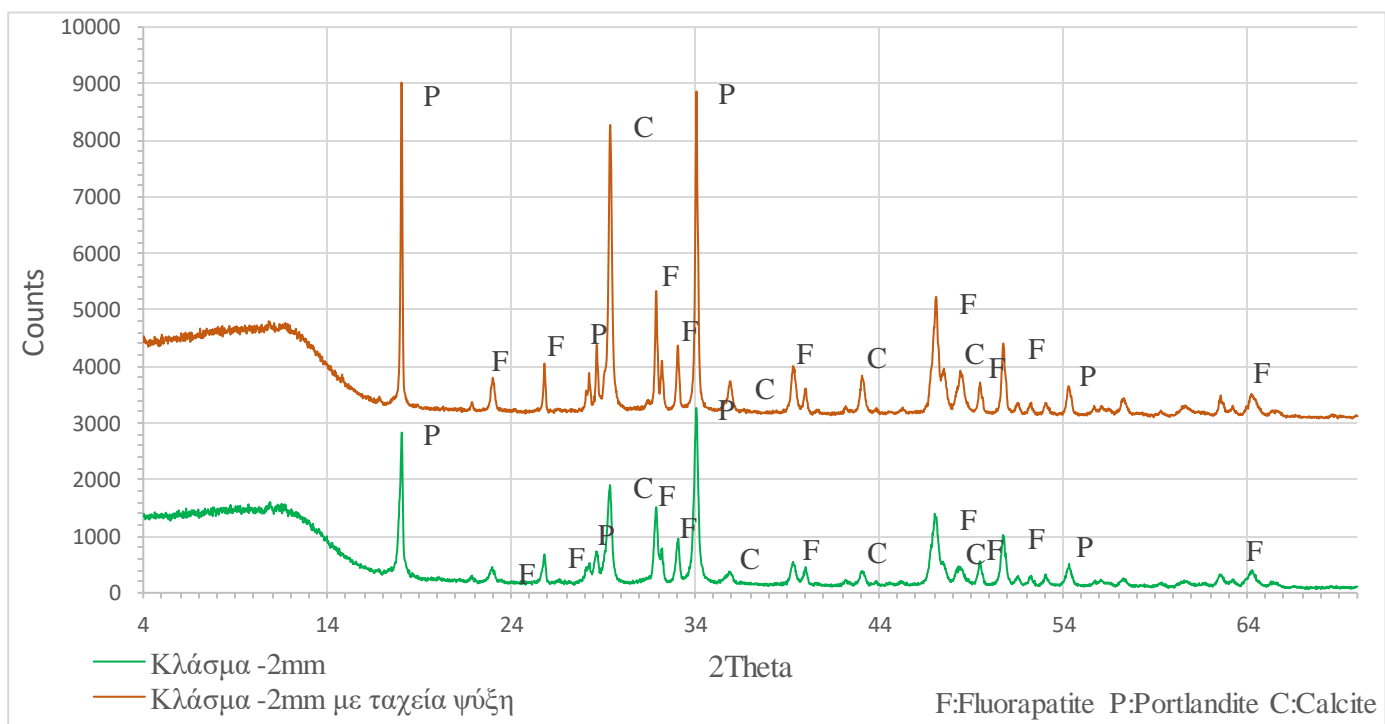
Διάγραμμα 7: Ορυκτολογική Ανάλυση τεμαχιδίων με Γκρι χρωματισμό



Διάγραμμα 8: Ορυκτολογική Ανάλυση τεμαχιδίων με άσπρο χρωματισμό



Διάγραμμα 9: Ορυκτολογική Ανάλυση τεμαχιδίων με καφέ χρωματισμό



Διάγραμμα 10: Ορυκτολογική Ανάλυση του κοκκομετρικού κλάσματος -2 mm

Χημική Ανάλυση

Πίνακας 11: Αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού κοκκομετρικού κλάσματος +2 mm με βραδεία ψύξη

| Χρωματισμοί | Βάρος (g) | Βάρος (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U(ppm) |
|-------------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|-----------|---------|----------|----------|--------|
| Γκρι | 15,1 | 5,25 | 12,59 | 17,22 | 67,52 | 1,129 | 0,567 | 191 | 607,9 | 16 | 51,5 | 2 | 16,7 |
| Καφέ | 123,7 | 42,94 | 28,24 | 49,9 | 12,98 | 3,957 | 2,619 | 1666 | 1769 | 77,4 | 54,8 | 35 | 43,2 |
| Άσπρα | 72,3 | 25,09 | 10,58 | 16,58 | 73,69 | 0,75 | 0,381 | 158 | 604 | 13,8 | 2,0 | 2,0 | 18,4 |
| -2 mm | 77 | 26,72 | 6,77 | 65,94 | 2,34 | 1,119 | 1,144 | 660 | 1257 | 38 | 63,9 | 2 | 25,6 |
| Σύνολο | 288,16 | 100 | 17,25 | 44,11 | 28,23 | 2,25 | 1,56 | 941,37 | 1278,92 | 47,69 | 43,81 | 16,17 | 30,88 |

Πίνακας 12: Αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού κοκκομετρικού κλάσματος +2 mm με ταχεία ψύξη

| Χρωματισμοί | Βάρος (g) | Βάρος (%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U(ppm) |
|-------------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|-----------|---------|----------|----------|--------|
| Γκρι | 20,81 | 8,37 | 10,94 | 19,73 | 65,27 | 0,939 | 0,464 | 203 | 915 | 15,1 | 39,1 | 2 | 17 |
| Καφέ | 79,69 | 32,06 | 28,41 | 45,49 | 19,7 | 4,511 | 2,534 | 1715 | 1639 | 84,3 | 71 | 2 | 43,1 |
| Άσπρα | 59,18 | 23,81 | 12,53 | 19,9 | 56,29 | 0,73 | 0,681 | 183 | 566,8 | 14,4 | 29 | 2 | 14,4 |
| -2 mm | 88,9 | 35,76 | 7,41 | 63,41 | 1,747 | 1,398 | 0,989 | 540 | 1204 | 33,1 | 46,4 | 2 | 24,0 |
| Σύνολο | 248,59 | 100 | 15,66 | 43,65 | 25,81 | 2,20 | 1,37 | 803,44 | 1167,53 | 43,55 | 49,53 | 2 | 27,25 |

Αρχικά παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο μέρος του πρώτου δείγματος με 42,9% αποκτά καφέ χρωματισμό ενώ η περιεκτικότητα P_2O_5 ανέρχεται σε 28,2%. Επίσης, στο συγκεκριμένο χρωματισμό το CaO είναι 49,9% το SiO_2 12,98% ενώ παρατηρείται αύξηση στο Al_2O_3 με 3,9% και στο MgO με 2,6%. Στο κλάσμα του γκρι χρωματισμού το P_2O_5 είναι 12,6% το CaO 17,2% και το SiO_2 67,5%. Στο κλάσμα του λευκού χρωματισμού η περιεκτικότητα του SiO_2 ανέρχεται σε 73,7% ενώ του CaO σε 16,6%. Τέλος το κοκκομετρικό κλάσμα -2 mm περιέχει 65,9% CaO , 2,3% SiO και 6.7 % P_2O_5 . Τα Al_2O_3 και MgO ισοκατανέμονται στο λευκό και γκρι χρωματισμό όπως επίσης και στο κοκκομετρικό κλάσμα -2mm.

Το κλάσμα του καφέ χρωματισμού συγκέντρωσε τις υψηλότερες τιμές των κρίσιμων μετάλλων με το TiO_2 είναι 1666 ppm, το SrO 1769 ppm και το U 43,2 ppm. Τα υπόλοιπα κλάσματα των χρωματισμών καθώς και το κλάσμα -2 mm παρουσίασαν χαμηλές περιεκτικότητες κρίσιμων μετάλλων.

Για το δεύτερο δείγμα που πραγματοποιήθηκε με ταχεία ψύξη, το βάρος του δείγματος κατανέμεται στο λεπτόκοκκο κλάσμα και στο καφέ χρωματισμό με 67,8%. Για το κλάσμα του καφέ χρωματισμού το P_2O_5 εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό με 28,4% σε σχέση με τους άλλους χρωματισμούς. Το CaO το φτάνει στο 45,5% ενώ το SiO_2 στο 19,7%. Για τα κλάσματα των άλλων δύο χρωματισμών το P_2O_5 κυμάνθηκε στο 9,1%, το CaO στο 19,8% και το SiO_2 στο 60,28%. Για τα Al_2O_3 και MgO η διαφορά υπάρχει στο κλάσμα του καφέ χρωματισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα κλάσματα με ποσοστά 4,5% και 2,5% αντίστοιχα, ενώ στα υπόλοιπα ισοκατανέμονται.

Στα κρίσιμα μέταλλα το ενδιαφέρον πάλι στρέφεται στο κλάσμα του καφέ χρωματισμού που εντοπίζονται οι υψηλότερες τιμές τους σε σχέση με τους υπόλοιπους χρωματισμούς. Ενδεικτικά το TiO_2 είναι 1715 ppm, το SrO 1639 ppm και το U 43,1 ppm. Είναι ξεκάθαρο ότι τα κρίσιμα μέταλλα συσχετίζονται άμεσα με τον φθοροαπατίτη.

Πίνακας 13: Ενδεικτικά αποτελέσματα οπτικού διαχωρισμού στο κλάσμα +2 mm

| Δείγματα | SrO (ppm) | Ba (ppm) | U (ppm) | La (ppm) | Y (ppm) | P_2O_5 (%) |
|---------------------|--------------|-------------|------------|-------------|------------|-----------------|
| Αρχικό υλικό | 1259,87 | 69,84 | 35,48 | 30,77 | 82,89 | 16,59 |
| Καφέ (Βραδεία ψύξη) | 1769 | 54,8 | 43,2 | 35 | 77,4 | 28,24 |
| Καφέ (Ταχεία ψύξη) | 1639 | 71 | 43,1 | 2 | 84,3 | 28,41 |

3.4 Δοκιμές Επίπλευσης

Στο τρίτο μέρος θα αναφερθούν οι δοκιμές επίπλευσης που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης, καθώς και οι απαραίτητες διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων.

Για να πραγματοποιηθεί μια δοκιμή επίπλευσης πρέπει το υλικό να έχει μέγεθος κόκκων κάτω από 0,3 mm άρα πρέπει να περάσει το υλικό από το στάδιο της λειοτρίβησης, ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων. Για αυτόν το λόγο αρχικά πραγματοποιήθηκε μια μελέτη, ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος χρόνος λειοτρίβησης του υλικού πριν οδηγηθεί για επίπλευση.

Για τη λειοτρίβηση συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο σφαιρόμυλος με τη παρουσία νερού αφού η διαδικασία της επίπλευσης που θα γίνει στη συνέχεια είναι μια υγρή διαδικασία.

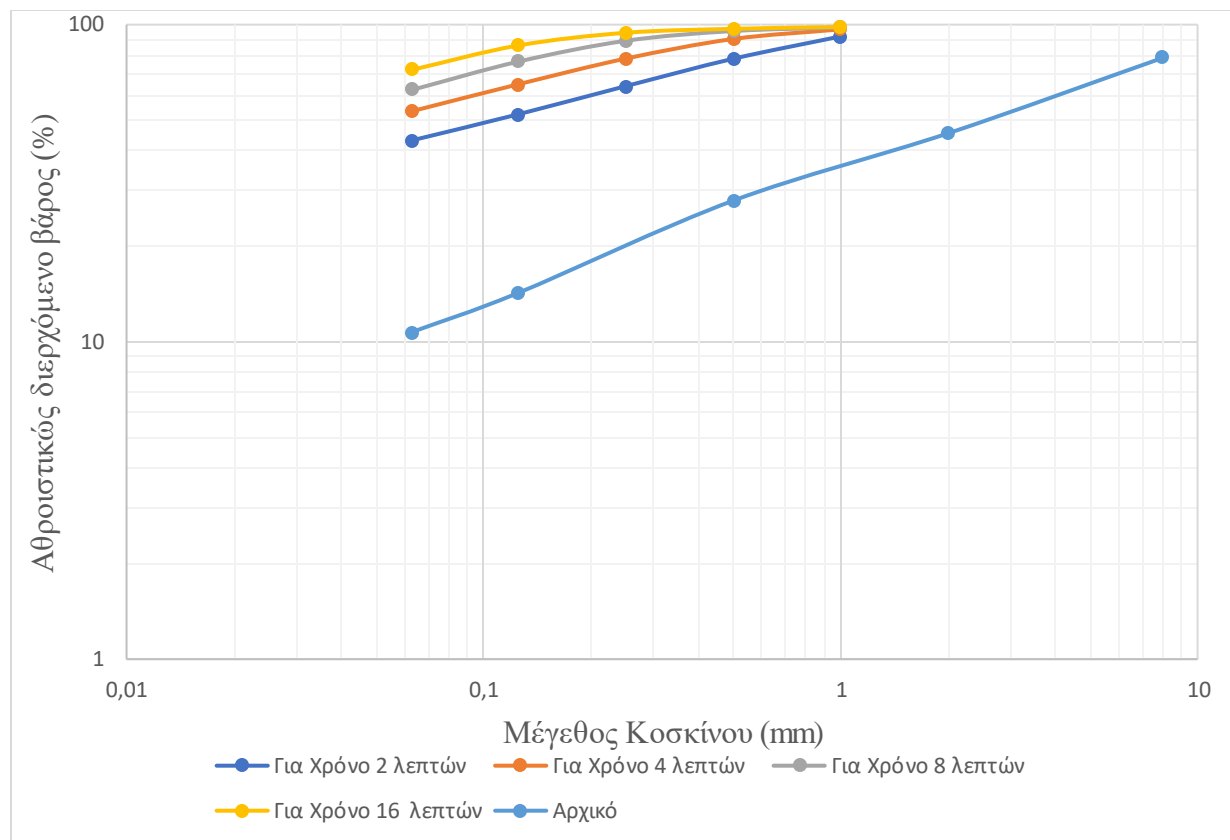
Στα προϊόντα της υγρής λειοτρίβησης πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση με σκοπό να γίνει κοκκομετρική διαβάθμιση του υλικού για κάθε δοκιμή και να συγκριθούν οι συγκεκριμένες δοκιμές με του αρχικού υλικού, ώστε να καθοριστεί ποιος χρόνος είναι ο ιδανικότερος για τη μέγιστη αποδοτικότητα στην επίπλευση. Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση για τον πολφό στο κόσκινο 63 μm και τα δυο προϊόντα (+63 μm και -63 μm) αφυδατώθηκαν με διήθηση και ξήρανση. Στη συνέχεια το ξηρό προϊόν +0.063 mm κοσκινίστηκε στα κόσκινα 1 mm, 0.5 mm, 0.25 mm, 0.125 mm, και 0.063 mm για την κοκκομετρική ανάλυση.

Οι χρόνοι που επιλέχθηκαν για τη υγρή λειοτρίβηση ήταν οι εξής: 2 min, 4 min, 8 min, 16 min. Οι σφαίρες που τοποθετήθηκαν μαζί με το υλικό στο μύλο είχαν διαφορετικές διαμέτρους με συνολικό βάρος τα 7,5 κιλά. Στον πίνακα 14 και στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κοκκομετρικές αναλύσεις των προϊόντων λειοτρίβησης για τους 4 διαφορετικούς χρόνους.

Πίνακας 14: Κοκκομετρική ανάλυση των προϊόντων λειοτρίβησης

| | 2 min | | | 4 min | | | 8 min | | | 16 min | | |
|-----------------------------|--------------|--------------|--|--------------|--------------|--|-----------|--------------|--|--------------|-----------|--|
| Μέγεθος κοσκινού (mm) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) | Βάρος (g) | Βάρος (%) | Αθροιστικώς διερχόμενο βάρος (%) |
| 1 | 27,00 | 8,20 | 91,80 | 11,40 | 3,35 | 96,65 | 7,10 | 2,13 | 97,87 | 4,80 | 1,64 | 98,36 |
| 0,5 | 45,30 | 13,76 | 78,04 | 22,30 | 6,56 | 90,09 | 8,00 | 2,40 | 95,47 | 4,00 | 1,37 | 96,99 |
| 0,25 | 46,30 | 14,06 | 63,97 | 40,60 | 11,94 | 78,14 | 21,80 | 6,54 | 88,92 | 8,00 | 2,74 | 94,25 |
| 0,125 | 38,90 | 11,82 | 52,16 | 45,20 | 13,30 | 64,84 | 41,60 | 12,49 | 76,44 | 24,20 | 8,29 | 85,96 |
| 0,063 | 29,60 | 8,99 | 43,17 | 39,10 | 11,50 | 53,34 | 47,20 | 14,17 | 62,27 | 40,70 | 13,94 | 72,02 |
| -0,063 | 142,10 | 43,17 | | 181,31 | 53,34 | | 207,45 | 62,27 | | 210,30 | 72,02 | |
| Σύνολο | 329,20 | 100 | | 339,91 | 100 | | 333,15 | 100 | | 292,00 | 100 | |

Από το πίνακα της κοκκομετρικής ανάλυσης προκύπτει το ακόλουθο Διάγραμμα 11:



Διάγραμμα 11 : Κοκκομετρική Ανάλυση για τις δοκιμές καταλληλότερου χρόνου λειοτρίβησης

Από το Διάγραμμα 11 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος λειοτρίβησης του υλικού διέρχονται όλο και περισσότεροι κόκκοι από το κόσκινο 0,3 mm. Για τα 2 και 4 min το ποσοστό των κόκκων είναι σχετικά χαμηλό, αλλά αυξάνεται για τα 8 και 16 λεπτά που είναι περίπου το ίδιο. Επιπλέον, για να αποφευχθεί η δημιουργία υπερλεπτόκοκκου υλικού τα 16 λεπτά δεν είναι τα ιδανικά. Για αυτόν το λόγο ο χρόνος λειοτρίβησης που επιλέχθηκε για το αρχικό υλικό ώστε να πραγματοποιηθεί η επίτευξη είναι τα 8 min, αφού το προϊόν της λειοτρίβησης αυτής έχει $d_{80} = 180 \mu m$

Περιγραφή διαδικασίας δοκιμών επίπλευσης

Στο δείγμα αποσαθωμένου φωσφορίτη πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμές επίπλευσης (Εικόνα 9) χρησιμοποιώντας τρία διαφορετικά αντιδραστήρια που αναφέρονται παρακάτω.

Αρχικά, από τις δοκιμές βέλτιστης λειοτρίβησης βρέθηκε ότι ο καταλληλότερος χρόνος για τη λειοτρίβηση του υλικού στο σφαιρόμυλο ήταν τα 8 min. Αφού ζυγίστηκαν 350g του αρχικού δείγματος και προστέθηκαν 350g νερού στο σφαιρόμυλο, ακολούθησε η υγρή λειοτρίβηση με χρόνο 8 λεπτά για τη κάθε δοκιμή επίπλευσης και η τοποθέτηση του κάθε πολφού στο κελί επίπλευσης. Έπειτα πραγματοποιήθηκε προσθήκη των αντίστοιχων αντιδραστηρίων στο κάθε πολφό και προσθήκη νερού ώστε να είναι δυνατή η υπερχειλίση των κόκκων του κάθε δείγματος. Μετά την ολοκλήρωση των επιπλεύσεων τα αντίστοιχα προϊόντα που λήφθηκαν, μετά τη διαδικασία της αφυδάτωσής τους, λειοτριβήθηκαν στο πλανητικό μύλο ώστε να πραγματοποιηθεί η χημική και ορυκτολογική ανάλυσή τους. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η κάθε δοκιμή, οι αναλύσεις τους και οι παρατηρήσεις σχετικά με τα αποτελέσματά τους.



Εικόνα 8: Δοκιμή επίπλευσης δείγματος φωσφορίτη

1^η Δοκιμή επίπλευσης - Ελαϊκό και θειϊκό οξύ.

Κατά την πρώτη δοκιμή επίπλευσης χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό οξύ ως συλλέκτης, κηροζίνη ως υποβοηθητικό ρόλο συλλέκτη, ενώ το pH του πολφού ρυθμίστηκε σταθερά σε τιμή 5 με προσθήκη θειϊκού οξέος. Μετά το πρώτο στάδιο και τη συλλογή του πρώτου επιπλεύσαντος προϊόντος η διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμη δύο φορές και συλλέχθηκαν δύο ακόμη επιπλεύσαντα προϊόντα και το τελικό παραμένον υλικό. Η χρήση του θειϊκού οξέος βοηθάει στη καταβύθιση των φωσφορικών ορυκτών και το ελαϊκό οξύ χρησιμοποιήθηκε ως συλλέκτης ασβεστικών ή φωσφορικών (Abdel-Khalek, 2000).

Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν από το IMCA έδειξαν ότι με το θειϊκό οξύ μπορεί να επιτευχθεί ολοκληρωτική καταβύθιση των φωσφορικών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στα φωσφορικά πετρώματα τα ανθρακικά ορυκτά μπορούν να διασπαστούν από οποιαδήποτε ισχυρό οξύ. Το μειονέκτημα σε αυτή τη διαδικασία είναι ότι τα ισχυρά οξέα διαλύουν και τον απατίτη κατά την έκπλυση των ανθρακικών. Επομένως με τη χρήση ισχυρού οξέος αναμένεται να υπάρξει απομάκρυνση και του απατίτη ενώ για αποφευχθεί αυτό το σενάριο μελετώνται πιο ασθενή οξέα. (Gu, 2007)

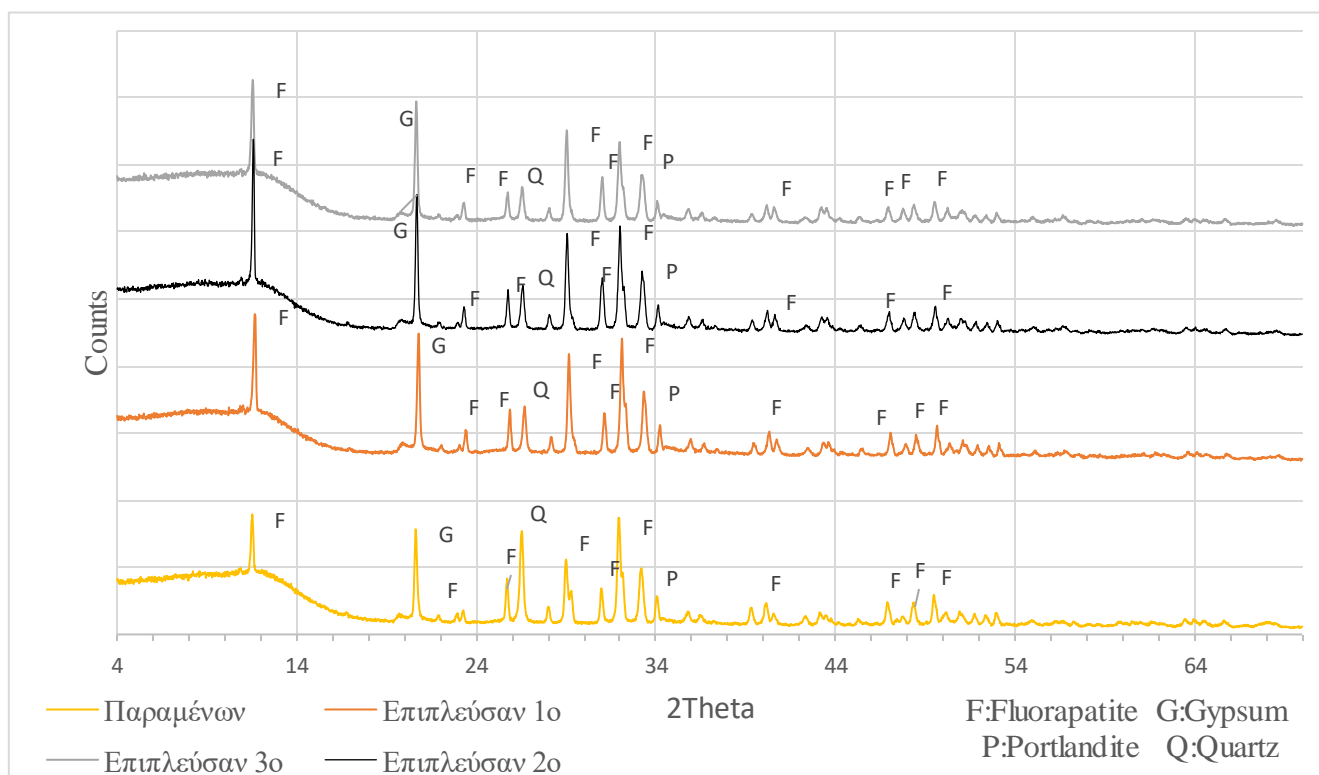
Οι συνθήκες καθώς και οι ποσότητες για τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται παρακάτω :

- Προσθήκη 1 kg/t ελαϊκού οξέος
- 0,4 kg/t κηροζίνης
- Θειϊκό οξύ μέχρι να φτάσει το pH=5
- Και μετά τη ολοκλήρωση του 1^{ου} σταδίου προσθήκη 1 kg/t ελαϊκού οξέος σε κάθε ένα από τα επόμενα στάδια.

Στα προϊόντα της δοκιμής επίπλευσης πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αντίστοιχα στο Διάγραμμα 12 και στους Πίνακες 15 και 16.

Με βάση το Διάγραμμα 12 ο φθοροαπατίτης εμφανίζεται σε όλα τα προϊόντα. Στο παραμένον εντοπίζεται η μεγαλύτερη παρουσία χαλαζία σε σχέση με τα επιπλεύσαντα. Παρατηρείται ότι η παρουσία του ασβεστίτη έχει εξαιρεθεί παρά το γεγονός ότι το αρχικό υλικό έχει αρκετά ασβεστούχα ορυκτά τα οποία όμως με την προσθήκη του θειϊκού οξέος δημιούργησαν τη γύψο. Επομένως για αυτό το λόγο υπάρχει παρουσία του γύψου στα προϊόντα της 1^{ης} επίπλευσης

Ορυκτολογική Ανάλυση



Διάγραμμα 12: Ορυκτολογική Ανάλυση προϊόντων 1ης δοκιμής Επίπλευσης

Στον πίνακα 15 παρατηρείται πως το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας με 92,90% κατανεμήθηκε στο παραμένον προϊόν για τη συγκεκριμένη επίπλευση ενώ και τα τρία επιπλεύσαντα προϊόντα αθροίζουν μόνο στο 7,1% του βάρους του αρχικού δείγματος. Επιπλέον όλα τα κύρια οξείδια φαίνεται ότι ισοκατανέμονται και στα τέσσερα προϊόντα. Επίσης η προσθήκη θειϊκού οξέος, που πραγματοποιήθηκε για να διασπάσει τον ασβεστίτη, δικαιολογεί την ελάχιστη μείωση στο συνολικό ποσοστό του P_2O_5 από 16,6% του αρχικού υλικού στο 13,5%, καθώς το θειϊκό οξύ έδρασε και στον φθοροαπατίτη.

Όσον αφορά τα κρίσιμα μέταλλα, οι τιμές τους ισοκατανέμονται και στα τέσσερα προϊόντα, αλλά εξαιρούνται το TiO_2 και το Ba καθώς φαίνεται από το Πίνακα 15 ότι κατανέμονται περισσότερο στα επιπλεύσαντα.

Πίνακας 15: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO (%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba(ppm) | La (ppm) | U (ppm) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|---------|------------------------|-----------|---------|---------|----------|---------|
| Επιπλ.1 | 15,3 | 3,89 | 12,71 | 34,08 | 18,3 | 8,272 | 2,329 | 2798 | 1128 | 83,9 | 72,7 | 27,9 | 34,5 |
| Επιπλ.2 | 4,2 | 1,07 | 12,12 | 34,58 | 17,38 | 7,739 | 2,343 | 2665 | 1107 | 80,6 | 80,4 | 24,9 | 32,6 |
| Επιπλ.3 | 8,4 | 2,14 | 11,13 | 33,97 | 16,21 | 7,23 | 2,396 | 2560 | 1045 | 74,7 | 44,1 | 10,4 | 29,7 |
| Παραμένον | 365 | 92,90 | 13,59 | 36,27 | 17,96 | 5,924 | 2,037 | 1942 | 1209 | 72,2 | 26,4 | 30,4 | 31,5 |
| Σύνολο | 392,9 | 100 | 13,49 | 36,12 | 17,93 | 6,06 | 2,06 | 1996,27 | 1201,25 | 72,80 | 29,16 | 29,82 | 31,59 |

Πίνακας 16: Κατανομή Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO (%) | TiO ₂ (%) | SrO (%) | Y (%) | Ba (%) | La (%) | U (%) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|---------|----------------------|---------|-------|--------|--------|-------|
| Επιπλ.1 | 15,3 | 3,89 | 3,67 | 3,67 | 3,97 | 5,31 | 4,40 | 5,46 | 3,66 | 4,49 | 9,71 | 3,64 | 4,25 |
| Επιπλ.2 | 4,2 | 1,07 | 0,96 | 1,02 | 1,04 | 1,36 | 1,22 | 1,43 | 0,99 | 1,18 | 2,95 | 0,89 | 1,10 |
| Επιπλ.3 | 8,4 | 2,14 | 1,76 | 2,01 | 1,93 | 2,55 | 2,49 | 2,74 | 1,86 | 2,19 | 3,23 | 0,75 | 2,01 |
| Παραμένον | 365 | 92,90 | 93,61 | 93,29 | 93,06 | 90,77 | 91,89 | 90,37 | 93,50 | 92,13 | 84,11 | 94,72 | 92,63 |
| Σύνολο | 392,9 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100,00 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

2^η Δοκιμή Επίπλευσης Ελαϊκό και φωσφορικό οξύ

Κατά την δεύτερη δοκιμή επίπλευσης χρησιμοποιήθηκε ελαϊκό οξύ ως συλλέκτης, κηροζίνη ως υποβοηθητικό ρόλο συλλέκτη, ενώ το pH του πολφού ρυθμίστηκε με προσθήκη φωσφορικού οξέος. Η διαδικασία ξεκίνησε εισάγοντας το ελαϊκό οξύ και τη κηροζίνη και ακολούθησε η προσθήκη του φωσφορικού οξέος ώστε να διατηρηθεί το pH στη τιμή 5.

Μετά το πρώτο στάδιο και τη συλλογή του πρώτου επιπλεύσαντος προϊόντος η διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμη δύο φορές και συλλέχθηκαν δύο ακόμη επιπλεύσαντα προϊόντα και το τελικό παραμένον υλικό.

Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

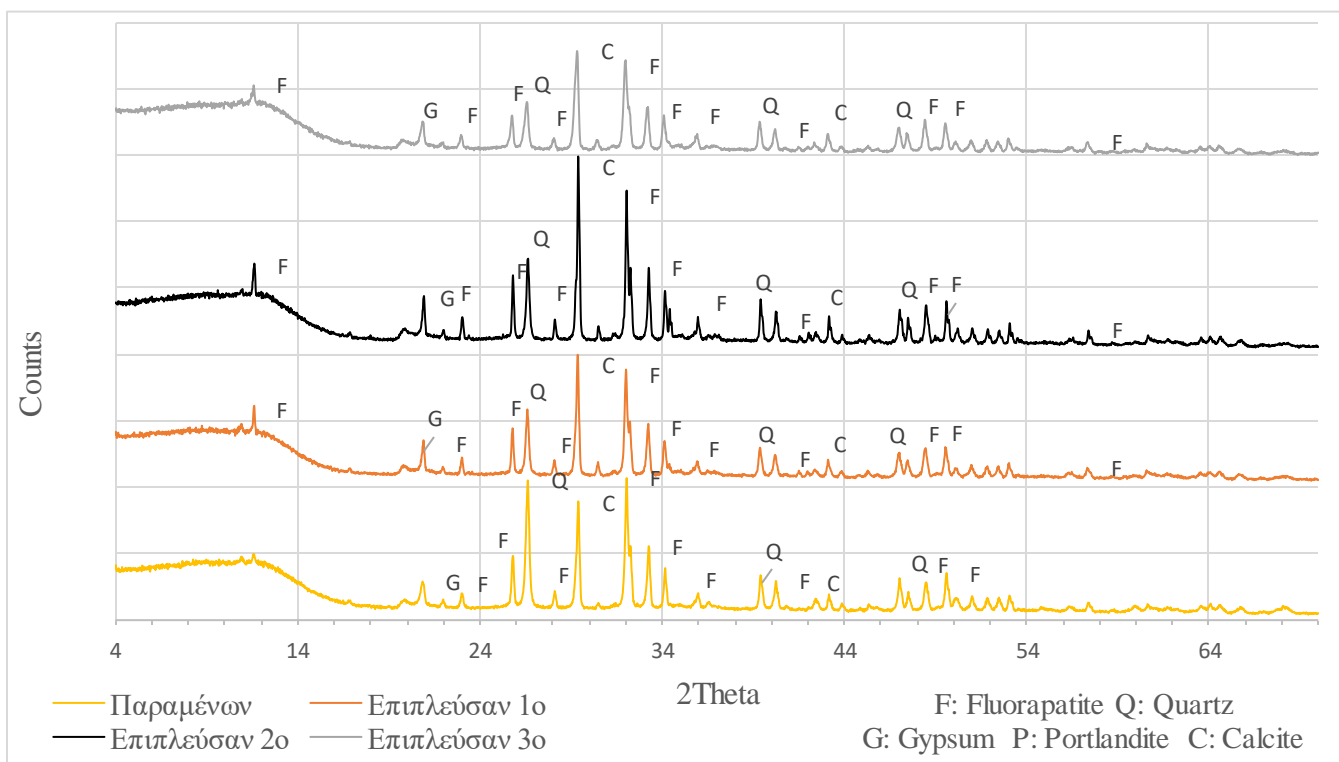
- Για κάθε στάδιο της επίπλευσης 1kg/t ελαϊκού οξέος
- 0,4kg/t κηροζίνης
- Φωσφορικό οξύ μέχρι το pH=5

Η χρήση της κηροζίνης αποσκοπεί στο διαχωρισμό του πυριτίου από το φωσφορικά. Αξίζει να σημειωθεί ιδιαίτερα ότι στο παρελθόν ερευνητές πραγματοποιήσαν επίπλευση χρησιμοποιώντας 6 kg/t φωσφορικού οξέος και 0,3 kg/t λιπαρού οξέος και κατάφεραν να ανακτήσουν 75% του P_2O_5 και να αποβάλουν το μεγαλύτερο μέρος των ανθρακικών ορυκτών (Gu, 2007).

Στα προϊόντα της δοκιμής επίπλευσης πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αντίστοιχα στο Διάγραμμα 13 και στους Πίνακες 17 και 18.

Ορυκτολογική ανάλυση

Με βάση το Διάγραμμα 13 στο παραμένον εμφανίζεται μεγάλη ποσότητα ασβεστίτη, φθοροαπατίτη αλλά και χαλαζία. Στα επιπλεύσαντα υπάρχει εμφάνιση του φθοροαπατίτη και ασβεστίτη, ενώ η παρουσία του χαλαζία μειώνεται. Η μεγάλη ποσότητα του φθοροαπατίτη οφείλεται και στη προσθήκη του φωσφορικού οξέος που πραγματοποιήθηκε για να κρατήσει το pH στο 5. Επίσης παρατηρείται παρουσία μικρής ποσότητας γύψου σε όλα τα προϊόντα της επίπλευσης.



Διάγραμμα 13: Ορυκτολογική Ανάλυση προϊόντων 2ης δοκιμής Επίπλευσης

Στον Πίνακα 18 παρατηρείται πως το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας με 80,8% κατανεμήθηκε στο παραμένον προϊόν για τη συγκεκριμένη επίπλευση, ενώ στο 1^ο επιπλεύσαν δείγμα κατανεμήθηκε περίπου το 13% του βάρους. Το P_2O_5 έχει ισοκατανεμηθεί σε όλα τα προϊόντα με ποσοστό περίπου στο 17%. Ακόμη το αυξημένο ποσοστό του P_2O_5 πιθανά οφείλεται στη προσθήκη του φωσφορικού οξέος. Το CaO και το SiO_2 ισοκατανέμονται στα προϊόντα της επίπλευσης, όπως επίσης και τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία.

Για τη 2^η επίπλευση τα κρίσιμα μέταλλα ακολούθησαν σχεδόν τη κατανομή που υπάρχει στα κύρια στοιχεία εκτός του TiO_2 , Ba και La. Για το TiO_2 και το Ba φαίνεται πως συγκεντρώνονται περισσότερο στα επιπλεύσαντα με τιμές πάνω από 2500 ppm και 80ppm αντίστοιχα, ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι το λανθάνιο παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο παραμένον προϊόν ίση με 64ppm.

Χημική Ανάλυση

Πίνακας 17: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό και φωσφορικό οξύ

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U (ppm) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|-----------|---------|----------|----------|---------|
| Επιπλ.1 | 45,8 | 12,98 | 17,16 | 38,80 | 19,33 | 7,924 | 1,859 | 2596 | 1234 | 83,2 | 82,2 | 26,9 | 32,9 |
| Επιπλ.2 | 15 | 4,25 | 17,41 | 38,55 | 18,77 | 7,779 | 2,146 | 2545 | 1215 | 81,9 | 80,2 | 2 | 31,7 |
| Επιπλ.3 | 6,8 | 1,93 | 16,99 | 38,57 | 18,82 | 7,772 | 2,176 | 2535 | 1204 | 81,8 | 54,5 | 2 | 33,1 |
| Παραμένον | 285,3 | 80,84 | 16,65 | 38,75 | 20,65 | 6,681 | 1,983 | 1921 | 1302 | 76,7 | 59 | 64,2 | 32,4 |
| Σύνολο | 352,9 | 100 | 16,76 | 38,74 | 20,36 | 6,91 | 1,98 | 2046,96 | 1287,59 | 77,86 | 62,83 | 55,52 | 32,45 |

Πίνακας 18: Κατανομή επίπλευσης με ελαϊκό και φωσφορικό οξύ

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (%) | SrO(%) | Y(%) | Ba(%) | La(%) | U(%) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|----------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Επιπλ.1 | 45,8 | 12,98 | 13,29 | 13,00 | 12,32 | 14,88 | 12,20 | 16,46 | 12,44 | 13,87 | 16,98 | 6,29 | 13,16 |
| Επιπλ.2 | 15 | 4,25 | 4,42 | 4,23 | 3,92 | 4,79 | 4,61 | 5,28 | 4,01 | 4,47 | 5,43 | 0,15 | 4,15 |
| Επιπλ.3 | 6,8 | 1,93 | 1,95 | 1,92 | 1,78 | 2,17 | 2,12 | 2,39 | 1,80 | 2,02 | 1,67 | 0,07 | 1,97 |
| Παραμένον | 285,3 | 80,84 | 80,34 | 80,86 | 81,98 | 78,17 | 81,07 | 75,87 | 81,75 | 79,64 | 75,92 | 93,49 | 80,72 |
| Σύνολο | 352,9 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

3^η Δοκιμή Επίπλευσης Ελαϊκού οξέος και πυριτικό νάτριο

Η τρίτη και τελευταία επίπλευση πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικά στάδια. Αναλυτικότερα για το πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκε το ελαϊκό οξύ, το ανθρακικό νάτριο και το πυριτικό νάτριο. Η προσθήκη του πυριτικού νατρίου είχε ως σκοπό να καταβυθίσει τα πυριτικά, ενώ η προσθήκη του ανθρακικού νατρίου είχε ως σκοπό να ρυθμίσει το pH σε βασικό περιβάλλον. Έπειτα, μετά την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου και τη συλλογή του 1^{ου} επιπλεύσαντος προϊόντος, προστέθηκε στον πολφό ποσότητα θειικού οξέος για την απομάκρυνση του ελαϊκού νατρίου από τις επιφάνειες των κόκκων και να γίνει το 2ο στάδιο της επίπλευσης με αμίνη που λειτουργεί ως κατιονικός συλλέκτης για την επίπλευση των πυριτικών (Abdel-Khalek, 2000). Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων και συλλεκτών παρουσιάζονται παρακάτω :

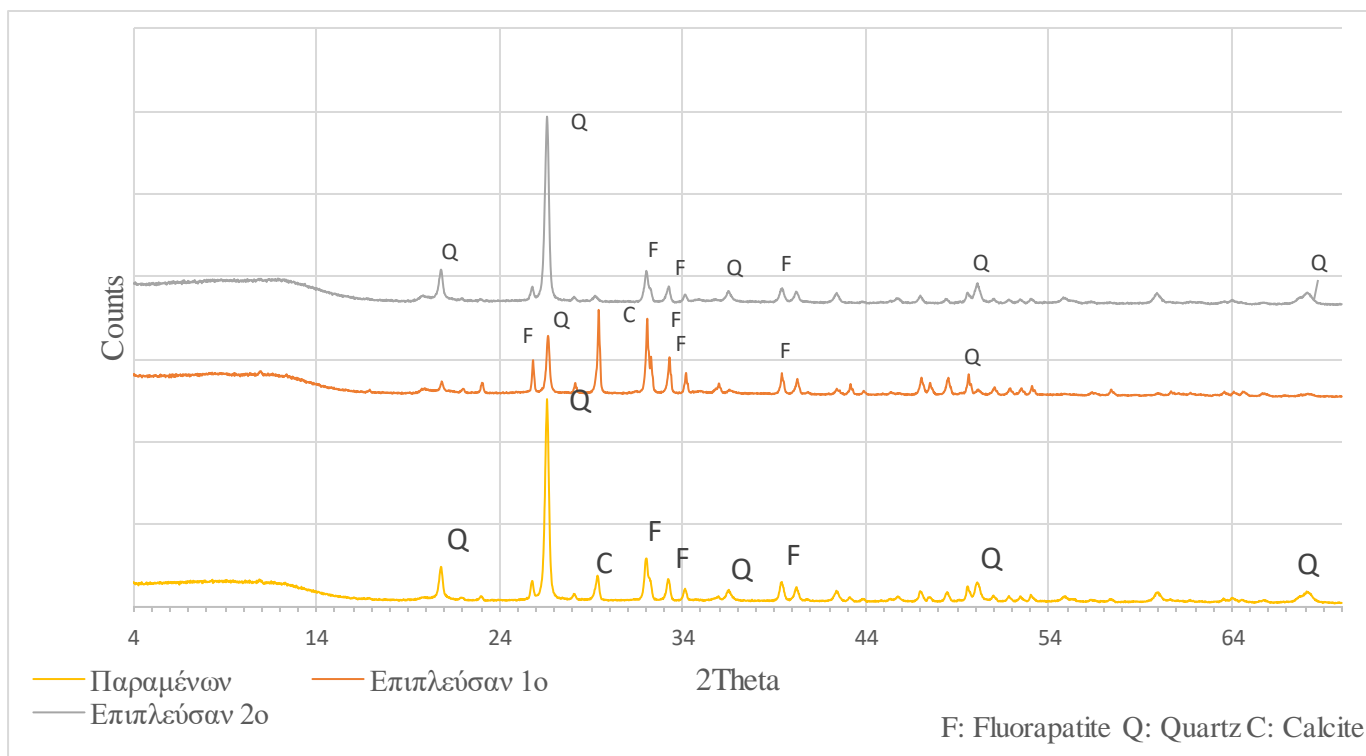
Πίνακας 19: Ποσότητες αντιδραστηρίων 3ης Δοκιμής Επίπλευσης

| 1 ^ο στάδιο | 2 ^ο στάδιο |
|---|------------------------|
| 2kg/t ελαϊκού οξέους | 5,32 ml θειικού οξέους |
| πυριτικό νάτριο 0,5 kg/t | 1 kg/t Αμίνης |
| Προσθήκη ποσότητας ανθρακικού νατρίου για το επιθυμητό pH=9,5 | 0,4 kg/t κηροζίνης |

Στο επιπλεύσαν και στο παραμένον προϊόν του δεύτερου σταδίου επίπλευσης καθώς και στο αντίστοιχο επιπλεύσαν προϊόν του πρώτου σταδίου πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογικές και χημικές αναλύσεις τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται αντίστοιχα στο Διάγραμμα 14 και στους Πίνακες 20 και 21.

Ορυκτολογική Ανάλυση

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 14 φαίνεται ότι με τη προσθήκη του πυριτικού νατρίου πραγματοποιήθηκε καταβύθιση των πυριτικών με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρή ποσότητα χαλαζία στο επιπλεύσαν 1, ενώ παρουσιάζει μεγάλη ποσότητα φθοροαπατίτη και ασβεστίτη. Στο 2^ο επιπλεύσαν υπάρχει κατά κύριο λόγο χαλαζίας και ακολουθεί ο φθοροαπατίτης. Στο τελικό παραμένον προϊόν υπάρχει ακόμη χαλαζίας με λίγο φθοροαπατίτη και ασβεστίτη



Διάγραμμα 14: Ορυκτολογική ανάλυση προϊόντων 3^{ης} δοκιμής επίπλευσης

Χημική Ανάλυση

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των προϊόντων της 3^{ης} επίπλευσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 21. Στην συγκεκριμένη δοκιμή επίπλευσης φαίνεται πως το μεγαλύτερο ποσοστό του υλικού κατανεμήθηκε στο 1^ο επιπλεύσαν προϊόν με κατανομή βάρους 77,3%, το οποίο έχει σχετικά υψηλή τιμή σε P_2O_5 (14,1%) και CaO (36,5%) αλλά το μικρότερο ποσοστό SiO_2 (20,7%) σε σχέση με τα άλλα προϊόντα της 3^{ης} επίπλευσης. Στο 2^ο επιπλεύσαν το SiO_2 εμφανίζεται με ποσοστό 50,09% ενώ το P_2O_5 και το CaO έχουν υποστεί μείωση με ποσοστό 9,8% και 15,3% αντίστοιχα. Στο τελικό παραμένον κατανέμεται το 19,7% του υλικού, το οποίο όμως συνεχίζει να έχει υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 ίση με 44,2%. Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία ισοκατανέμονται στα προϊόντα της 3^{ης} επίπλευσης.

Όσο αναφορά τα κρίσιμα μέταλλα φαίνεται πως συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στα δύο επιπλεύσαντα ενώ το παραμένον κατέχει τις μικρότερες περιεκτικότητες των κρίσιμων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα το μεγαλύτερο μέρος όλων των κρίσιμων μετάλλων είχε κατανεμηθεί στο επιπλεύσαν 1, με 1226 ppm SrO, 2234 ppm TiO_2 , και 79.20 ppm Y, που αντιστοιχεί για όλα σε κατανομή πάνω από το 80% στα αντίστοιχα μέταλλα. .

Πίνακας 20: Αποτελέσματα Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ και πυριτικό νάτριο

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO(%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO(%) | TiO ₂ (ppm) | SrO (ppm) | Y (ppm) | Ba (ppm) | La (ppm) | U (ppm) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|--------|----------------------|------------------------------------|--------|------------------------|-----------|---------|----------|----------|---------|
| Επιπλ.1 | 244,1 | 77,34 | 14,07 | 36,52 | 20,69 | 7,068 | 1,816 | 2234 | 1226 | 79,20 | 70,20 | 48,80 | 33,40 |
| Επιπλ.2 | 9,1 | 2,88 | 9,78 | 15,27 | 50,09 | 8,659 | 1,41 | 2283 | 601,2 | 60,20 | 68,60 | 2,00 | 26,40 |
| Παραμένων | 62,4 | 19,77 | 12,94 | 25,54 | 44,22 | 4,868 | 1,141 | 1199 | 903,3 | 51,60 | 42,30 | 2,00 | 26,00 |
| Σύνολο | 315,6 | 100 | 13,72 | 33,74 | 26,19 | 6,68 | 1,67 | 2030,77 | 1144,18 | 73,20 | 64,64 | 38,20 | 31,74 |

Πίνακας 21: Κατανομή Επίπλευσης με ελαϊκό οξύ και πυριτικό νάτριο

:

| Προϊόν | Βάρος(gr) | Βάρος(%) | P ₂ O ₅ (%) | CaO (%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | MgO (%) | TiO ₂ (%) | SrO (%) | Y (%) | Ba (%) | La (%) | U (%) |
|-----------|-----------|----------|-----------------------------------|---------|----------------------|------------------------------------|---------|----------------------|---------|-------|--------|--------|-------|
| Επιπλ.1 | 244,1 | 77,34 | 79,30 | 83,73 | 61,10 | 81,85 | 84,06 | 85,08 | 82,88 | 83,69 | 84,00 | 98,81 | 81,40 |
| Επιπλ.2 | 9,1 | 2,88 | 2,05 | 1,31 | 5,51 | 3,74 | 2,43 | 3,24 | 1,52 | 2,37 | 3,06 | 0,15 | 2,40 |
| Παραμένων | 62,4 | 19,77 | 18,64 | 14,97 | 33,38 | 14,41 | 13,50 | 11,67 | 15,61 | 13,94 | 12,94 | 1,04 | 16,20 |
| Σύνολο | 315,6 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Συμπεράσματα

Ο αποσαθρωμένος φωσφορίτης Ηπείρου που εξετάστηκε, εμφανίζεται πλούσιο σε πεντοξείδιο του φωσφόρου με 16,6% P_2O_5 και με υψηλή περιεκτικότητα τιτανίου ίση με 2246 ppm TiO_2 .

Από την κοκκομετρική ανάλυση του αρχικού υλικού προέκυψε ότι το χονδρόκοκκο κλάσμα +8mm περιέχει πολύ χαλαζία, ενώ στο υπόλοιπο υλικό -8mm εμφανίζεται κυρίως φθοροαπατίτης και ασβεστίτης. Το κοκκομετρικό κλάσμα -8+0,5mm έχει περίπου 50% κατανομή βάρους, εμφανίζει ιδιαίτερα αυξημένη τιμή P_2O_5 που ανέρχεται στο 21,2%, το οποίο αντιστοιχεί σε 65% κατανομή P_2O_5 στο σύνολο του υλικού.

Στο συγκεκριμένο κοκκομετρικό κλάσμα οι δοκιμές πύρωσης και ενυδάτωσης που δοκιμάστηκαν επέφεραν χρωματισμό των διαφόρων τεμαχιδίων με αποτέλεσμα να μπορεί να εφαρμοστεί ο οπτικός διαχωρισμός. Συγκεκριμένα οι κόκκοι με άσπρο και γκρι χρώμα είχαν μεγάλη περιεκτικότητα SiO_2 με 74% και 68% αντίστοιχα, ενώ αυτοί με τον καφέ χρωματισμό είχαν υψηλή ποσότητα σε P_2O_5 (28,2%) και CaO (50%). Όσο αναφορά τα κρίσιμα μέταλλα το ενδιαφέρον στρέφεται στο κλάσμα του καφέ χρωματισμού που εντοπίζονται οι υψηλότερες τιμές τους σε σχέση με τους υπόλοιπους χρωματισμούς.

Επιπρόσθετα παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της ευθρυπτότητας του υλικού με την θερμική επεξεργασία και ταχεία ψύξη σε σχέση με την αντίστοιχη βραδεία ψύξη. Αυτό συμπεραίνεται από την αύξηση που παρατηρήθηκε στο ποσοστό του λεπτόκοκκου υλικού -0,2 mm από 27% σε 36%.

Τέλος, κατά τις δοκιμές επίπλευσης παρατηρήθηκε ότι βέλτιστος χρόνος για την υγρή λειοτρίβηση των δειγμάτων ήταν τα 8 min με $d_{80}=180\mu m$. Οι δύο πρώτες δοκιμές επίπλευσης με ελαϊκό οξύ σε όξινο περιβάλλον, δεν έδωσαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα.

Η πρώτη δοκιμή επίπλευσης με χρήση του θειικού οξέος δεν φάνηκε να μπορεί να εφαρμοστεί αφού σε τρία στάδια επίπλευσης επιτεύχθηκε να επιπλεύσει μόνο το 8% του υλικού με παρεμφερείς χημικές αναλύσεις όλων των προϊόντων της επίπλευσης. Τα κρίσιμα μέταλλα για τη 1^η επίπλευση ισοκατανεμήθηκαν στα προϊόντα της επίπλευσης με τη μόνο εξαίρεση να είναι το TiO_2 και το Ba που κατανέμονται περισσότερο στα τρία επιπλεύσαντα.

Από την άλλη μεριά και στη δεύτερη δοκιμή επίπλευσης με χρήση φωσφορικού οξέος, παρατηρήθηκαν παρεμφερείς χημικές αναλύσεις όλων των προϊόντων της επίπλευσης παρά το γεγονός ότι επέπλευσε σε τρία στάδια περίπου το 20% του υλικού. Τα κρίσιμα μέταλλα επίσης ακολούθησαν σχεδόν τη κατανομή που υπάρχει στα κύρια στοιχεία εκτός του TiO_2 , Ba και La. Στα επιπλεύσαντα προϊόντα έχει υψηλότερες τιμές το TiO_2 (2535-2596 ppm) και το Ba (>80ppm) ενώ αξίζει το La παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο παραμένον 64.2ppm .

Για την τρίτη δοκιμή επίπλευσης είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι το ελαϊκό οξύ πέτυχε όταν το δείγμα βρισκόταν σε βασικό περιβάλλον. Συγκεκριμένα με την δοκιμή αυτή επιτεύχθηκε με την καταβύθιση των πυριτικών κατά το πρώτο στάδιο η λήψη ενός προϊόντος με 14% P_2O_5 που αντιστοιχεί σε 80% κατανομή P_2O_5 , ταυτόχρονα με χαμηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 . Αναλυτικότερα για τη τρίτη δοκιμή επίπλευσης φαίνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του υλικού κατανεμήθηκε στο 1ο επιπλεύσαν προϊόν με κατανομή βάρους 77,34%, ενώ στο τελικό παραμένον κατανέμεται το 19,7% του υλικού. Επιπλέον, στο 1ο επιπλεύσαν το P_2O_5 και το CaO εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά με 14,1% και 36,5% αντίστοιχα ενώ το SiO_2 έχει το μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τα άλλα προϊόντα της 3ης επίπλευσης (20,7%). Στο 2ο επιπλεύσαν το SiO_2 εμφανίζεται με ποσοστό 50,1% ενώ το P_2O_5 και το CaO έχουν υποστεί μείωση με ποσοστό 9,8% και 15,3% αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία ισοκατανέμονται στα προϊόντα της 3ης επίπλευσης. Όσο αναφορά τα κρίσιμα μέταλλα φαίνεται ότι συγκεντρώνονται κατά κύριο λόγο στα δύο επιπλεύσαντα ενώ το παραμένον κατέχει τις μικρότερες τιμές των κρίσιμων μετάλλων. Πιο συγκεκριμένα το μεγαλύτερο μέρος όλων των κρίσιμων μετάλλων είχε κατανεμηθεί στο επιπλεύσαν 1.

Βιβλιογραφία

Διεθνής Βιβλιογραφία

Ahmed A., Abdel-Khalek, Liquid-liquid extraction of uranium from Egyptian phosphoric acid using a synergistic D2EHPA-DBBP mixture. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2011, 288, 1-7

Cordell, D.; White, S. Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security. *Sustainability* 2011, 3, 2027-2049.

Chen M., Graedel T. E., The potential of mining trace elements from phosphate rock, *Journal of Cleaner Production* 2015, 91, 337-346.

Mehmood S., Orhan I., Ahsan Z., Aslan S., Gulfraz M., Fatty acid composition of seed oil of differ Sorghum bicolor varieties, *Food chemistry* 2008, 109, 4, 855-859.

Skounakis S., Contribution to the study of the genesis conditions of the phosphate deposits of western Greece, 1979, 143.

Beltram D., Cote G., Mokhtar H., Courtaud B., Moyer B., and Chagnes A., Recovery of Uranium from Wet Phosphoric Acid by Solvent Extraction Processes. *Chem. Rev.* 2014, 114, 24, 12002–12023.

European Commission. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023—Final Report, DG GROW; European Commission: Bruxelles, Belgium, 2023

Dhana Raju R., Critical minerals: their nature, occurrence, recovery and uses, *Current Science* 2020, 119, 919-925.

Duc Huy Dang D.H., Filella M., Omanović D. Technology-Critical Elements: An Emerging and Vital Resource that Requires more In-depth Investigation, *Archives of Environmental, Contamination and Toxicology* 2021, 81, 517–520.

Guo, F., Li J. Separation strategies for Jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous gangues, *International Journal of Mineral Processing* 2010, 97, 74–78.

Boujlél H., Daldoul G., Tlil H., Souissi R., Chebbi N., Fattah N. and Souissi F., The Beneficiation Processes of Low-Grade Sedimentary Phosphates of Tozeur-Nefta Deposit (Gafsa-Metlaoui Basin: South of Tunisia) *Minerals* 2019, 9(1), 2.

Abdel-Khalek N.A, Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues *Minerals Engineering* 2000, 13, 7, 789-793.

Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H., Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geoscience* 2011, 4, 535-539.

Long K.R., Van Gosen B.S., Foley N.K., Cordier D., The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States: a Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective, *Scientific Investigations Report* 2010, 5220.

Diwa R., Ramirez J., Haneklaus N. H., Uranium supply potential from imported phosphate rocks for the Philippine nuclear power program, *The Extractive Industries and Society* 2023, 15, 101303.

Shariati S, Ramadi A, Salsani A., Beneficiation of Low-Grade Phosphate Deposits by a Combination of Calcination and Shaking Tables: Southwest Iran, *Minerals* 2015, 5, 367-379.

Wu S., Wanga L., Zhaoa L., Zhang P., El-Shallc H., Moudgilc B., Huang X., Zhang L., Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review, *Chemical Engineering Journal* 2018, 335, 774-800.

Stamatakis M.G. Phosphate deposits of Neogene age in Greece. Mineralogy, geochemistry and genetic implications, *Geochemistry* 2004, 8, 329-357.

Zhang P., Liang H., DePaoli D., Recovery of Rare Earths and P from Pre-concentrated Phosphate Flotation Tails by Sulfuric Acid Leaching, *ECI Symposium Series* 2018.

Gu Z., Dolomite flotation of high magnesium phosphate ores using fatty acid soap collectors, *Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports* 2007, 4303.

Li D., Yin W., Liu Q., Cao S., Sun Q., Zhao, C., Yao J., 2017. Interactions between fine and coarse hematite particles in aqueous suspension and their implications for flotation, *Mineral Engineering* 2017, 114, 74-81.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Οικονόμου Ε. Συμβολή στην αξιοποίηση φωσφορούχων ασβεστόλιθων: Μελέτη επί των φωσφορούχων πετρωμάτων Ηπείρου, Διδακτορική διατριβή, 1984.

Καλλίθρακας-Κόντος Ν., Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ, Εργαστήριο αναλυτικής και περιβαλλοντικής Χημείας, 2014.

Στυλιανός Μαυριγιαννάκης, Μελέτη αντοχής τεχνητής πέτρας σε κλιματική καταπόνηση, Μεταπτυχιακή Διατριβή, 2004.

Σταμπολιάδης Η., Μηχανική των τεμαχιδίων, Σύγγραμμα 2008

Μπέλλης Γ., Διερεύνηση εμπλουτισιμότητας μεταλλεύματος φωσφορίτη Δυτικής Ελλάδας, Διπλωματική, 2013.

Τσουβάλας Δ., Ποσοτική Ανάλυση Μπεντονιτών από Ελλάδα και ΗΠΑ με τη μέθοδο Rietveld, Διπλωματική, 2019.