ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

«Συγκριτική Αξιολόγηση Μεταλλουργικών Συστημάτων Εξαγωγής Αργιλίου από Καολίνη»

Διπλωματική Εργασία

Φοιτήτρια: Κωνσταντίνα Κυριακόγκωνα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Αθήνα

Οκτώβριος 2017

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

«Συγκριτική Αξιολόγηση Μεταλλουργικών Συστημάτων Εξαγωγής Αργιλίου από Καολίνη»

Διπλωματική Εργασία

Φοιτήτρια: Κωνσταντίνα Κυριακόγκωνα

Επιβλέπων: Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή ……../……../ 2017

Πάνιας Δημήτριος , Καθηγητής …… (Υπογραφή)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής …….…….. (Υπογραφή)

Ταξιάρχου Μαρία, Επίκ. Καθηγήτρια ……..……... (Υπογραφή)

Αθήνα

Οκτώβριος 2017

Πίνακας Περιεχομένων

Πίνακας Περιεχομένων 1

Ευχαριστίες 3

Περίληψη 5

Abstract 7

Εισαγωγή 9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 13

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 13

1.1 Παραγωγή αλουμινίου 14

1.1.1 Συμβατική Μέθοδος - Μέθοδοι Bayer και Hall – Heroult 14

1.1.2 Ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων μεθόδων 19

1.2 Καολίνης 22

1.2.1 Γενικά 22

1.2.2 Εφαρμογές του Καολίνη ως Βιομηχανικό Υλικό 28

1.2.3 Τάσεις της Βιομηχανίας - Οικονομικά Στοιχεία 29

1.2.4 Κοιτάσματα καολίνη της Ελλάδας 32

1.3. Διερεύνηση του Καολίνη ως Πρώτη Ύλη για την Παραγωγή Αλουμινίου 33

1.3.2 Ερευνητικές Προσπάθειες για Εφαρμογή του Καολίνη ως Πρώτη Ύλη στην Παραγωγή Αλουμινίου 35

1.4 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας 39

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 41

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 41

2.1 Αφυδροξυλίωση του Καολίνη – Μετακαολίνης 42

2.1.1. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του καολίνη 42

2.1.2. Πειραματική διαδικασία 47

2.1.3. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων - Συζήτηση 49

2.2 Εξαγωγή αλουμινίου από τον μετακαολίνη 56

2.2.1. Εκχύλιση Al σε υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων 56

2.2.1.1.Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη και διαδικασία 56

2.2.1.2. Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση 60

2.2.2. Εκχύλιση Al με το ιοντικό υγρό HbetTFSI 69

2.2.2.1.Χημικά αντιδραστήρια - πειραματική διάταξη και διαδικασία 69

2.2.2.2. Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση 73
2.2.3. Εξαγωγή Al από τον καολίνη, μέσω του σχηματισμού υδατοδιαλυτών φάσεων του αλουμινίου 74
2.2.3.1.Χημικά αντιδραστήρια - πειραματική διάταξη και διαδικασία 74
2.2.3.2. Αποτελέσματα και συζήτηση των αποτελεσμάτων 77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 85
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 85
Βιβλιογραφία 91
Παράρτημα 95

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Συγκριτική Αξιολόγηση Μεταλλουργικών Συστημάτων Εξαγωγής Αργιλίου από Καολίνη», εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Η ερευνητική μελέτη που διεξήχθη στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας, διήρκησε από τον Ιούλιο του 2016 έως τον Απρίλιο του 2017, υπό την επίβλεψη του κ. Δημητρίου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π.

Με την ολοκλήρωση της, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους.

Αρχικά, τον καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια, ο οποίος στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων, αναφέρθηκε με ιδιαίτερο ζήλο στο θέμα που εν τέλει αποτέλεσε την Διπλωματική μου Εργασία, εμπνέοντας με να ασχοληθώ στο τελευταίο βήμα της φοίτησης μου με κάτι τόσο πρωτοπόρο και ενδιαφέρον. Επιπλέον, τον ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση αυτού, την καθοδήγηση αλλά και τις συμβουλές του κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων αλλά και στην μελέτη των αποτελεσμάτων.

Ακόμη, είμαι απεριόριστα ευγνώμων στην διδάκτορα κα Ιωάννα Γιαννοπούλου για την αρωγή της σε όλα τα στάδια της Διπλωματικής Εργασίας. Υπήρξε δίπλα μου καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων ως σύμβουλος και καθοδηγητής. Την ευχαριστώ για την υποστήριξη της, καθώς και για το ότι μέσω των εύστοχων οδηγιών της και του τρόπου με τον οποίο μου δίδαξε την διεξαγωγή πολυάριθμων πειραματικών διαδικασιών, με βοήθησε να κατανοήσω την λειτουργία ενός ερευνητικού εργαστηρίου και να ενταχθώ ομαλά σε αυτό.

Επιπρόσθετα, ευχαριστώ τους εργαζόμενους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για τη βοήθεια τους σε διάφορα στάδια της Διπλωματικής Εργασίας μου, στην ανάλυση των δειγμάτων, αλλά και για τον ιδιαίτερα εγκάρδιο τρόπο με τον

οποίο με καλωσόρισαν στον χώρο εργασίας τους. Ιδιαιτέρως, θέλω να ευχαριστήσω τον διδάκτορα κ. Κωνστανίνο Σακκά, για την συμβολή του στα πρώτα στάδια της Διπλωματικής μου Εργασίας.

Επίσης, τους υποψήφιους διδάκτορες Παναγιώτη Δάβρη και Chiara Bonomi, καθώς με βοήθησαν σημαντικά κατά την εκπόνηση μέρους των πειραμάτων με τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους. Επιπλέον, τον διδάκτορα κ. Απόστολο Κούρτη για την βοήθεια του κατά την διάρκεια των πειραμάτων που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, την αδερφή μου Ζωή, τον Έντσο, τον Λευτέρη καθώς και τους φίλους μου, ιδίως την Γεωργία για την υποστήριξη και την κατανόηση τους σε όλη την διάρκεια της φοίτησης μου αλλά και κατά την διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής Εργασίας μου. Δίχως αυτούς στο πλάι μου, τίποτα δεν θα ήταν ίδιο.

Περίληψη

Η παγκόσμια αύξηση της ζήτησης αλουμινίου, σε συνδυασμό με την εξάρτηση της από λίγες χώρες παγκοσμίως που κατέχουν βωξιτικά κοιτάσματα, αλλά και με το συνεχώς αυξανόμενο κόστος εξόρυξης των κοιτασμάτων αυτών που βρίσκονται πλέον σε όλο και μεγαλύτερο βάθος, έχει οδηγήσει στην αύξηση του ενδιαφέροντος για την ανάπτυξη εναλλακτικών τεχνολογιών παραγωγής αλουμινίου από μεταλλεύματα χαμηλής ποιότητας ή/και μη βωξιτικές πρώτες ύλες.

Προς αυτή την κατεύθυνση, σε πολλές χώρες έχουν διεξαχθεί εντατικές προσπάθειες έρευνας με στόχο την παραγωγή αλουμίνας από ποικίλες, μη βωξιτικές πρώτες ύλες, με κυριότερη εξ αυτών τα κοιτάσματα αργίλων. Η πιο ενδιαφέρουσα εναλλακτική είναι ο καολίνης, ο οποίος σε πρωτύτερες έρευνες που έχουν διεξαχθεί επέφερε ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Βάσει αυτών, ο καολίνης αποτέλεσε την πρώτη ύλη στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

Μέρος της έρευνας αποτέλεσε η μελέτη πύρωσης του στερεού καολίνη, με στόχο τον μετασχηματισμό του σε μία άμορφη φάση, τον μετακαολίνη, από τον οποίο η διάλυση αλουμίνας είναι ευκολότερη. Αυτή έλαβε χώρα καθώς, από πρωτύτερες έρευνες, έχει αποδειχθεί ότι τόσο η θερμοκρασία, όσο και ο χρόνος πύρωσης του καολίνη, επιδρούν σημαντικά στην αντιδραστικότητα, την δομή και την ορυκτολογική φύση του μετακαολίνη. Η μελέτη αυτή, έγινε με χαρακτηρισμό των δύο στερεών όσον αφορά τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες.

Με το πέρας του χαρακτηρισμού, ακολούθησαν πειράματα εκχύλισης του στερεού μετακολίνη με χρήση διαφόρων εκχυλιστικών μέσων, υπό ίδιες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, μηχανική ανάδευση, χρόνο παραμονής, λόγος στερεού-υγρού, όγκος και συγκέντρωση υγρού), προκειμένου να μελετηθεί η αποδοτικότητα τους. Επιπλέον, κατασκευάστηκαν μείγματα καολίνη με επιλεγμένα ανόργανα άλατα ή οξέα, στοχεύοντας στο σχηματισμό ευδιάλυτων αλάτων του αλουμινίου, τα οποία εν συνεχεία αποτέλεσαν το

στερεό σε πειράματα εκχύλισης τα οποία πραγματοποιήθηκαν μόνο παρουσία νερού.

Τα πειράματα αυτά είχαν διάρκεια 24 ωρών και καθώς ήταν κινητικά, πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα διαλύματα που ελήφθησαν, αναλύθηκαν με την μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης, ενώ τα στερεά δείγματα από τις 24ωρες δειγματοληψίες, μελετήθηκαν με την μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier και με την περίθλαση ακτίνων Χ.

Οι αναλύσεις αυτές προσέφεραν χρήσιμα συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα, τόσο της εν δοκιμή μεθόδου, όσο και της πρώτης ύλης.

Abstract

The global increase of aluminium demand, in combination with its dependence on a few countries worldwide that have bauxite deposits, and the ongoing rising costs of extracting them - due to the fact that they are now more and more in depth - raises the interest of developing alternative technologies to produce aluminium from low-grade ores.

Towards this direction, intensive research efforts have been carried out in many countries on the production of alumina from various non – bauxitic sources, of which the clay deposits are the main choice. The most interesting alternative is kaolin, which in previous researches has given encouraging results. Based on these, kaolin was the raw material in this Diploma Thesis

Part of this research was the study of the calcination of solid kaolin, aiming at the transformation of it into an amorphous phase, metakaolin, from which the dissolution of alumina is easier. This has taken place as, from earlier investigations, it has been proven that both the temperature and the time of calcination of kaolin have a significant effect on the reactivity, structure and mineralogical nature of metakaolin. This study was done by characterizing the two solids in terms of their physical and chemical properties.

After the characterization was done, leaching experiments were carried out to extract alumina from metakaolin using various leaching agents, under the same experimental conditions (temperature, mechanical stirring, residence time, solid-liquid ratio, volume and liquid concentration), in order to study their efficiency. Furthermore, kaolin mixtures with selected inorganic salts or acids were made, aiming at the formation of soluble salts of aluminum, which later were the solids in leaching experiments that were carried out only in the presence of water.

These experiments were 24 hours long and as they were kinetic, sampling was performed at specific time intervals. The solutions obtained, were analyzed by the method of atomic absorption spectroscopy, while the solid samples from

the 24 – hour sampling were studied by the Fourier transform infrared radiation method and the X – Ray diffraction.

These analyses provided useful conclusions regarding the efficiency of both the test method, and the raw material.

Εισαγωγή

Η βιομηχανική ιστορία του αλουμινίου ξεκινά μόλις το 1888, όταν ο Γερμανικής καταγωγής Bayer βελτιστοποίησε τη μέθοδο παραγωγής της αλουμίνας από τον βωξίτη, εξελίσσοντάς την σε μία οικονομική μέθοδο παραγωγής. Σήμερα, το αλουμίνιο παράγεται, κατά κύριο λόγο, σύμφωνα με την ηλεκτρολυτική μέθοδο Hall-Heroult από αλουμίνα, η οποία παράγεται από βωξίτη μέσω της μεθόδου Bayer.

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική διεργασία, κατά την οποία το αλουμίνιο εκχυλίζεται εκλεκτικά από τον βωξίτη, σε διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH). Η διεργασία έχει διάφορα στάδια, στα οποία παράγεται η ένυδρη αλουμίνα [$Al(OH)_3$] ως ενδιάμεσο προϊόν και η άνυδρη αλουμίνα (Al_2O_3), ως τελικό. Η τελευταία, χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Heroult, κατά την οποία το αλουμίνιο παραλαμβάνεται ηλεκτρολυτικά από τήγμα κρυολίθου/αλουμίνας.

Παρόλο που αυτές οι δύο μέθοδοι αποτέλεσαν εφαλτήριο για την βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου το 1888, συναρτήσει των σημερινών δεδομένων, το υψηλό ενεργειακό κόστος και οι σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μεθόδων αυτών από τη μια πλευρά, αλλά και το συνεχώς αυξανόμενο κόστος εξόρυξης των βωξιτικών κοιτασμάτων που απαντώνται πλέον σε μεγαλύτερο βάθος από την άλλη πλευρά, έχουν ωθήσει την έρευνα προς την αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής του αλουμινίου αλλά και εναλλακτικών πρώτων υλών.

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, βασίστηκε στην δυνατότητα που εμφανίζει ο καολίνης να αποτελέσει μία εναλλακτική πρώτη ύλη για την εξαγωγή αλουμινίου. Στόχος της Διπλωματικής Εργασίας ήταν η συγκριτική μελέτη διαφόρων εκχυλιστικών μέσων, ως προς την απόδοσή τους στην εξαγωγή του αλουμινίου από τον καολίνη, αλλά και διαφόρων τεχνικών που στοχεύουν στο σχηματισμό ευδιάλυτων φάσεων του αλουμινίου.

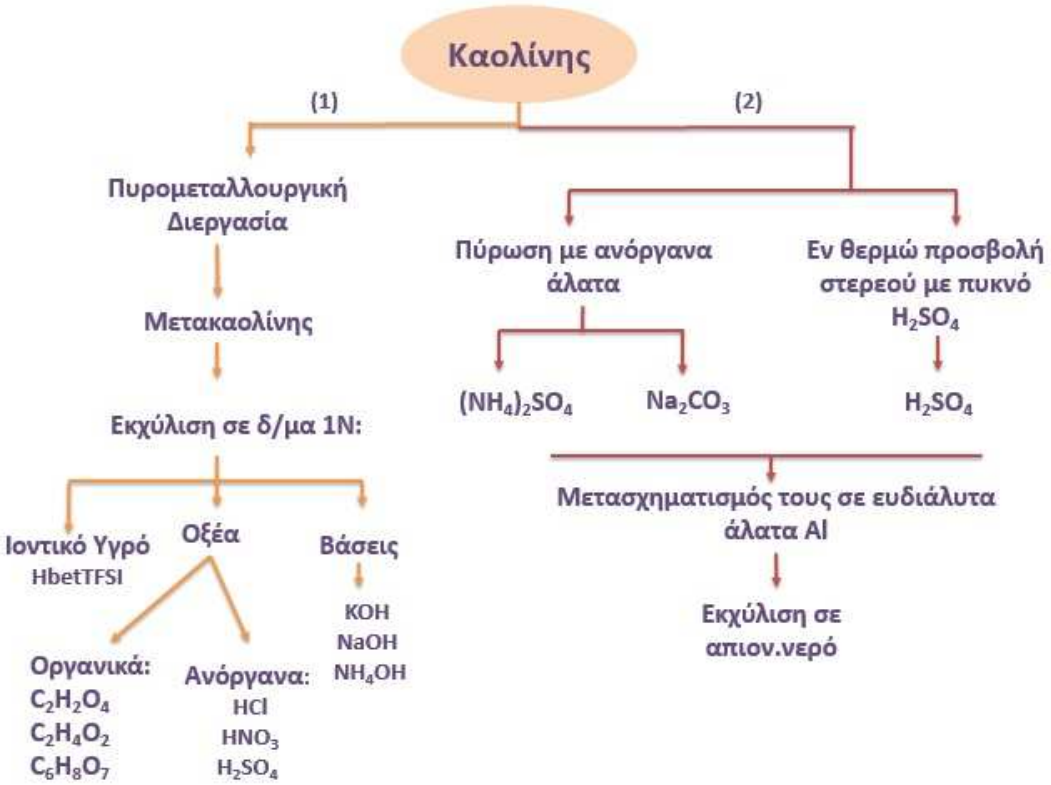
Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας μελετήθηκε:

(α) η θερμική κατεργασία του στερεού καολίνη σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 650°C και η παραμονή του σε αυτές για διάφορα χρονικά διαστήματα, με στόχο την επιλογή των βέλτιστων συνθηκών για τον μετασχηματισμό αυτού σε μία άμορφη αργιλοπυριτική φάση τον μετακαολίνη, από τον οποίο η εξαγωγή του αλουμινίου κρίνεται ευκολότερη.

(β) η χρήση υδατικών διαλυμάτων οξέων (οργανικών και ανοργάνων) και βάσεων, αλλά και η χρήση ενός ιοντικού υγρού, για την εξαγωγή του αλουμινίου από τον μετακαολίνη .

(γ) η θερμική κατεργασία του καολίνη με ανόργανα άλατα ή οξέα, έτσι ώστε να σχηματιστούν ευδιάλυτα άλατα του αλουμινίου και στη συνέχεια, η εξαγωγή του αλουμινίου από αυτά, μέσω εκχύλισης με απιονισμένο νερό.

Παρακάτω, παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στη Διπλωματική Εργασία

Με βάση τα αποτελέσματα της πειραματικής έρευνας που διεξήχθη, ως βέλτιστα εκχυλιστικά μέσα για την εξαγωγή του αλουμινίου από τον μετακαολίνη αποδείχθηκαν το οξαλικό ($C_2H_2O_4$), το υδροχλωρικό (HCl) και το θειϊκό (H_2SO_4) οξύ, με τον βασικό δρόμο να αποτελεί «ασύμφορη» επιλογή για την ίδια διεργασία. Οι βέλτιστες συνθήκες για την αφυδροξυλίωση του καολινίτη, του βασικού ορυκτού του καολίνη και το μετασχηματισμό του σε μια άμορφη αργιλοπυριτική φάση που καλείται μετακαολινίτης, είναι οι εξής: θερμοκρασία 850°C και χρόνος παραμονής 120 λεπτά (2 h). Όσον αφορά στη θερμική κατεργασία του καολίνη με ανόργανα άλατα και οξέα για την παραγωγή ευδιάλυτων αλάτων του αλουμινίου, τα καλύτερα αποτελέσματα εξαγωγής αλουμινίου σημειώθηκαν κατά την εκχύλιση του στερεού που προέκυψε μετά από τη θερμική κατεργασία μείγματος καολίνη / θειικού αμμωνίου, στους 500° C για 2 ώρες (2 h).

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία δομείται ως εξής:

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση της εφαρμοζόμενης παραγωγικής διαδικασίας για την εξαγωγή του αλουμινίου, καθώς και των πρωτύτερων ερευνητικών προσπαθειών για την ανάπτυξη μιας εναλλακτικής μεθόδου, όπως επίσης και για τη χρήση μη βωξιτικών πρώτων υλών. Επιπλέον, γίνεται εκτενής αναφορά στην ιστορία του καολίνη, αλλά και στην δομή και τις βιομηχανικές του χρήσεις. Παρατίθενται οικονομικά στοιχεία για την βιομηχανία καολίνη, όπως επίσης, οι λόγοι που οδηγούν στην μελέτη του ως μία συμφέρουσα εναλλακτική πρώτη ύλη για την εξαγωγή αλουμινίου. Τέλος, γίνεται αναφορά στο αντικείμενο της Διπλωματικής Εργασίας.

Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό, αναφέρονται και χαρακτηρίζονται όλες οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική μελέτη της Διπλωματικής Εργασίας, ενώ επιπλέον παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Επιπλέον, παρατίθενται και αξιολογούνται όλα τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης που ελήφθησαν μέσω των αναλύσεων XRF, διαλυτοποίησης με 4 οξέα, AAS, XRD και IR.

Κεφάλαιο 3: Συμπεράσματα

Το Κεφάλαιο 3 εμπεριέχει τα συμπεράσματα της μελέτης που έλαβε χώρα κατά την εν λόγω Διπλωματική Εργασία.

Βιβλιογραφία

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται οι πηγές από τις οποίες πάρθηκαν πληροφορίες για την συγγραφή της συγκεκριμένης Διπλωματικής Εργασίας.

Παράρτημα

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται οι τεχνικές ανάλυσης, καθώς και η λειτουργία των οργάνων – διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, αλλά και των δειγμάτων που ελήφθησαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Παραγωγή αλουμινίου

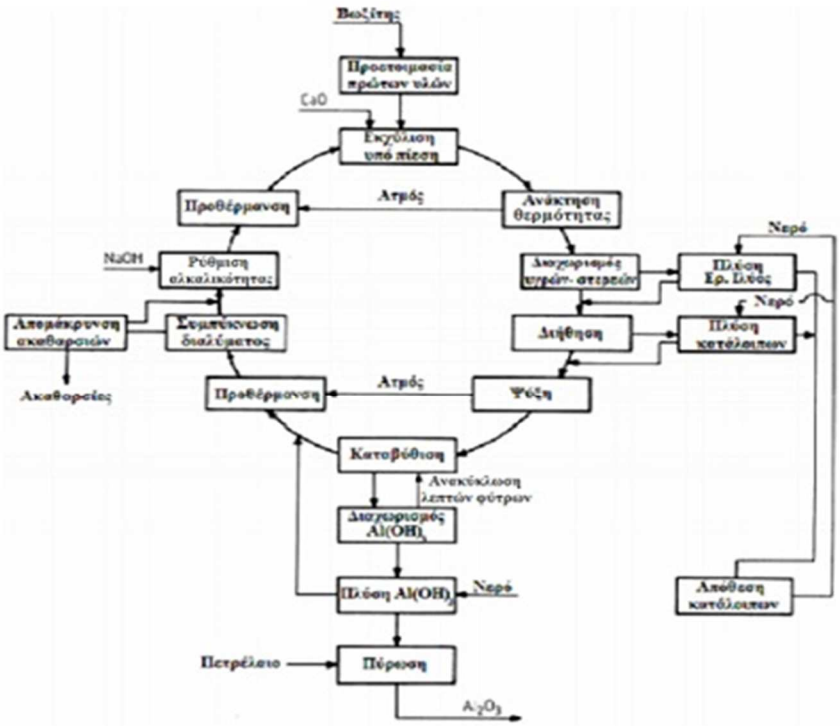
1.1.1 Συμβατική Μέθοδος - Μέθοδοι Bayer και Hall – Heroult

Μέθοδος Bayer[1]-[4]

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική διεργασία, η οποία εφαρμόστηκε βιομηχανικά το 1888. Στη διεργασία αυτή, το αλουμίνιο εκχυλίζεται από το βωξίτη με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH). Η διεργασία είναι κυκλική, με την έννοια της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του μεγαλύτερου μέρους του NaOH. Η μέθοδος Bayer αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία είναι:

i. Προετοιμασία βωξίτη (Raw materials preparation)
ii. Εκχύλιση υπό πίεση (Digestion)
iii. Καταβύθιση (Precipitation)
iv. Θερμική διάσπαση (Calcination)

Το διάγραμμα ροής της μεθόδου Bayer παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1[2].



Σχήμα 1.1. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer

Το πρώτο στάδιο της μεθόδου Bayer ξεκινά με την προετοιμασία της τροφοδοσίας στο σύστημα επεξεργασίας. Για να επιτευχθεί ένα ικανοποιητικό αποτέλεσμα, θα πρέπει η τροφοδοσία να έχει ίδια χημική σύσταση κάθε φορά. Αυτό επιτυγχάνεται με ανάμειξη βωξιτών από διαφορετικές πηγές, έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιομορφία ως προς τη σύσταση[2]. Επιπλέον, για να πραγματοποιηθούν όλες οι χημικές αντιδράσεις που θα αναφερθούν παρακάτω, το υλικό της τροφοδοσίας θα πρέπει να θραυσθεί και να λειοτριβηθεί, ώστε να αποκτήσει μέγεθος κόκκων μικρότερο των 0,15 cm.

Εν συνεχεία, το υλικό της τροφοδοσίας προσβάλλεται με πυκνό διάλυμα NaOH σε αυτόκλειστο, υπό πίεση 5-6 Atm και θερμοκρασία 170°C. Οι Εξισώσεις (1.1) και (1.2) περιγράφουν τις αντιδράσεις εκχύλισης του αλουμινίου από τα βασικά ορυκτά του[2] :

Γιββσίτης: $Al(OH)_{3(s)} + NaOH \rightarrow Al(OH)^{-}_{4(aq)} + Na^{+}_{(aq)}$ (1.1)

Διάσπορο/Βαιμίτης: $AlOOH_{(s)} + NaOH + H_2O \rightarrow Al(OH)^{-}_{4(aq)} + Na^{+}_{(aq)}$ (1.2)

Κατά το στάδιο της εκχύλισης υπό πίεση, τα ορυκτά του αργιλίου που περιέχονται στο βωξίτη διαλυτοποιούνται, ενώ το στερεό υπόλειμμα που περιέχει τα οξείδια του σιδήρου και άλλων μετάλλων απομακρύνεται και απορρίπτεται, υπό μορφή ιλύος που είναι γνωστή ως «ερυθρά ιλύς» (red mud).

Το κυοφορούν διάλυμα στη συνέχεια ψύχεται και αρχίζει η καταβύθιση των κρυστάλλων υδροξειδίου του αλουμινίου (3ο στάδιο), σύμφωνα με την αντίδραση (1.3):

$NaAl(OH)_4 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaOH$ (1.3)

Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε ειδικά δοχεία, τους κρυσταλλωτήρες. Πρόκειται για κατακόρυφες κυλινδρικές δεξαμενές με ύψος 2,5 έως 3 φορές τη διάμετρο τους που μπορούν να φθάσουν τα 30 m, οι οποίες τοποθετούνται σε διαδοχικές σειρές και ο αριθμός τους μπορεί να φθάσει τα 13-15 δοχεία[1] .

Με το πέρας του σταδίου της καταβύθισης και το διαχωρισμό του προϊόντος σε δύο κλάσματα, συλλέγεται η χονδρομερής ένυδρη αλουμίνα $Al(OH)_3$,

ξεπλένεται από τα υπολείμματα καυστικής σόδας και οδηγείται στο τελευταίο στάδιο της μεθόδου Bayer, τη θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας (calcination). Η διεργασία αυτή, λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία (1100°C), χάρη στην οποία η ένυδρη αλουμίνα μετατρέπεται σε άνυδρη αλουμίνα (Al_2O_3), με την απομάκρυνση του κρυσταλλικού νερού, σύμφωνα με την Εξίσωση (1.4).

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{1000°C} Al_2O_3+3H_2O \qquad (1.4)$$

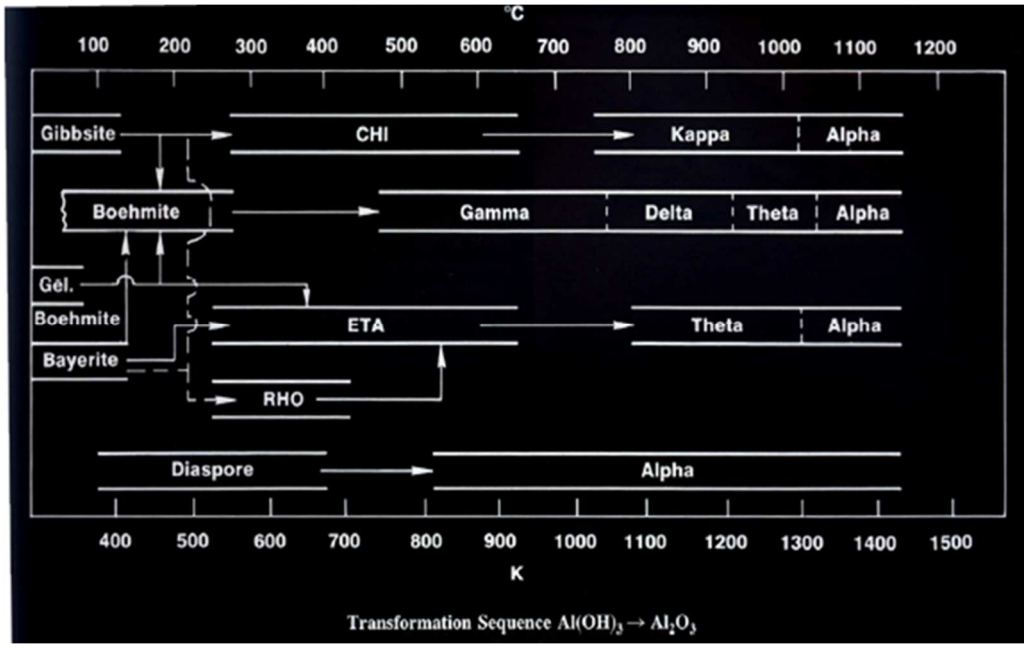
Το τελικό προϊόν ονομάζεται μεταλλουργική άνυδρη αλουμίνα και αποτελεί την τροφοδοσία των κελιών ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή αλουμινίου. Οι ιδιότητές του πρέπει να ικανοποιούν τις προδιαγραφές που φαίνονται στον Πίνακα (1.1), κυρίως ως προς το μέγεθος των κόκκων και την ειδική επιφάνεια[2].

Πίνακας 1.1. Πρότυπες ιδιότητες μεταλλουργικής αλουμίνας

Ιδιότητες	Τιμές
Κοκκομετρία:	**Ποσοστό % w/w**
+100 mesh	<5
+325 mesh	>92
-325 mesh	<8
Ειδική Επιφάνεια	**Τιμή m^2/g**
	50-80
Υγρασία (573 K)	**Ποσοστό %w/w**
	<1
Απώλειες Πύρωσης (573-1743 K)	**Ποσοστό % w/w**
	<1
Δείκτης φθοράς	4-15 % κατά βάρος, αύξηση του ποσοστού σωματιδίων με μέγεθος <44 μm
Χημική Ανάλυση	**Ποσοστό % w/w**
α-Al_2O_3	<20
Fe_2O_3	<0.015
SiO_2	<0.015
TiO_2	<0.004
CaO	<0.04
Na_2O	<0.4

Ανάλογα με την θερμοκρασία που γίνεται η πύρωση της ένυδρης αλουμίνας, προκύπτει διαφορετικό τελικό προϊόν. Παρακάτω, παρουσιάζονται σε

σχηματική μορφή (Σχήμα 1.2) οι διαφορετικές φάσεις που προκύπτουν κατά τη θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας, $Al(OH)_3$ σε άνυδρη, Al_2O_3, ανάλογα με τη θερμοκρασία πύρωσης[2] .

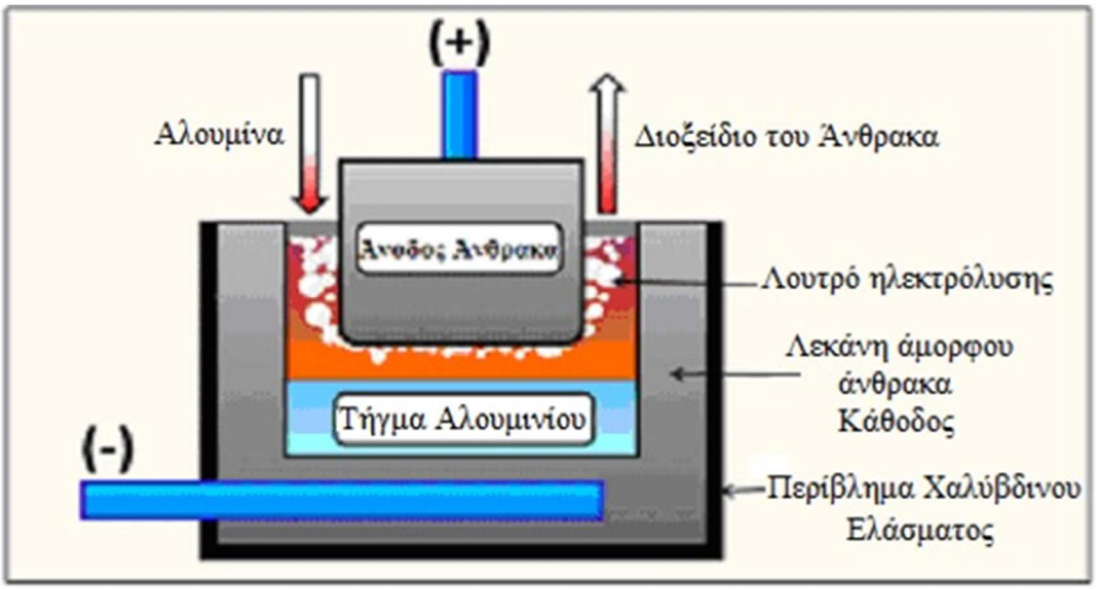


Σχήμα 1.2. Αλληλουχία μετασχηματισμών $Al(OH)_3$, ως προς τη θερμοκρασία πύρωσης

Μέθοδος Hall-Heroult

Η βιομηχανική παραγωγή αλουμινίου πραγματοποείται μέσω της ηλεκτρόλυσης της αλουμίνας, μέθοδος που ονομάζεται Hall-Heroult. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή και με τη βοήθεια μιας αυτοματοποιημένης διάταξης, η άνυδρη αλουμίνα (Al_2O_3) διοχετεύεται σε τήγμα κρυολίθου (Na_3AlF_6) στους 940°C, όπου και διαλυτοποείται. Το μείγμα στη συνέχεια, ηλεκτρολύεται και η αλουμίνα διασπάται, παράγοντας στη κάθοδο τηγμένο αλουμίνιο και στην άνοδο CO_2. Στο Σχήμα 1.3, παρουσιάζεται σχηματικά, η διάταξη της μεθόδου Hall-Heroult[1]. Η ηλεκτρολυτική λεκάνη αποτελείται από ένα χαλύβδινο περίβλημα στερεωμένο στο έδαφος, το εσωτερικό του οποίου συνίσταται από στρώσεις πυρίμαχης επένδυσης η οποία έχει καλυφθεί με πλάκες άνθρακα.Ο μέσος χρόνος ζωής μιας ηλεκτρολυτικής λεκάνης κυμαίνεται μεταξύ 2 εώς 6 χρόνων. Ο πυθμένας της λεκάνης αποτελεί την κάθοδο, δηλαδή το αρνητικό ηλεκτρόδιο (-) του κελιού, στο οποίο επικάθεται το τηγμένο μέταλλο. Η άνοδος,

δηλαδή το θετικό ηλεκτρόδιο (+) του κελιού, αποτελείται από προεψημένα μεγάλα κομμάτια άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, η αλουμίνα τροφοδοτείται συνεχώς στο τήγμα κρυολίθου, έτσι ώστε η συγκέντρωσή της να είναι περίπου 2% με 6% κ.β του λουτρού ενώ, μέσω ηλεκτροδίων άνθρακα τα οποία έχουν αναρτηθεί άνωθεν της λεκάνης με τα άκρα τους βυθισμένα στον τετηγμένο κρυόλιθο, διαβιβάζεται συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα χαμηλής τάσης, αλλά εξαιρετικά υψηλής έντασης, περίπου 1,5x105A. Η αλουμίνα διασπάται σε αλουμίνιο, το οποίο συλλέγεται στο βυθό της λεκάνης σε ρευστή κατάσταση, και σε οξυγόνο. Το παραγόμενο κατά την ηλεκτρόλυση οξυγόνο στην άνοδο του κελιού, αντιδρά με τον άνθρακα της ανόδου και παράγει διοξείδιο του άνθρακα, διατηρώντας έτσι την θερμοκρασία του τήγματος σε υψηλά επίπεδα.



Σχήμα 1.3. Ηλεκτρολυτικό κελί Hall-Heroult

Οι Εξισώσεις (1.5) και (1.6) περιγράφουν τις αντιδράσεις στον καθοδικό και στον ανοδικό χώρο, αντίστοιχα[1]. Η Εξίσωση (1.7) περιγράφει την συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε ένα κελί Hall-Heroult.

- Καθοδικός Χώρος: $4Al^{+3} + 12e^{-} \rightarrow 4Al_{(l)}$ (1.5)
- Ανοδικός χώρος: $3C_{(s)} + 6O^{-2} \rightarrow 3CO_{2(g)} + 12e^{-}$ (1.6)
- $2Al_2O_3$ (dissolved) + $3C_{(s)} \rightarrow 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)}$ (1.7)

Ο όρος «dissolved» αναφέρεται στη διαλελυμένη άνυδρη αλουμίνα μέσα στο τήγμα κρυολίθου, ενώ τα σύμβολα “s”, “l” και “g” αναφέρονται σε στερεά, υγρή και αέρια μορφή, αντίστοιχα. Λόγω της αντίδρασης του οξυγόνου με τον

άνθρακα, όπως παρουσιάζεται στην Εξίσωση (1.6), είναι απαραίτητη η συχνή αλλαγή των ανόδων. Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με την κατανάλωση και τα υλικά κατασκευής των ανόδων και καθόδων[2]:

Πίνακας 1.2. Κατανάλωση και Υλικά Κατασκευής Ανόδων και Καθοδικών Λεκανών

	Υλικά κατασκευής	**Κατανάλωση (kg/kg Al)**
Άνοδος	Σκόνη κωκ πετρελαίου με ανθρακόπισσα ή άσφαλτος ως συνδετικό	0.4-0.5
Κάθοδος	Σκόνη ανθρακίτη με ανθρακόπισσα ή άσφαλτος ως συνδετικό	0.02-0.04

1.1.2 Ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων μεθόδων

Παρά το γεγονός ότι ο αριθμός των πλούσιων σε αλουμίνιο ορυκτών είναι σχετικά μεγάλος, δεν προσφέρονται όλα για μεταλλουργική εκμετάλλευση, κυρίως για τεχνικοοικονομικούς λόγους. Την πρώτη και κύρια θέση - όσον αφορά στην πρώτη πηγή για την βιομηχανική παραγωγή αλουμίνας / αλουμινίου - κατέχουν οι βωξίτες [τα ορυκτά του Al στους βωξίτες είναι: γιββσίτης ή υδραργιλίτης ($\gamma Al_2O_3.3H_2O$) που περιέχει έως 65% Al_2O_3, βαιμίτης ($\gamma Al_2O_3.H_2O$) που περιέχει έως 85% Al_2O_3, και διάσπορο ($\alpha Al_2O_3.H_2O$) που περιέχει έως και 85% Al_2O_3], και σε πολύ περιορισμένο βαθμό οι[2]:

- νεφελίνης [$Al_2O_3 \cdot 3Na_2O \cdot K_2O.9SiO_2$ που περιέχει 33,2% Al_2O_3 περίπου]
- αλουνίτης [$3Al_2O_3 \cdot K_2O \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ που περιέχει 37% Al_2O_3 περίπου]

Αξίζει να σημειωθεί ότι, παρά το γεγονός της τεράστιας έκτασης των αποθεμάτων του βωξίτη σε διεθνές επίπεδο, οι κυβερνήσεις των βιομηχανικά ανεπτυγμένων χωρών αναζήτησαν εναλλακτικές ορυκτές πρώτες ύλες, και αντίστοιχες τεχνολογίες, με κύριο αν όχι μοναδικό κριτήριο, την “εντοπιότητα” των ορυκτών πρώτων υλών.

- **Μέθοδοι εξαγωγής μεταλλουργικής αλουμίνας από χαμηλής ποιότητας βωξίτες [7]**

Στην έρευνα η οποία διεξήχθη, μελετήθηκε η κατεργασία βωξιτών χαμηλής ποιότητας που περιέχουν μεγάλες ποσότητες αργιλοπυριτικών. Διερευνήθηκαν ποικίλες αλκαλικές διεργασίες εκ των οποίων καμία δεν παρήγαγε αλουμίνα οικονομικότερα από την εφαρμοζόμενη μέθοδο Bayer. Ωστόσο, δύο εξ αυτών δύνανται να αποτελέσουν θέμα περαιτέρω έρευνας με στόχο την βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών. Οι μέθοδοι αυτοί είναι:

- Η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης με ανθρακικό ασβέστιο, η οποία στοχεύει στην μετατροπή του οξειδίου του αλουμινίου σε διαλυτό αργιλικό νάτριο ($NaAlO_2$) και το διοξείδιο του πυριτίου σε αδιάλυτο $2CaO.SiO_2$. Για τον λόγο αυτό συνήθως προστίθεται ποσότητα ανθρακικού νατρίου.
- Υδροθερμική διαδικασία χώνευσης σε υψηλές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου (NaOH) υπό θερμοκρασίες υψηλότερες των 250°C, κατά την διάρκεια της οποίας προστίθεται CaO με στόχο τον σχηματισμό του $Na_2O{\cdot}2CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}H_2O$, από το οποίο επιτυγχάνεται υψηλότερη ανάκτηση αλουμίνας.

Επιπρόσθετα επιχειρήθηκε η κατεργασία χαμηλής ποιότητας βωξιτών μέσω της μεθόδου Bayer. Όταν απαντώνται υψηλές τιμές αργιλοπυριτικών, οι απώλειες σε Na_2O κατά την προαναφερθείσα διαδικασία για την αποπυριτίωση του προϊόντος, είναι τόσο μεγάλες που απαιτείται πρόσθετη επεξεργασία τόσο για την ανάκτηση αυτού, όσο και για την αύξηση της ανάκτησης σε αλουμίνα. Επίσης απαιτούνται διαφοροποιήσεις στον χειρισμό περισσότερων πρώτων υλών, καθώς και τον καθαρισμό και την διάθεση μεγαλύτερης ποσότητας υπολείμματος-στείρων. Οι παραπάνω αλλαγές είναι ιδιαίτερα δαπανηρές και για αυτό οι προσπάθειες για αντικατάσταση των εν χρήσει βωξιτών με άλλους χαμηλότερης ποιότητας απορρίφθηκαν.

- **Χρήση ιοντικών υγρών ως καινοτόμοι διαλύτες στην πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου[1]**

Διεξήχθησαν πειράματα με σκοπό να εξετασθεί η πιθανότητα διάλυσης μεταλλουργικής αλουμίνας, ένυδρης αλουμίνας και βωξιτών σε όξινο θειϊκό αιθυλομεθυλιμιδαζόλιο-[Emim]HSO_4 Τα αποτελέσματα έδειξαν πως:

- Η ένυδρη αλουμίνα μπορεί να διαλυθεί σχετικά εύκολα στους 210°C, σχηματίζοντας ένα τήγμα που περιέχει 9% w/w διαλελυμένης αλουμίνας, ποσοστό υψηλότερο από την περιεκτικότητα σε αλουμίνα που σημειώνεται στα τήγματα της Hall-Heroult.Πιο συγκεκριμένα με το πέρας 24 ωρών και σε θερμοκρασία 210°C, η ένυδρη αλουμίνα διαλύθηκε σημαντικά ευκολότερα και έφθασε την περιεκτκότητα των 125,65g Al_2O_3/L [Emim]HSO_4 .
- Η διάλυση της μεταλλουργικής αλουμίνας έφθασε τα 30,66g/L [Emim]HSO_4, στην θερμοκρασία των 210°C και μετά από 96 ώρες.
- Οι βωξίτες επίσης μπορούν να διαλυθούν άμεσα σε αυτό το ιοντικό υγρό, με τον σίδηρο να παρουσιάζει μεγαλύτερη διαλυτότητα από ότι το αλουμίνιο, ενώ το πυρίτιο να είναι αμελητέο. Αναλυτικότερα, ο γιββσιτικός βωξίτης τείνει να εκχυλίζεται πιο αποτελεσματικά σε [Emim]HSO_4, συγκριτικά με τον διασπορικό. Αναφορικά, σε διάστημα 24 ωρών και με θερμοκρασία 210°C, εκχυλίστηκε το 87% του οξειδίου του αλουμινίου.

Η εν λόγω έρευνα οδήγησε στο συμπέρασμα ότι, όντως το ιοντικό υγρό [Emim]HSO_4 μπορεί να αποτελέσει έναν εναλλακτικό και αποτελεσματικό διαλύτη για την διάλυση αλουμινίου από διαφορετικές φάσεις οξειδίων.

1.2 Καολίνης

1.2.1 Γενικά

- **Ιστορική αναδρομή[8-9]**

Η εξόρυξη καολίνη ξεκίνησε κατά τη νεολιθική εποχή, όταν οι πρώτοι άνθρωποι ανακάλυψαν ότι το εν λόγω υλικό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μια λευκή χρωστική για τη ζωγραφική και τη διακόσμηση. Επινοήθηκε μια απλή διαδικασία για το μετασχηματισμό του ακατέργαστου ορυκτού σε μια μορφή που θα μπορούσε να εφαρμοσθεί πιο εύκολα σε επιφάνειες. Η διαδικασία αυτή περιελάμβανε την εξόρυξη καολίνη από τις όχθες ποταμών, την ξήρανσή, την άλεση σε λεπτή σκόνη και τέλος, τη μίξη του με διάφορα συνδετικά υλικά, συμπεριλαμβανομένων των ζωικών λιπών, το σάλιο, το νερό, και το αίμα.

Για χιλιάδες χρόνια αφότου η πρώτη βαφή με βάση τον καολίνη τοποθετήθηκε στα χέρια των προϊστορικών καλλιτεχνών, η εξόρυξη και επεξεργασία του καολίνη άλλαξε ελάχιστα. Μικρές πρόοδοι έγιναν, καθώς ανακαλύφθηκαν νέες εφαρμογές, αλλά η βασική διαδικασία παρέμεινε πρακτικά, σχεδόν η ίδια. Σε ορισμένα μέρη του κόσμου, οι ίδιες μικρής κλίμακας μεθόδοι εξόρυξης που εφαρμόζονταν την εποχή των σπηλαίων για την παρασκευή πηλού, χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα για την εξόρυξη αργίλου που χρησιμοποιείται στην κατασκευή καλυβών, πήλινων αγγείων, και χειροποίητων κεραμιδιών.

Αργότερα, οι Κινέζοι εκμεταλλεύτηκαν τον καολίνη για την παραγωγή πορσελάνης. Από την δική τους γλώσσα προέρχεται και το όνομα «Καολίνης» (Kaolin), το οποίο είναι μία παράφραση του κινεζικού «Gaoling ή Kao-ling» που σημαίνει «ψηλή κορυφή», με τον όρο αυτό να εμφανίζεται πρώτη φορά το 1604. Η ονομασία αυτή δόθηκε από έναν λόφο κοντά στην πόλη Ching-teh-chien (Jingdezhen) στο βορειανατολικό κομμάτι της επαρχίας Kiangsi, στον οποίο γινόταν εξαγωγή καολίνη για την κατασκευή πορσελάνης από το 800 Μ.Χ.

Οι πρώτες σημαντικές τεχνολογικές αλλαγές έλαβαν χώρα κατά την βιομηχανική επανάσταση, οπότε και οι μεγάλης κλίμακας μηχανοποιημένες μέθοδοι έγιναν διαθέσιμες. Αυτές οι νέες τεχνολογίες, εν τέλει οδήγησαν στην ανάπτυξη των σημαντικότερων εμπορικών περιοχών εξόρυξης καολίνη που βρίσκονται σήμερα σε λειτουργία. Αυτές, βρίσκονται στις νοτιοανατολικές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (Εικόνα 1.4)[8], στη βόρεια Βραζιλία και στο Ηνωμένο Βασίλειο (Κορνουάλη).

Εικόνα 1.4. Τυπική διαδικασία εξόρυξης καολίνη (Georgia, USA)

Οι περιοχές αυτές τροφοδοτούν με καολίνη ολόκληρο τον κόσμο. Επιπλέον, μικρά ορυχεία καολίνη βρίσκονται σχεδόν σε κάθε ήπειρο, η συντριπτική πλειοψηφία των οποίων εξυπηρετεί τις τοπικές αγορές. Κατά τα τελευταία 50 χρόνια, σημειώθηκε συνεχής πρόοδος στον τρόπο εξόρυξης και επεξεργασίας του καολίνη. Αυτό ήταν κάτι που αποτέλεσε ανάγκη για την αγορά, καθώς αναπτύσσονταν συνεχώς περισσότερο απαιτητικές τεχνολογικά, χρήσεις του καολίνη. Οι πιο σημαντικές αγορές καολίνη σήμερα, όσον αφορά την οικονομική αξία και τον όγκο χρήσης, είναι: το χαρτί, τα κεραμικά, οι ίνες υάλου και το χρώμα. Εκτός από αυτές τις αγορές, αναπτύσσονται συνεχώς νέα προϊόντα υψηλής τεχνολογίας που βασίζονται στον καολίνη, για εφαρμογές

όπως: ειδική συσκευασία, ενεργειακά αποδοτικά δομικά υλικά και ελαφρείς επιστρώσεις χαρτιού.

- **Σχηματισμός και Ορυκτολογία**

Οι άργιλοι είναι ένυδρα αργιλιούχα φυλλοπυριτικά ορυκτά που απαντώνται σε αφθονία στη γη και περιέχουν διάφορες ποσότητες μετάλλων, μεταλλικών οξειδίων και οργανικών ενώσεων. Οι κυριότερες επιμολύνσεις των αργίλων είναι:

- Χαλαζίας και μαρμαρυγίες (10-45% w/w) και
- Οξείδια του σιδήρου (1-10% w/w).

Οι καολίνες, είναι πετρώματα αποτελούμενα από ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά του γενικού τύπου $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Δηλαδή, ο καολίνης δεν είναι ορυκτό, αλλά ένα πέτρωμα, κύριο συστατικό του οποίου είναι αργιλικά ορυκτά της ομάδας του καολινίτη.

Τα κοιτάσματα του καολίνη διακρίνονται σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή κοιτάσματα προέρχονται από την υδροθερμική-ατμιδική εξαλλοίωση ή την αποσάθρωση με μετεωρικά ή υπόγεια ύδατα, πετρωμάτων πλούσιων σε άστριους, σύμφωνα με τις επόμενες αντιδράσεις[9] :

$$2KAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4 \quad (1.8)$$

$$2KAlSi_3O_8 + 3H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 4SiO_2 + 2KOH \quad (1.9)$$

Η εξαλλοίωση των πετρωμάτων εξαρτάται από τις επικρατούσες συνθήκες, καθώς έντονη βροχόπτωση, απόπλυση και όξινο pH, προάγουν το σχηματισμό του καολίνη[9]. Θεωρείται ότι σχηματίζεται κάτω από υγρές τροπικές και υποτροπικές συνθήκες, αν και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να σχηματισθεί και σε ψυχρά, εύκρατα κλίματα με μέτρια βροχόπτωση και χαμηλή θερμοκρασία. Απαραίτητη είναι επίσης η ύπαρξη ενός σχετικά ομαλού ανάγλυφου και ήρεμων τεκτονικών συνθηκών, ώστε η χημική αποσάθρωση να είναι πιο αποτελεσματική από τη διάβρωση.

Ο χημικός τύπος του καολινίτη είναι $\mathbf{Si_4Al_4O_{10}(OH)_8}$ και η θεωρητική του σύσταση είναι[13]:

- SiO_2=46.54%
- Al_2O_3=39.50%
- H_2O=13,96%

Υπάρχει σχετικά μικρή ιοντική υποκατάσταση στο πλέγμα του, κυρίως αργιλίου-σιδήρου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητάς του ποικίλει σημαντικά.

- **Ιδιότητες**

Αναλυτικά, οι φυσικές και οπτικές ιδιότητες του καολινίτη παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα[38]:

Πίνακας 1.3. Φυσικές και Οπτικές Ιδιότητες Καολινίτη

Ιδιότητα	Χαρακτηρισμός-Τιμή
Σκληρότητα	2 - 2.25 Mohs
Λάμψη	Μαργαριταρώδης
Χρώμα	Άχρωμο, λευκό, υποκίτρινο
Γραμμή σκόνης	Λευκή
Ειδικό βάρος	2.2 - 2.6 g/cm^3
Κρυσταλλικό σχήμα	Μονοκλινές
Σχισμός	Τέλειος [001]
Θραυσμός	Εύθρυπτο
Οπτικές ιδιότητες	Άχρους, διάξων αρνητικός 2V=24-50°

Από άποψη τεχνολογικών ιδιοτήτων, οι καολίνες διακρίνονται σε «πλαστικούς» και σε «ισχνούς». Λέγοντας «πλαστικούς», αναφερόμαστε στους καλής ποιότητας καολίνες, οι οποίοι ενδείκνυνται για την παρασκευή πορσελάνης. Μεγάλα κοιτάσματα αυτού του τύπου απαντώνται στην περιοχή Kauling (Κίνα), στο Karlsbad (Τσεχοσλοβακίας), στην Κορνουάλη (Αγγλία) κ.λ.π. Οι «ισχνοί» καολίνες περιέχουν μικρές ποσότητες λεπτογαιωδών συστατικών και χρησιμοποιούνται στην κεραμική και στην παρασκευή πυρίμαχων πλίνθων. Άξιο αναφοράς είναι το ότι, όταν οι ισχνοί καολίνες είναι φτωχοί σε σίδηρο (Fe), χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία. Στον Πίνακα 1.4 που ακολουθεί,

δίνεται η σύσταση και οι ιδιότητες ορισμένων καολινών με βάση τη χρήση τους[12].

Πίνακας 1.4. Σύσταση και Ιδιότητες Καολινών βάσει των χρήσεων τους

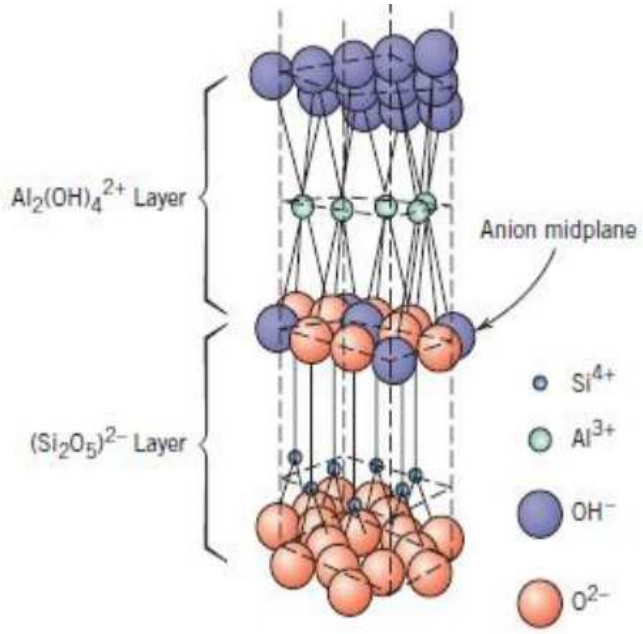
	πληρωτικό (filler)	υλικό επικάλυψης (coating)	κεραμικά (ceramics)
ορυκτολ. σύσταση	%	%	%
Καολινίτης	90-95	93-99	-
μαρμαριγίας	5-10	7-10	-
άλλες προσμίξεις	Ίχνη	ίχνη	-
χημική σύσταση			
SiO_2	46-48	45-47	48-49
Al_2O_3	37-38	37-38	36.1-37
Fe_2O_3	0.5-1.0	0.5-1.0	0.6-1.0
TiO_2	0.004-1.5	0.5-1.3	0.02-0.1
Απώλεια Πύρωσης	2.3-13.7	13.9-14.3	11.2-12.5
φυσικές ιδιότητες			
Λάμψη	82-85	90-92	75-90
Ιξώδες	-	74	
αντοχή σε θραύση 110°C(kg/cm)	-		10-31
κοκκομ. σύσταση			
υλικό <2μm	60-80	89-92	40-70
υλικό <10μm	85-97	100	80-96
υλικό <53 μm	3-15	-	100

- **Δομή [9]**

Ο καολινίτης είναι φυλλοπυριτικό ορυκτό του Al με δομή 1:1, όπου ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου (Σχήμα 1.5). Ανήκει στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών, στα οποία βασική μονάδα είναι το τετράεδρο πυριτίου $[SiO_4]^{-4}$. Κάθε τετράεδρο σχηματίζεται από ένα κατιόν Si^{+4} που καταλαμβάνει το κέντρο και τέσσερα ανιόντα που καταλαμβάνουν τις κορυφές του τετραέδρου. Έξι όμοια τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους, δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους, οι οποίοι με τη σειρά τους

αναπτύσσονται δημιουργώντας πυριτικά φύλλα. Η σύνδεση των τετραέδρων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Σε κάθε εξαμελή δακτύλιο σχηματίζεται ανά δύο τετράεδρα, ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Συνολικά σχηματίζονται 3 οκταεδρικά κενά, των οποίων το κέντρο καταλαμβάνεται συνήθως από Al^{+3}, ενώ στις κορυφές τους τοποθετούνται οξυγόνα ή υδροξύλια. Έτσι δημιουργούνται φύλλα οκτάεδρων Al^{+3}. Χρειάζονται δύο τρισθενή ή τρία δισθενή κατιόντα για την εξουδετέρωση των 6 μονάδων σθένους στον δακτύλιο. Η σύνδεση των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων γίνεται μέσω των οξυγόνων της κορυφής των τετράεδρων και των υδροξυλίων των οκτάεδρων (Σχήμα 1.5)[10] .



Σχήμα 1.5. Δομή καολινίτη

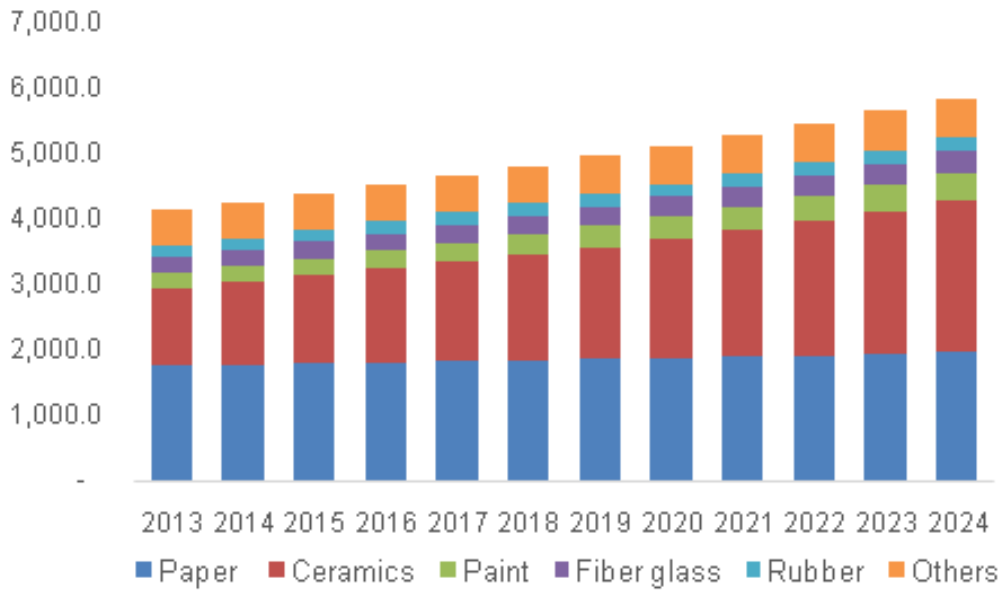
Επομένως, στη δομή του καολινίτη ένα φύλλο τετραέδρων $[SiO_4]^{-4}$ και ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου $(AlOH)_3$ εναλλάσσονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετράεδρων και ένα από τα επίπεδα του οκταεδρικού φύλλου να σχηματίζουν ένα κοινό επίπεδο. Τα άτομα του αργιλίου είναι τοποθετημένα έτσι ώστε ένα άτομο υδροξυλίου να χωρίζει δύο άτομα αργιλίου πάνω και κάτω, σχηματίζοντας έτσι μία εξαγωνική κατανομή σε ένα επίπεδο στο κέντρο του οκταεδρικού φύλλου.

Τα φορτία μέσα στη δομική μονάδα είναι ισοδύναμα. Ο καολινίτης κρυσταλλώνεται στο τρικλινές σύστημα. Συχνή υποκατάσταση υπάρχει από Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{2+} και σπανιότερα από Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}.

1.2.2 Εφαρμογές του Καολίνη ως Βιομηχανικό Υλικό

Οι κυριότερες χρήσεις των καολινών είναι στη βιομηχανία χαρτιού, στα κεραμικά και στη βιομηχανία ελαστικών. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η αγορά του καολίνη συναρτήσει των εφαρμογών του για τα έτη 2013 – 2017 αλλά και η τάση προς αύξηση αυτής όπως έχει προβλεφθεί για τα έτη 2017 - 2024 [17]. Αναλυτικά:

- Το 70% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής καολίνη απορροφάται από τη χαρτοβιομηχανία για επικάλυψη και πληρωτικό του χαρτιού και για τον έλεγχο της διαπερατότητάς του. Απαιτεί υψηλή ποιότητα καολίνη.
- Χρησιμοποιείται επίσης αρκετά στη βιομηχανία κεραμικών, αποτελώντας το κύριο συστατικό για την παρασκευή της παγκοσμίως γνωστής κινεζικής πορσελάνης. Χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας τήξεώς του και του λευκού χρώματος μετά από φρύξη στην παρασκευή πορσελάνης και πυρίμαχων υλικών.
- Στη τσιμεντοβιομηχανία για την παρασκευή λευκού τσιμέντου.
- Στη βιομηχανία χρωμάτων.
- Σημαντικές ποσότητες χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των ελαστικών ώστε να βελτιωθεί η μηχανική τους αντοχή και η αντίστασή τους στη φθορά, λόγω τριβής.
- Μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους, όπως των καλλυντικών, των μελανιών, των οργανικών πλαστικών και των φαρμάκων



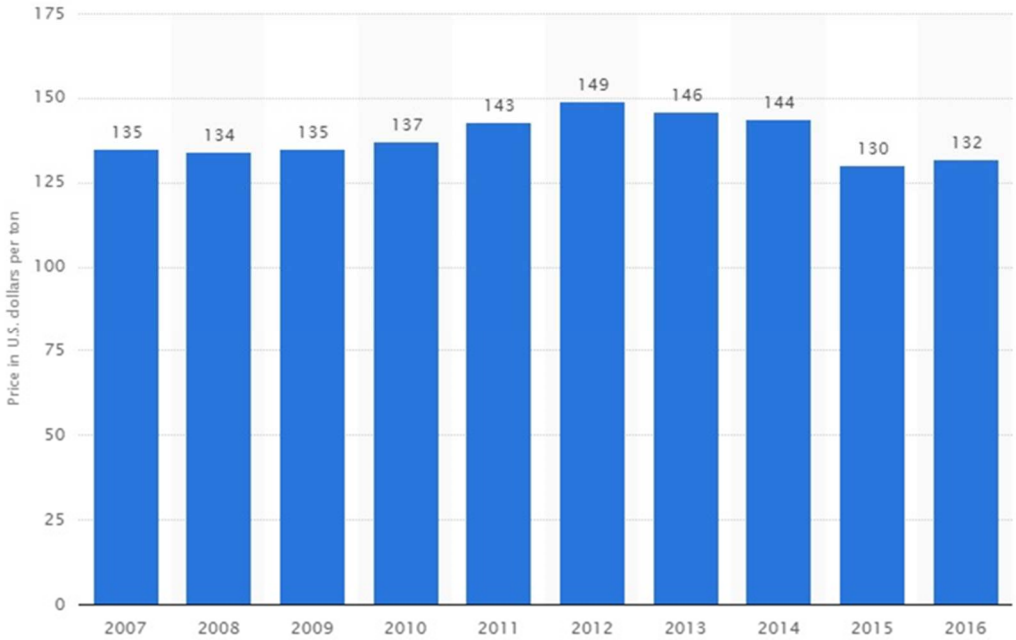
Σχήμα 1.6. Αγορά (tons x 10^3) καολίνη μεταξύ 2013 και 2024, συναρτήσει των εφαρμογών του

1.2.3 Τάσεις της Βιομηχανίας - Οικονομικά Στοιχεία

Το μέγεθος της αγοράς του καολίνη κατά το 2015, εκτιμήθηκε σε πάνω από 4,5 δισεκατομμύρια δολάρια, ενώ αναμένεται να σημειώσει κέρδη άνω του 4%, σύμφωνα με τον υπολογισμό του δείκτη CAGR (Compound Annual Growth Rate) μέχρι το 2024. Αντίστοιχα, το μέγεθος της αγοράς του μετακαολίνη ανήλθε σε περίπου 100 εκατομμύρια δολάρια το 2015 και αναμένεται να παρουσιάσει αύξηση κατά σχεδόν 4,5% στο προβλεπόμενο χρονικό διάστημα[15].

Το 2015, στην περιοχή Guangxi στην Κίνα, υπήρχαν σχεδόν 320 εκατομμύρια τόνοι αποδεδειγμένων αποθεμάτων καολίνη. Είναι ένα από τα πιο συχνά εμφανιζόμενα ορυκτά στον κόσμο και εμφανίζεται σε αφθονία στα εδάφη σε ζεστό και υγρό κλίμα. Ως καθίσταται φανερό και από το Σχήμα 1.7 [17], η τιμή του καολίνη παγκοσμίως παρέμεινε αρκετά σταθερή τα τελευταία χρόνια, από 137 δολάρια ανά τόνο το 2010 σε 130 δολάρια ανά τόνο το 2015. Περίπου 11.500 μετρικοί τόνοι καολίνη παρήχθησαν στην Αυστρία το 2014, ενώ στην Ινδία,

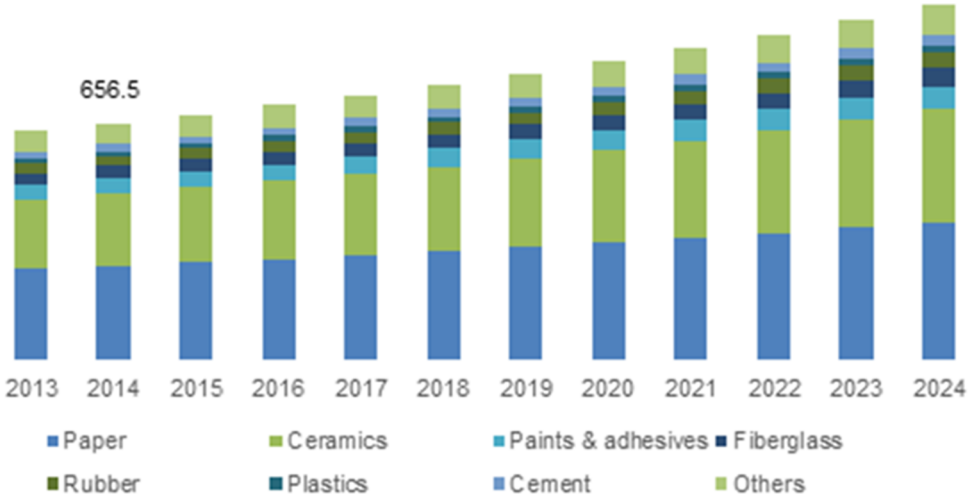
περίπου 3,86 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι καολίνη παρήχθησαν κατά το οικονομικό έτος 2015.



Σχήμα 1.7. Διακύμανση της τιμής του καολίνη κατά τη δεκαετία 2007 – 2016, σε δολλάρια ΗΠΑ ανά τόννο

Ο καολίνης προσφέρει χαρακτηριστικά προστιθέμενης αξίας σε διάφορα προϊόντα, όπως η αδιαφάνεια, η χημική αδράνεια, η μη λειαντική υφή και τα επίπεδη σωματίδια, γεγονός που τον καθιστά κατάλληλο για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανιών κατασκευής υλικών, όπως τα κεραμικά, το καουτσούκ, οι ίνες υάλου, το χαρτί και τα ελαστικά. Όπως παρουσιάζεται και στο ραβδόγραμμα του Σχήματος 1.8 [15], η ισχυρή ανάπτυξη στις προαναφερθείσες βιομηχανίες είναι ο κύριος παράγοντας που συμβάλλει στην αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης καολίνη.

Η Ασία αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μερίδιο στην παγκόσμια βιομηχανία καολίνη και μετακαολίνη. Η ισχυρή ανάπτυξη στην Κίνα και στην Ινδία ήταν ο κύριος παράγοντας που επηρέασε την περιφερειακή ανάπτυξη. Επιπλέον, ο μετακαολίνης, ιδιαίτερα λόγω της υψηλής θερμικής σταθερότητάς του, χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές, όπως το σκυρόδεμα και το κονίαμα .



Σχήμα 1.8. Μέγεθος αγοράς καολίνη κατά τα έτη 2013-2024

Επιπρόσθετα, παρατηρείται αύξηση της χρήσης του καολίνη στη βιομηχανία πλαστικών και πολυμερών, με στόχο την ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ανθεκτικότητας και της αντοχής τους[15]. Η αύξηση αυτή, οφείλεται στην τάση προς αντικατάσταση υλικών όπως είναι τα μέταλλα και ο χάλυβας με άλλα πιο ελαφρά (π.χ. πλαστικό). Οι παραπάνω αλλαγές πρόκειται να ενισχύσουν σημαντικά το μέγεθος της αγοράς του καολίνη εώς το 2024.

Ωστόσο, η μείωση της ζήτησης έντυπων μέσων εκτύπωσης στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη, λόγω της αυξανόμενης ευαισθητοποίησης των καταναλωτών απέναντι στα ηλεκτρονικά μέσα, ενδέχεται να παρεμποδίσει την ανάπτυξη της βιομηχανίας στο εγγύς μέλλον[15]. Επιπλέον, η χρήση του καολίνη στην παραγωγή προϊόντων χαρτιού αντιμετωπίζει την απειλή υποκατάστατων σε εφαρμογές χαρτιού από ανθρακικό ασβέστιο, γεγονός που ενδεχομένως να έχει αρνητικό αντίκτυπο στην αύξηση της ζήτησης καολίνη στην εν λόγω βιομηχανία.

1.2.4 Κοιτάσματα καολίνη της Ελλάδας

Η Ελλάδα το 2011 βρισκόταν στην 30η θέση παγκοσμίως, στην παραγωγή καολίνη. Για την χώρα μας τα αποθέματα καολίνη, τα οποία κυμαίνονται σε αρκετά εκατομμύρια τόννους, αποτελούν ιδιάζουσης σημασίας τομέα του ορυκτού της πλούτου. Στην Ελλάδα, ο καολίνης προέρχεται από την υδροθερμική κι ατμιδική εξαλλοίωση αστρίων, κυρίως ηφαιστειακών αλλά και πλουτώνειων πετρωμάτων. Συνήθως απαντάται ως ακανόνιστες συγκεντρώσεις στους τόφφους και όξινους ηφαιστίτες, ενώ ορισμένες φορές συνοδεύεται από κόνδυλους άμορφου διοξείδιου του πυριτίου (SiO_2) το οποίο σχηματίζεται κατά την καολινιτίωση[12] .

Πηλοί και άργιλοι κεραμοποιίας και αγγειοπλαστικής υπάρχουν σε όλη την Ελλάδα, όπου λειτουργούν εκατοντάδες μονάδες παραγωγής ποικίλων αντίστοιχων προϊόντων, καθώς και άλλων οικοδομικών υλικών. Ωστόσο, εμφανίσεις καολίνη υπάρχουν στα νησιά Λέσβο, Κίμωλο, Κω και Θήρα, καθώς και στις Σάπες Ροδόπης και Γρίβα Κιλκίς. Η εξόρυξη του όμως γίνεται περιοδικά μόνο στη Μήλο και στα Λευκόγεια Δράμας. Τα δύο κοιτάσματα διαφέρουν ως προς την προέλευση.

Πιο συγκεκριμένα, ο καολίνης της Μήλου δημιουργήθηκε από υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων υπό όξινες συνθήκες[12]. Εκτός των άλλων συστατικών περιέχει:13-20% Al_2O_3 και 0,3-0,6% Fe_2O_3. Η χαμηλή ποιότητα του, οφείλεται κυρίως στην παρουσία οπαλιοειδούς πυριτίας και αλουνίτη (θειούχο ορυκτό). Στη Μήλο λειτουργούν οι εταιρίες IMERYS ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε (πρώην S&B) και ΙΝΤΕΡΜΠΕΤΟΝ ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (θυγατρική της TITAN). Η πρώτη, εξορύσσει περί τους 25 τόννους καολίνη ετησίως από το επιφανειακό ορυχείο στην περιοχή «Νίνος» της Μήλου κυρίως, αλλά και μια μικρή ποσότητα από την περιοχή «Ραλλάκι», όπου όμως η εξόρυξη καολίνη έχει πάρει μία φθίνουσα πορεία, καθώς η ποσότητα του ορυκτού εκεί βρίσκεται στο στάδιο της εξόφλησης. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής αυτής (80%), χρησιμοποιείται στην εγχώρια τσιμεντοβιομηχανία για την παραγωγή λευκού τσιμέντου, ενώ το υπόλοιπο, είτε χρησιμοποιείται ως πληρωτικό στις βιομηχανίες ελαστικών, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων κ.ά, είτε εξάγεται για την παραγωγή λευκού τσιμέντου[18].

Όσον αφορά τον καολίνη των Λευκογείων, αυτός είναι υπολειμματικού τύπου και έχει σχηματισθεί μέσω αποσάθρωσης γνευσίων και σχιστολιθικών γνευσίων[21]. Πέραν του κύριου ορυκτού καολινίτη, εμπεριέχονται χαλαζίας, άστριοι και μαρμαρυγίες. Εκτός των άλλων συστατικών περιέχει (μέσες τιμές): 18% Al_2O_3 και 2,5% Fe_2O_3. Αξίζει να αναφερθεί ότι, τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά και των δύο τύπων καολίνη τους καθιστούν ακατάλληλους για υψηλής ποιότητας επικαλυπτικά και πληρωτικά υλικά. Η παραγωγή των Λευκογείων, μέχρι το 2010 καταναλωνόταν εξ'ολοκλήρου από την εταιρία Filkeram Johnson, για την παραγωγή πλακιδίων δαπέδου και τοίχου[21] . Αναφορικά με τις εγχώριες βιομηχανικές ανάγκες για υψηλής ποιότητας καολίνη, αυτές ικανοποιούνται από εισαγωγές.

1.3. Διερεύνηση του Καολίνη ως Πρώτη Ύλη για την Παραγωγή Αλουμινίου

Από την περίοδο πριν τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, ξεκινά η δραστηριοποίηση διαφόρων φορέων όπως ερευνητικών κέντρων, εταιριών, πανεπιστημίων και ινστιτούτων για την ανάπτυξη μιας τεχνολογίας, η οποία θα καταστήσει δυνατή την αξιοποίηση κι άλλων αργιλούχων ορυκτών ως πρώτων υλών, πέραν του βωξίτη, για την παραγωγή αλουμινίου[22].

Οι σχετικές έρευνες που έχουν δημοσιευθεί[22-25],[5],[15], αναφέρονταν κυρίως στην αξιοποίηση αργίλων και ειδικότερα του καολίνη, με σχετικώς ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ο καολίνης αποτελεί μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμινίου και αυτό γιατί:

- Εξορρύσεται εύκολα, καθώς η εξόρυξη του συγκαταλέγεται στις επιφανειακές εκμεταλλεύσεις βιομηχανικών ορυκτών .
- Η διεργασία εκμετάλλευσης του είναι λιγότερο επιβλαβής για το περιβάλλον, έναντι του βωξίτη.
- Έχει ικανοποιητική περιεκτικότητα σε Al .

- Μετασχηματίζεται εύκολα σε μετακαολίνη, ένα άμορφο αργιλοπυριτικό υλικό, από το οποίο εξάγεται εύκολα το αλουμίνιο .

Εν γένει, στην πλειοψηφία των ερευνών που στοχεύουν στην ανάκτηση αλουμινίου από καολίνη, η θερμική κατεργασία αυτού εντός συγκεκριμένου θερμοκρασιακού εύρους κρίνεται ζωτικής σημασίας προκειμένου να καταστεί πιο διαλυτή η αλουμίνα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπό αυτές τις θερμοκρασίες,ο καολίνης μετασχηματίζεται σε μετακαολίνη, ένα ποζολανικό υλικό το οποίο συνήθως παράγεται από την θερμική κατεργασία των καολινών υπό θερμοκρασία 500°-900°C.

Με την πύρωση του καολίνη απομακρύνεται το υγροσκοπικό νερό (το προσροφημένο δηλαδή νερό σε πόρους, επιφάνειες κλπ) από το κύριο ορυκτό του καολίνη, τον καολινίτη ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), καταστρέφεται η κρυσταλλική του δομή και απομακρύνονται τα υδροξύλια (OH), τα οποία συνδέονται ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας άμορφης αργιλοπυριτικής φάσης, του μετακαολινίτη .Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αφυδροξυλίωση και είναι ενδόθερμη, λόγω της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση των χημικά συνδεδεμένων ιόντων υδροξυλίου. Αυτή εύκολα μπορεί να παρουσιασθεί από την παρακάτω αντίδραση:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \qquad (1.9)$$

Ο θερμικός μετασχηματισμός του καολινίτη, έχοντας αποτελέσει θέμα πολλών επιστημονικών ερευνών, έχει δείξει πως οι θερμικές παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά την διαδικασία της αφυδροξυλίωσης. Αυτές αναφέρονται στη συνέχεια, στο πειραματικό μέρος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας .

Αναφορικά με την βέλτιστη θερμοκρασία πύρωσης υπό την οποία παράγεται η ενεργή φάση του μετακαολινίτη, αυτή κυμαίνεται μεταξύ των 600° και 800°C και διαδραματίζει ιδιάζουσης σημασίας ρόλο στην αντιδραστικότητα του προκύπτοντος προϊόντος. Σε περίπτωση παρατεταμένης θέρμανσης, απομακρύνονται και τα υπόλοιπα υδροξύλια του μετακαολινίτη, παρατηρείται επανακρυσταλλοποίηση και προκύπτει ο σχηματισμός άμορφης πυριτίας, γ-

Al_2O_3 και ο σχηματισμός του μουλίτη με αποτέλεσμα την μείωση της αντιδραστικότητας του υλικού.

Επόμενο στάδιο των πειραματικών ακολουθιών, ομοίων με αυτή της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, αποτελεί η υδρομεταλλουργική διαδικασία της εκχύλισης του μετακαολίνη με χρήση διαφόρων εκχυλιστικών μέσων, κυρίως διαλυμάτων οξέων και βάσεων. Αυτή στοχεύει στην διάλυση του περιεχόμενου στον μετακαολίνη οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3), στο εκάστοτε εφαρμοζόμενο υδατικό διάλυμα. Μέσω αυτής της διεργασίας, οι ιδιότητες των φυσικών αργιλικών υλικών δύνανται να βελτιωθούν. Κατά την διάρκεια αυτής, ο μετακαολίνης επεξεργάζεται με χρήση υδατικών διαλυμάτων και ξεκινά από την από-συσσωμάτωση των αργιλικών σωματιδίων και την αφαίρεση των ενδεχόμενων διαλυτών ορυκτών προσμίξεων.

Γενικά, ως έχει παρατηρηθεί, η διάλυση της αλουμίνας από πυρωμένες αργίλους αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση του χρόνου εκχύλισης, υπό σταθερή θερμοκρασία ή την αύξηση της θερμοκρασίας σε καθορισμένη διάρκεια εκχύλισης.

1.3.2 Ερευνητικές Προσπάθειες για Εφαρμογή του Καολίνη ως Πρώτη Ύλη στην Παραγωγή Αλουμινίου

Ποικίλλες διαδικασίες εκχύλισης με οξύ έχουν διερευνηθεί σε πειραματική κλίμακα, για την παραγωγή αλουμίνας, είτε από καολίνη είτε από άλλες αργίλους, ενώ έχει δοκιμαστεί η χρήση διάφορων ανόργανων οξέων (HCl, H_2SO_4, H_2SO_3 και HNO_3). Στη συνέχεια ακολουθεί αναφορά σε επιλεγμένες έρευνες, βάσει του εκχυλιστικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε.

- **Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση υδροχλωρικού οξέος[23],[24]**

Από βιβλιογραφικές αναφορές[24], έχει καταστεί γνωστό πως κάποια από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα της χρήσης υδροχλωρικού έναντι άλλων οξέων είναι:

- Η ευκολία της διήθησης των ιζημάτων

- Η ευκολία απομάκρυνσης του σιδήρου και
- Η αδιαλυτότητα του διοξείδιου του τιτανίου, το οποίο είναι παρόν σε αρκετές αργίλους.

Το κυριότερο πρόβλημα που προκύπτει με την χρήση του υδροχλωρικού οξέος, είναι η σοβαρή διάβρωση. Παρόλα αυτά, η ανάπτυξη ανθεκτικών στη διάβρωση ελαστικών και πλαστικών, έλυσε εν μέρει αυτό το πρόβλημα κι έτσι η διάβρωση δεν αποτελεί πλέον ανασταλτικό παράγοντα σε αυτή την πειραματική μέθοδο. Παρακάτω ακολουθούν δύο ενδεικτικά παραδείγματα εργαστηριακών ερευνών για την εκχύλιση καολινιτικών αργίλων με χρήση υδροχλωρικού οξέος.

a. Εκχύλιση αλουμινίου από Σαουδοαραβική καολινιτική άργιλο[23]

Κατά αυτή την εργαστηριακής κλίμακας μελέτη, διερευνήθηκε η παραγωγή αλουμίνας από καολινιτική άργιλο μέσω πύρωσης αυτής και εκχύλισης του θερμικώς κατεργασμένου υλικού σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Απόρρεια των πειραμάτων ήταν η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για τα δύο βασικά βήματα της διαδικασίας. Αυτές είναι: πύρωση του καολίνη υπό θερμοκρασία 600 °C για 1 ώρα, εκχύλιση της θερμικώς κατεργασμένης αργίλου (αφότου αλεσθεί) σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 3 M και σε θερμοκρασία 100 °C, υπό συνθήκες που εξασφάλιζαν την επιστροφή του δημιουργούμενεου ατμού, πίσω στο δοχείο της εκχύλισης. Η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 1 ώρα και ο λόγος των βαρών υγρού προς στερεό ήταν ίσος με 10:1. Εν τέλει, η πειραματική αυτή ακολουθία επέφερε ποσοστό ανάκτησης αλουμίνας ίσο με 62,94%.

b. Εκχύλιση αλουμινίου από Ιρακική καολινιτική άργιλο[24]

Στα πλαίσια της εν λόγω πειραματικής έρευνας, μελετήθηκε η εξαγωγή και ανάκτηση αλουμίνας από λευκή καολινιτική άργιλο σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Σημαντικό συμπέρασμα αυτής είναι το γεγονός ότι, ο ρυθμός εκχύλισης βρέθηκε να αυξάνεται με την θερμοκρασία και τον χρόνο πύρωσης καθώς και την συγκέντρωση του οξέος. Ως βέλτιστες συνθήκες επιλέχθησαν οι εξής: πύρωση του καολίνη υπό θερμοκρασία 720°C για 45 λεπτά, εκχύλιση του θερμικώς κατεργασμένου υλικού σε διάλυμα περιεκτικότητας 28% κατά βάρος σε HCl για 45 λεπτά και σε θερμοκρασία

100°C. Οι συνθήκες αυτές επέφεραν ποσοστό εκχύλισης αλουμίνας ίσο με 99%, ενώ μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης παρουσία αερίου υδροχλωρίου καταβυθίστηκε χλωριούχο άλας του αργιλίου, με απόδοση 93%.

c. Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση χλωριούχου αργιλίου και μετέπειτα χρήση υδροχλωρικού οξέος[5]

Η κρατική υπηρεσία των Ηνωμένων Πολιτειών USBM (United States Bureau of Mines), διερεύνησε την εκχύλιση θερμικώς κατεργασμένου καολίνη για τον σχηματισμό βασικών διαλυμάτων χλωριούχου αργιλίου. Διεξήχθησαν πειράματα για την ενός σταδίου εκχύλιση με διάλυμα χλωριούχου αργιλίου ($AlCl_3$), καθώς και την μετέπειτα κατ'αντιρροή εκχύλιση τριών σταδίων με χρήση υδροχλωρικού οξέος. Επιπρόσθετα τα αποτελέσματα της εν λόγω πειραματικής ακολουθίας συγκρίθηκαν με την διαδικασία εκχύλισης σε διάλυμα HCl βάσει της ενεργειακής κατανάλωσης. Από την σύγκριση αυτή καθίσταται φανερό το ότι τα βασικά διαλύματα χλωριδίου που παράχθησαν κρυσταλλώθηκαν και έδωσαν την χημική ένωση $5AlCl_3 \cdot 8Al(OH)_3 \cdot 37.5H_2O$, η οποία διασπάται θερμικά σε αλουμίνα καταναλώνοντας το 61,6% της καταναλωθείσας ενέργειας συγκριτικά με την διάσπαση του $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

❖ Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση θειϊκού οξέος[15]

Στα πλαίσια αυτής της έρευνας επιχειρήθηκε η σύνθεση αλουμίνας από Νιγηριανή καολινιτική άργιλο. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων ο καολίνης μετασχηματίστηκε σε μετακαολίνη μέσω πύρωσης υπό θερμοκρασία 800°C για 3 ώρες. Ως δεύτερο βήμα, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση αυτού σε διάλυμα θειϊκού οξέος συγκέντρωσης 2M, ακολουθούμενη από καταβύθιση με χρήση αιθανόλης, η οποία αυξάνει την εκλεκτικότητα της διαδικασίας. Τέλος το καταβυθισθέν θειικό αλουμίνιο ξηράνθηκε και πυρώθηκε σε θερμοκρασία 1000 °C για 1 ώρα, διαδικασία που οδήγησε στον σχηματισμό γ-αλουμίνας με επιφάνεια 164 m^2/g, αποτέλεσμα θεμιτό συγκριτικά με την εμπορική αλουμίνα.

- **Εκχύλιση αλουμινίου με χρήση βάσεων**

Μέσω ποικίλων βιβλιογραφικών αναφορών[7],[22],[24] , καθίσταται φανερή η υπεροχή των όξινων διαδικασιών έναντι των βασικών για την κατεργασία των αργιλοπυριτικών υλικών και ειδικά των καολινών. Η πλειοψηφία των πειραμάτων εκχύλισης με βασικά διαλύματα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή διαλυμάτων μέτριας προς μικρής περιεκτικότητας σε αλουμίνα, ενώ η περιεκτικότητα σε πυρίτιο, η οποία αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα στην βιομηχανία αλουμινίου, ήταν υψηλή.

- **Εκχύλιση αλουμινίου από ευδιάλυτα άλατα αλουμινίου**

Σε διάφορες μελέτες, έχουν χρησιμοποιηθεί ανόργανα άλατα όπως το $(NH4)_2S0_4$, το NH_4HSO_4 ή το $NaHSO_4$, τα οποία κατεργάστηκαν θερμικώς μαζί με καολίνη για την παραγωγή μειγμάτων θειϊκών αλάτων αργιλίου και / ή θειϊκών αλάτων Na-Al μαζί με καολίνη που δεν αντέδρασε[25].

Επόμενο βήμα αυτών των δοκιμών αποτέλεσε η εκχύλιση των μειγμάτων ευδιάλυτων αλάτων - καολίνη σε υδατικό όξινο διάλυμα, με στόχο την παραγωγή αλουμινίου. Τέλος, αυτό το διάλυμα δέχεται περαιτέρω κατεργασία για την λήψη ενός καθαρού άλατος αλουμινίου από το οποίο μπορεί να παραχθεί καθαρό μεταλλικό αλουμίνιο.

- **Εκχύλιση αλουμινίου από θερμικώς κατεργασμένο μείγμα Καολίνη – Θειικού Αμμωνίου[28]**

Στα πλαίσια της εν λόγω μελέτης, χρησιμοποιήθηκε άργιλος με υψηλή περιεκτικότητα σε ορυκτά του αργιλίου (κυρίως βαιμίτη, διάσπορο και καολινίτη) και η οποία αναμείχθηκε με θειικό αμμώνιο. Εν συνεχεία, το μείγμα πυρώθηκε υπό θερμοκρασία 450 °C για 1 ώρα, ούτως ώστε η αλουμίνα να μετασχηματισθεί σε ένα υδατοδιαλυτό διπλό άλας θειικού αμμωνίου και θειικού αλουμινίου. Επόμενο βήμα της συγκεκριμένης πειραματικής ακολουθίας αποτελεί η εκχύλιση του πυρωμένου μείγματος σε αραιωμένο διάλυμα θειικού οξέος οξύτητας 3% κ.β για 30 λεπτά και σε θερμοκρασία 90°C. Το θειικό αλουμίνιο που σχηματίσθηκε, κρυσταλλώνεται από το διάλυμα οδηγώντας σε έναν πρώτο καθαρισμό. Μετά από περαιτέρω καθαρισμό, αυτοί προστίθενται σε διάλυμα αμμωνίας, όπου καταβυθίζεται υδροξείδιο του Al. Ύστερα από

πύρωση στους 1100 °C εντός περιστροφικής καμίνου, παράγεται αλουμίνα (Al_2O_3). Αξιοσημείωτα συμπεράσματα αυτής της μελέτης ήταν τα εξής:

- Απαιτείται χρήση περίσσειας ποσότητας θειϊκού αμμωνίου συγκριτικά με την θεωρητική ποσότητα, εξαιτίας της μεγάλης απώλειας $(NH_4)_2SO_4$ που σημειώνεται κατά την πύρωση του μείγματος.
- Η ανάκτηση της αλουμίνας αλλά και του θειϊκού αμμωνίου, δύναται να βελτιωθεί με κατάλληλη ρύθμιση του ρυθμού θέρμανσης κατά την πύρωση.

1.4 Στόχος Διπλωματικής Εργασίας

Με γνώμονα το γεγονός ότι, η παραγωγή αλουμινίου σήμερα αποτελεί έναν ενεργειακά κοστοβόρο και με σημαντικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα βιομηχανικό κλάδο, έχουν πραγματοποιηθεί ποικίλλες επιστημονικές έρευνες για την εύρεση μίας εναλλακτικής μεθόδου ή ορυκτής πρώτης ύλης που θα αποδειχθεί πιο συμφέρουσα και αποδοτική από την ήδη εφαρμοζόμενη. Προς την κατεύθυνση αυτή, η έρευνα που διεξήχθη στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, στοχεύει στη σύγκριση των διαφόρων μεθόδων που εχουν μελετηθεί για την εξαγωγή του αλουμινίου από τον καολίνη, ως προς την απόδοση τους, έτσι ώστε να αναδειχθούν μεταξύ αυτών οι πλέον υποσχόμενες, για περαιτέρω μελέτη. Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας μπορεί κανείς να αποφανθεί για τις πλέον αποδοτικές και κατάλληλες για εφαρμογή τεχνικές, μεταξύ αυτών που μελετήθηκαν.

Πρακτικά, η εξαγωγή του αλουμινίου από τον καολίνη μελετήθηκε σε δύο βασικές κατευθύνσεις. Στην πρώτη από αυτές, ο καολίνης κατεργάστηκε θερμικά, προκειμένου να μετατραπεί σε μετακαολίνη, από τον οποίο η εξαγωγή του αλουμινίου μελετήθηκε υδρομεταλλουργικά, χρησιμοποιώντας διάφορα εκχυλιστικά μέσα (οξέα, βάσεις, ιοντικό υγρό). Πιο συγκεκριμένα, τα εκχυλιστικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Ανόργανα Οξέα: υδροχλωρικό οξύ (HCl), νιτρικό (HNO_3) και θειϊκό οξύ (H_2SO_4)
- Οργανικά Οξέα: οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$), οξικό ($C_2H_4O_2$) και κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$)
- Βάσεις: καυστικό νάτριο (NaOH) , καυστικό κάλιο (KOH) και αμμωνία (NH_4OH) και
- Ιοντικό υγρό: [Hbet]TFSI

Στη δεύτερη κατεύθυνση, ο καολίνης κατεργάστηκε επίσης θερμικά σε μείγματα με επιλεγμένα ανόργανα άλατα ή οξέα, στοχεύοντας στο σχηματισμό ευδιάλυτων αλάτων του αλουμινίου και η εκχύλιση του αλουμινίου από τα σχηματιζόμενα άλατα μελετήθηκε μόνο παρουσία νερού. Πιο συγκεκριμένα, η κατεργασία του καολίνη έγινε πυρομεταλλουργικά σε μείγματα με ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) ή θειϊκό αμμώνιο [$(NH_4)_2SO_4$], ενώ μελετήθηκε επίσης και η εν θερμώ προσβολή του καολίνη με πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αφυδροξυλίωση του Καολίνη – Μετακαολίνης

2.1.1. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του καολίνη

Εικόνα 2.1. Ακατέργαστος καολίνης, μετά από λειοτρίβηση και κοσκίνιση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως κύρια πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε ακατέργαστος καολίνης (Εικόνα 2.1), όπως εξορύσσεται σε ορυχείο της Μήλου. Τον ακατέργαστο καολίνη είχε προμηθεύσει στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας η εταιρεία S&B ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ Α.Ε. που σήμερα ονομάζεται IMERYS ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε. και η οποία δραστηριοποιείται σε αυτόν το χώρο. Μια ποσότητα ίση με 2 kg από τον καολίνη, λειοτριβήθηκε και κοσκινίσθηκε σε μέγεθος κόκκων μικρότερο των 250 μm, προτού χρησιμοποιηθεί στις διάφορες πειραματικές διεργασίες. Στη Διπλωματική Εργασία, ο καολίνης αυτός συμβολίζεται με K-ML.

Μετά τη λειοτρίβηση και κοσκίνιση, ο καολίνης K-ML χαρακτηρίστηκε φυσικοχημικά. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του καολίνη περιλαμβάνει:

(1) χημική ανάλυση με τη μέθοδο XRF και τη μέθοδο της διαλυτοποίησης με 4 οξέα,
(2) ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD,
(3) θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TG)
(4) ανάλυση FTIR

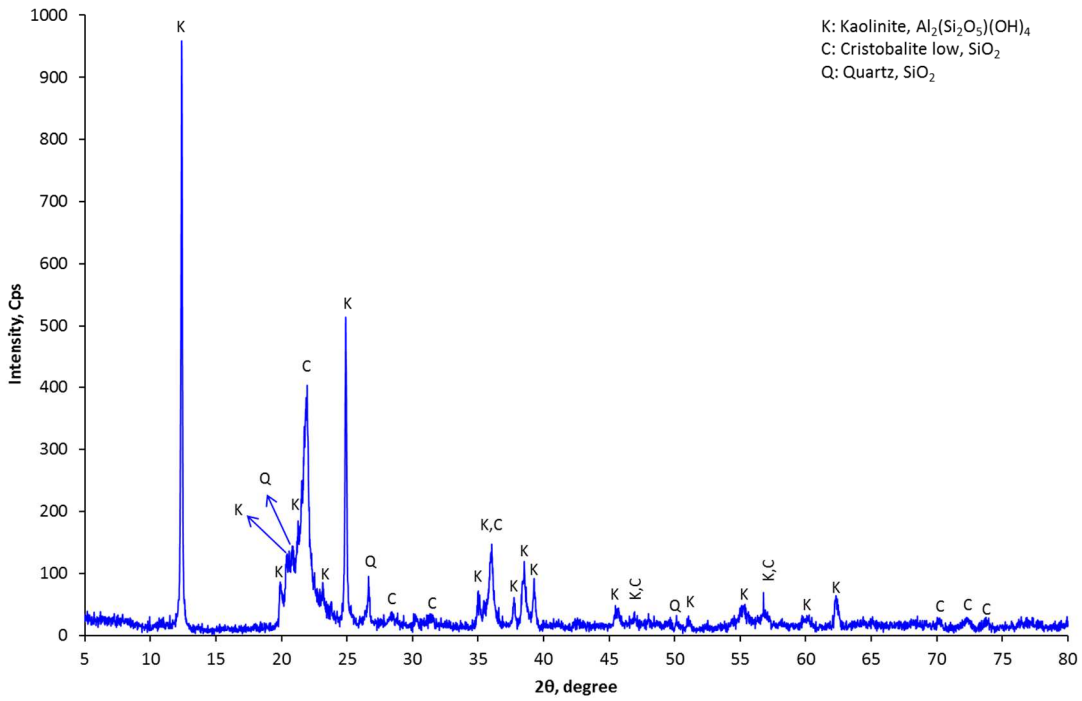
Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση του καολίνη που δίνεται στον Πίνακα 2.1, πρόκειται για ένα αργιλοπυριτικό υλικό με πολύ υψηλή περιεκτικότητα SiO_2 (> 70%) και υψηλή περιεκτικότητα Al_2O_3, ενώ απαντώνται σε πολύ μικρά ποσοστά και τα οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου. Ο καολίνης παρουσιάζει απώλεια κατά την πύρωση (Loss on Ignition – L.o.I.) της τάξης του 8% κ.β. Η απώλεια κατά την πύρωση υπολογίστηκε μετά από θέρμανση του καολίνη στους 1000 °C για 30 λεπτά, σύμφωνα με την εξής διαδικασία: αρχικά, 2 χωνευτήρια

πορσελάνης πυρώθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (1000° C) για 30 min. Στη συνέχεια, ψύχθηκαν σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 2 h και ζυγίστηκαν σε εργαστηριακό αναλυτικό ζυγό (W_o). Στο κάθε χωνευτήριο προστέθηκε 1 g στερεού δείγματος που ζυγίστηκε επί ξηρού σε εργαστηριακό αναλυτικό ζυγό ακριβείας (m_s). Τα χωνευτήρια με τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και παρέμειναν στους 1000° C για 30 min. Τέλος, ψύχθηκαν σε ξηραντήρα, όπου παρέμειναν για τουλάχιστον 2 h και ζυγίστηκαν εκ νέου (W_f). Η διαφορά των βαρών W_f και (W_o + m_s) ισούται με την απώλεια πύρωσης, η οποία δίνεται στον Πίνακα (2.1), ως ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος ξηρού δείγματος του στερεού.

Πίνακας 2.1. Χημική ανάλυση ακατέργαστου καολίνη

	Μέθοδος XRF			**Χώνευση με οξέα**		
	Δείγμα 1	Δείγμα 2	***Μ.Ο.***	Δείγμα 1	Δείγμα 2	***Μ.Ο.***
Οξείδιο			%wt			
SiO_2	72.90	72.62	***72.76***	71.31	71.05	***71.18***
Al_2O_3	20.06	20.36	***20.21***	19.91	20.48	***20.20***
Fe_2O_3	0.10	0.10	***0.10***	0.09	0.08	***0.09***
TiO_2	0.24	0.25	***0.24***	0.43	0.32	***0.37***
C	0.02	0.02	***0.01***	0.02	0.01	***0.01***
S	0.17	0.18	***0.17***	0.17	0.18	***0.17***
L.o.I.	7.99	8.15	***8.07***	7.99	8.15	***8.07***
ΣΥΝΟΛΟ			**101.57**			**100.09**

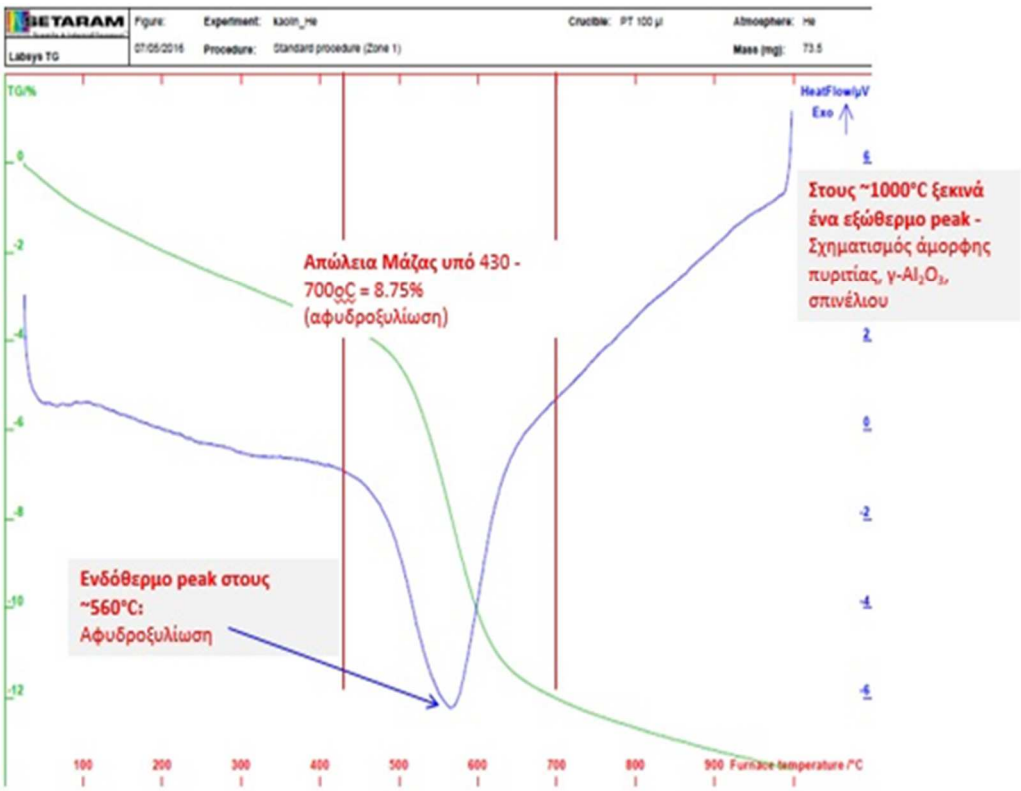
Το υψηλό ποσοστό απώλειας πύρωσης του καολίνη οφείλεται στο κρυσταλλικό νερό που περιέχεται στο πλέγμα του ορυκτού καολινίτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1 που παρουσιάζει το φάσμα από την XRD ανάλυση του καολίνη, ο καολινίτης αποτελεί την κύρια ορυκτολογική φάση του καολίνη, ενώ σημαντική είναι επίσης η παρουσία των πυριτικών ορυκτών χριστοβαλίτη και χαλαζία, τα οποία δικαιολογούν και την υψηλή συγκέντρωση Si στον καολίνη. Οι φάσεις αυτές, αποτελούν «ακαθαρσίες» για τον εμπορικό καολίνη και απομακρύνονται μετά από κατάλληλη επεξεργασία, έτσι ώστε ο εμπορικός καολίνης να αποτελείται μόνο από το ορυκτό καολινίτης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2 \cdot H_2O$).



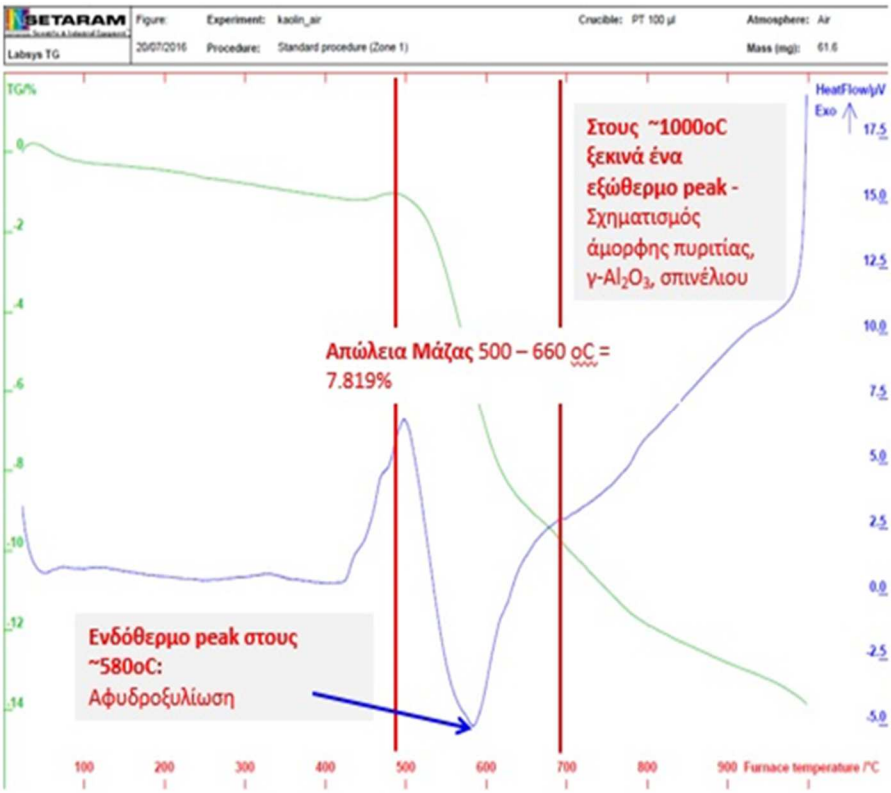
Σχήμα 2.1. Φάσμα XRD του ακατέργαστου καολίνη K-ML.

Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται τα φάσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (thermogravimetric analysis – TG) και της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Differencial Thermal Analysis, DTA) του καολίνη, οι οποίες έγιναν στο θερμοζυγό της εταιρείας SETARAM με ρυθμό 10° C/min και σε ατμόσφαιρα αέρα (Σχήμα 2.2α) και αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου - He (Σχήμα 2.2β).

Στο Σχήμα 2.2, η καμπύλη TG παρέχει πληροφορίες για τις μεταβολές βάρους του υλικού, συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το υλικό θερμαίνεται από θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 1000 ^{o}C. Οι μεταβολές βάρους του υλικού συνδέονται με μεταβολές στη δομή του που συνεπάγονται την παραγωγή κάποιων αερίων φάσεων. Ανάλογα, η καμπύλη DTA παρέχει πληροφορίες για μεταβολές (φυσικές ή χημικές) που συμβαίνουν στο υλικό, συναρτήσει της θερμοκρασίας και συνοδεύονται από έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας, χωρίς να δίνει όμως οποιαδήποτε πληροφορία για τυχόν μεταβολή του βάρους του υλικού.



(α)



(β)

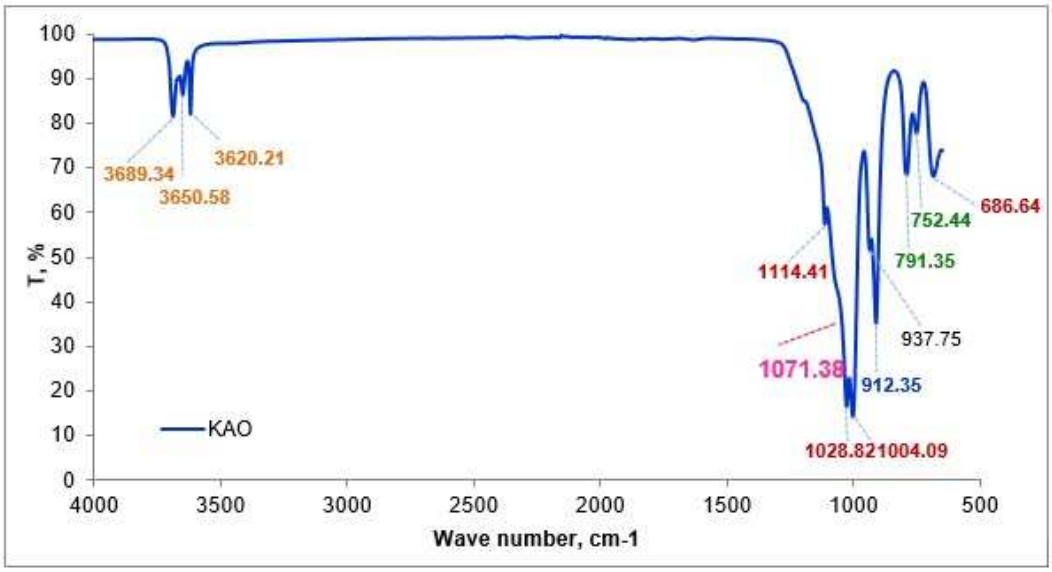
Σχήμα 2.2. Θερμοβαρυτομετρική και διαφορική θερμική ανάλυση καολίνη σε (α) αδρανή ατμόσφαιρα ηλίου – He και (β) σε ατμόσφαιρα αέρα.

Από την καμπύλη της μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (πράσινη γραμμή), παρατηρείται πως μέχρι τους 100 °C υπάρχει μία πολύ μικρή απώλεια μάζας, της τάξεως του 1,5% κ.β., η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού στους πόρους και την επιφάνεια του καολίνη. Στη ίδια καμπύλη, μεταξύ 100 °C και 400 °C, παρατηρείται απώλεια μάζας 4% κ.β. και αποδίδεται στην απομάκρυνση των υδροξυλίων (OH^-) της επιφάνειας, καθώς και στην αναδιοργάνωση του οκτάεδρου φύλλου - στρώματος[29,[31]. Μεταξύ 430 °C και 700 °C παρατηρείται απώλεια μάζας 8,75% κ.β., η οποία αντιστοιχεί στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη και στην διάσπαση του κρυσταλλικού του πλέγματος που οδηγεί στον σχηματισμό του μετακαολινίτη.

Αναφορικά με την καμπύλη DTA του Σχήματος 2.2, στο θερμοκρασιακό εύρος των 560°C περίπου, παρατηρείται μια κορυφή που αντιστοιχεί σε ενδόθερμη αντίδραση και η οποία αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη. Τέλος, στην περιοχή των 1000 °C διακρίνεται η εκκίνηση μίας κορυφής που αντιστοιχεί σε εξώθερμη αντίδραση, η οποία αφορά τον σχηματισμό του μουλίτη και της γ – αλουμίνας [29],[30].

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) του καολίνη παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3. Οι κορυφές του φάσματος του Σχήματος 2.3 στους κυματαριθμούς 3689,34, 3650,58 και 3620,21 cm^{-1} είναι χαρακτηριστικές των υδροξυλίων του καολινίτη[30]. Η κορυφή στον κυματαριθμό 1114,41 cm^{-1} συνδέεται με δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si, ενώ στον 1071,87 cm^{-1} με δονήσεις του δεσμού Si-O στη δομή του χαλαζία.

Η κορυφή στον κυματαριθμό 1028,82 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O των ορυκτών των αργίλων (όπως ο καολινίτης), ενώ στον 1004,09 cm^{-1} σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O. Εν συνεχεία, οι κορυφές στους κυματαριθμούς 937,75 και 912,35 cm^{-1}, αποδίδονται σε δονήσεις κάμψεις του δεσμού Al-OH και στην παραμόρφωση (deformation) των OH που συνδέονται με το Al^{3+}, αντίστοιχα[30],[45]. Τέλος, η κορυφή στα 791,35 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών του ελεύθερου SiO_2 και η κορυφή στα 752,44 cm^{-1} σε δονήσεις των δεσμών Si-O-Al, ενώ η κορυφή στα 686,64 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις του δεσμού Si-O.



Σχήμα 2.3 Φάσμα FTIR του καολίνη

2.1.2. Πειραματική διαδικασία

Ο μετακαολίνης αποτελεί ένα ποζολανικό υλικό υψηλής αντιδραστικότητας (reactiveness) που παράγεται κατά την πύρωση του καολίνη. Η πύρωση του καολίνη που λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (> 650° C), συνεπάγεται την απομάκρυνση των μορίων του νερού από το πλέγμα του καολινίτη ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) και επομένως, την καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του προς τη δημιουργία μίας άμορφης αργιλοπυριτικής φάσης που είναι γνωστή ως μετακαολινίτης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Η διεργασία αυτή ονομάζεται αφυδροξυλίωση του καολινίτη και εκφράζεται από την παρακάτω χημική αντίδραση:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O\uparrow \qquad (2.1)$$

Έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες έρευνες, αναφορικά με την θερμική μετατροπή του καολινίτη σε μετακαολινίτη, οι οποίες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι οι θερμικές παράμετροι επηρεάζουν σημαντικά την διαδικασία της αφυδροξυλίωσης[29],[31].

Αυτές είναι[29] :

a. Θερμοκρασία
b. Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας
c. Χρόνος παραμονής σε αυτήν
d. Ρυθμός ψύξης

Στην συγκεκριμένη Διπλωματική Εργασία, διεξήχθησαν πειράματα πύρωσης του καολίνη σε διάφορες θερμοκρασίες και χρόνους παραμονής (Πίνακας 2.2), προκειμένου να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την μετατροπή του καολίνη σε μετακαολίνη. Πιο συγκεκριμένα, έγιναν τα εξής πειράματα:

Πίνακας 2.2. Πειραματικές Συνθήκες Πύρωσης του Καολίνη

	Θερμοκρασία (°C)			
	650	***750***	***850***	***950***
Χρόνος (min)	60 90 180	90	60 90 120	90

Για την μελέτη της αφυδροξυλίωσης του καολινίτη χρησιμοποιήθηκε η κάμινος υψηλών θερμοκρασιών Thermowatt που βρίσκεται στο Εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του ΕΜΠ.

Σε κάθε πείραμα πύρωσης, τοποθετούνταν σε χωνευτήρια (σκαφίδια - boats) αλουμίνας δύο δείγματα καολίνη βάρους 1 εώς 2 g, τα οποία στη συνέχεια, τοποθετούνταν στο εσωτερικό της καμίνου των υψηλών θερμοκρασιών, όπου παρέμεναν σε μια καθορισμένη θερμοκρασία για προκαθορισμένο χρόνο. Η θερμοκρασία της καμίνου αυξανόταν μέχρι την καθορισμένη τιμή με ρυθμό 3°C ανά λεπτό και τα δείγματα του καολίνη παρέμεναν σε αυτή τη θερμοκρασία για ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα. Ύστερα, ακολουθούσε η ψύξη του φούρνου.

Κάθε δείγμα καολίνη ζυγιζόταν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας πριν και μετά από κάθε πείραμα πύρωσης και υπολογιζόταν η μεταβολή μάζας του καολίνη στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας – χρόνου. Αυτές οι μεταβολές μάζας σε συνδυασμό με την καμπύλη TG της μεταβολής του βάρους του καολίνη

συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.2), αλλά και την τιμή της απώλειας πύρωσης του καολίνη που μετρήθηκε κατά τον χαρακτηρισμό του (Πίνακας 2.1), χρησιμοποιήθηκαν για να επιλεγούν οι συνθήκες πύρωσης του καολίνη που συνεπάγονταν τη μέγιστη μεταβολή μάζας.

Επιπλέον, σε όλα τα στερεά δείγματα μετακαολίνη που ελήφθησαν από τις προαναφερόμενες δοκιμές έγινε ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD, ανάλυση φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και χημική ανάλυση, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διαφόρων μετάλλων, με τις μεθόδους της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS), μετά από τη διαλυτοποίηση τους (χώνευση) με 4 οξέα (4-acids digestion), όπως επίσης και με τη μέθοδο του φθορισμού με ακτίνες X (XRF). Αναφορικά με την πρώτη μέθοδο, πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε δείγμα, ενώ για την μέθοδο XRF οι επαναλήψεις ήταν τρείς.

2.1.3. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων - Συζήτηση

Στον Πίνακα 2.3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή μάζας του καολίνη στις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας πύρωσης / χρόνου παραμονής που εξετάστηκαν.

Πίνακας 2.3. Μεταβολή μάζας (% κ.β.) του καολίνη μετά από πύρωση

T, oC	*t, min*	*Δ mass, % κ.β.*
650	60	7.0693
650	90	7.3150
650	180	7.3869
750	90	7.6471
850	60	7.9074
850	90	7.8405
850	120	7.9542
950	90	7.7849

Θεωρώντας ότι η μεταβολή της μάζας του καολίνη οφείλεται αποκλειστικά στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη, η απόδοση της διεργασίας της πύρωσης του

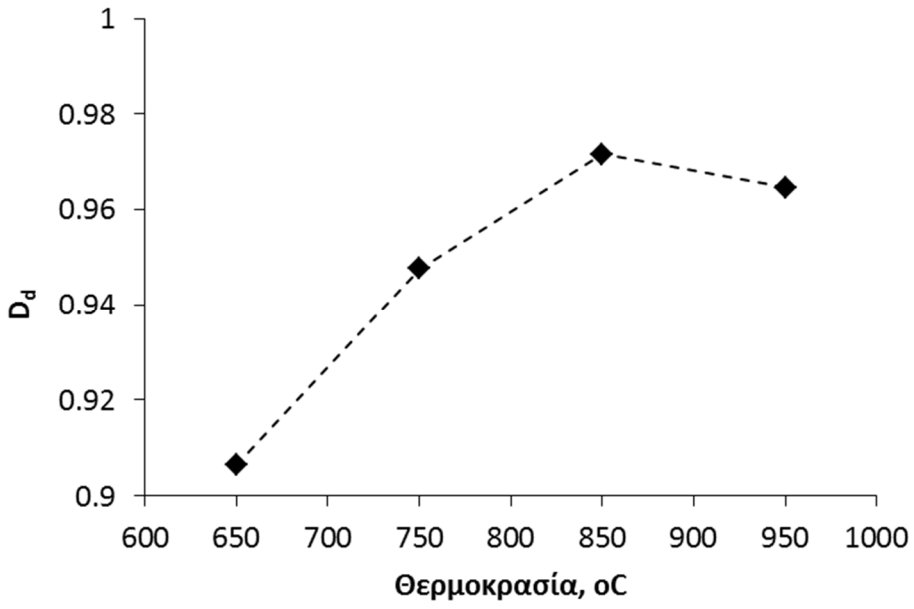
καολίνη ποσοτικοποιήθηκε μέσω του «βαθμού αφυδροξυλίωσης» του καολινίτη (D_d), σύμφωνα με την Εξίσωση (2.2).

$$D_d = 1 - \left({}^{m}/_{m_{max}}\right) \quad (2.2)$$

όπου *m* είναι η διαφορά βάρους του καολίνη πριν και μετά την πύρωση και m_{max} είναι το μέγιστο βάρος που μπορεί να χάσει ο καολίνης κατά την πύρωση, σύμφωνα με τη χημική ανάλυση που δίνεται στον Πίνακα 2.1.

Από την Εξίσωση (2.2) γίνεται σαφές ότι, η αφυδροξυλίωση του καολινίτη είναι πλήρης, όταν ο βαθμός αφυδροξυλίωσης γίνει ίσος με την μονάδα. Τότε θεωρητικά, ο καολινίτης έχει μετασχηματιστεί στην άμορφη αργιλοπυριτική φάση που ονομάζεται μετακαολινίτης.

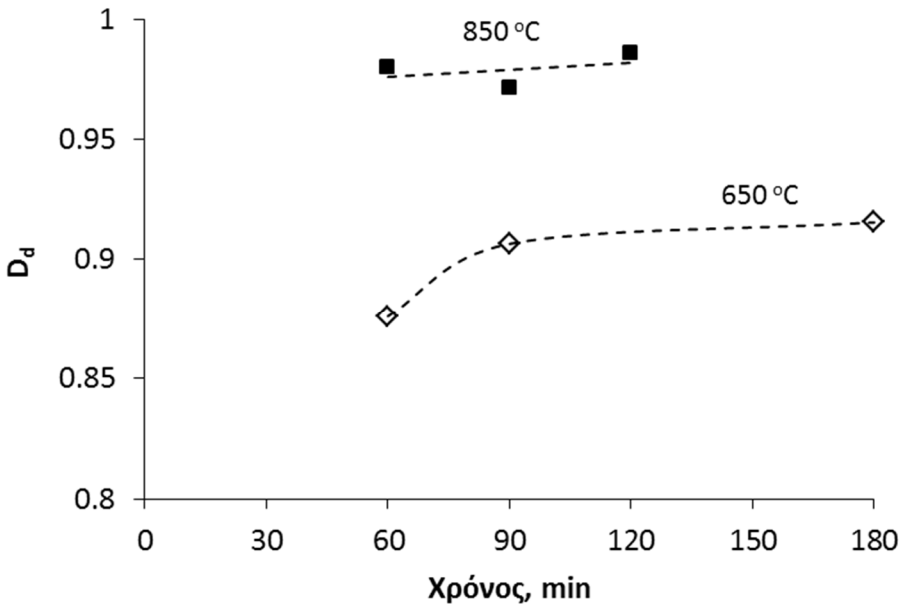
Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 2.3 και την απώλεια μάζας κατά την πύρωση του ακατέργασου καολίνη (L.o.I. στον Πίνακα 2.1), υπολογίστηκε ο βαθμός αφυδροξυλίωσης του καολινίτη, ο οποίος παρουσιάζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής στα επόμενα Σχήματα 2.4 και 2.5, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.4. Βαθμός αφυδροξυλίωσης του καολινίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας (t = 120 min)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4, μετά τους 650° C, η αφυδροξυλίωση του καολινίτη δεν προάγεται σημαντικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, μπορεί να πεί κανείς ότι βελτιώνεται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μέχρι

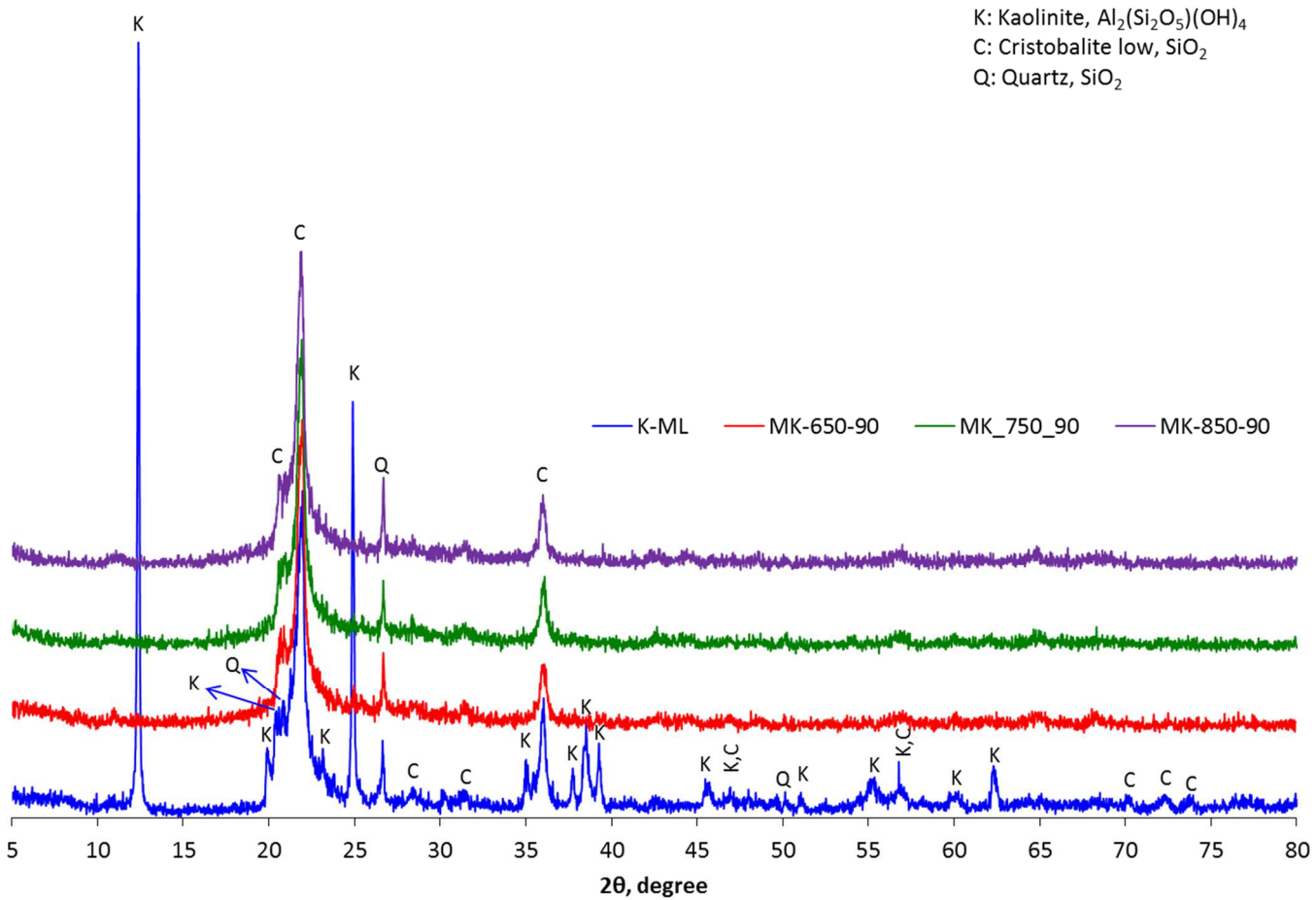
τους 850° C, όπου ο βαθμός αφυδροξυλίωσης γίνεται μέγιστος και ίσος με 0,97. Μετά από τους 850° C, ο βαθμός αφυδροξυλίωσης παραμένει σχεδόν αμετάβλητος με την αύξηση της θερμοκρασίας.



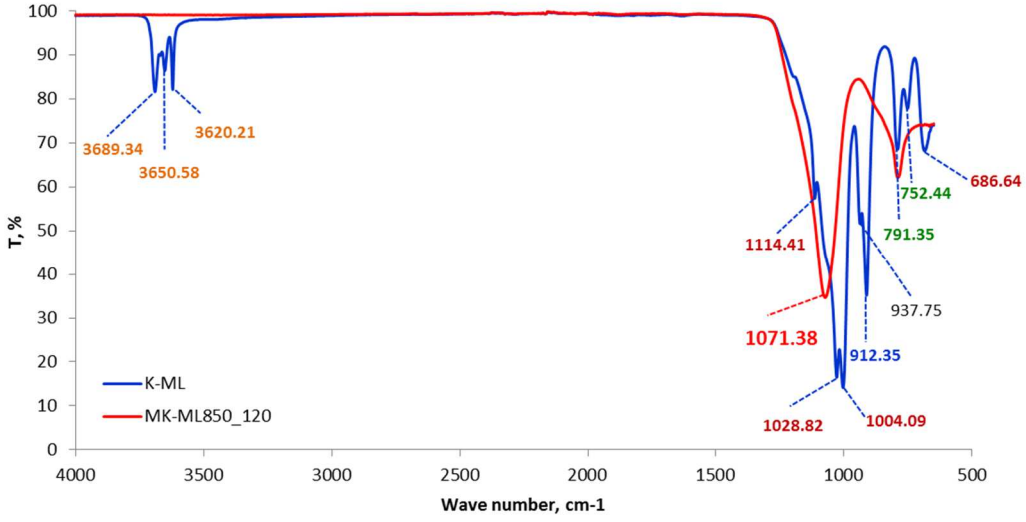
Σχήμα 2.5. Βαθμός αφυδροξυλίωσης του καολινίτη συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας

Από το Σχήμα 2.5 είναι φανερό ότι, ούτε ο χρόνος επιδρά ουσιαστικά στην αφυδροξυλίωση του καολίνη, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 650 °C. Με βάση λοιπόν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.4 και 2.5, οι συνθήκες που επιλέγηκαν για την πύρωση του καολίνη στην παρούσα Διπλωματική Εργασία ήταν θερμοκρασία 850° C και χρόνος 2 hs.

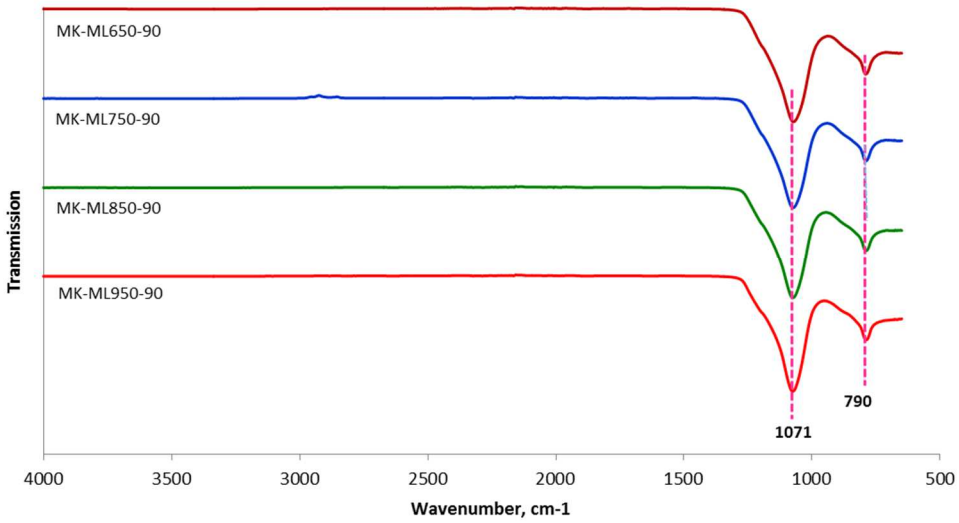
Σε αυτές τις συνθήκες διαπιστώθηκε επίσης, πλήρης μετασχηματισμός του καολινίτη σε μετακαολινίτη, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση (Σχήμα 2.6). Όπως φαίνεται στα διαγράμματα XRD του Σχήματος 2.6, οι κορυφές που αντιστοιχούν στο ορυκτό καολινίτης έχουν εξαφανιστεί πλήρως μετά την πύρωση του καολίνη, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία και τον χρόνο πύρωσης. Αντίθετα, οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πυριτικά ορυκτά χρυστοβαλλίτης και χαλαζίας, παραμένουν μετά την πύρωση του καολίνη. Οι ίδιες παρατηρήσεις έγιναν κατά την XRD ανάλυση, σε όλα τα στερεά δείγματα που ελήφθησαν μετά την πύρωση του καολίνη.



Σχήμα 2.6. Διαγράμματα XRD ανάλυσης του ακατέργαστου καολίνη, αλλά και μετά από πύρωση σε διάφορες θερμοκρασίες για 90 min.



Σχήμα 2.7. Φάσματα FTIR ανάλυσης του καολίνη πριν και μετά από πύρωση σε θερμοκρασία 850° C για 120 min.



Σχήμα 2.8. Φάσματα FTIR ανάλυσης των στερεών μετά την πύρωση του καολίνη σε διάφορες θερμοκρασίες για 90 min.

Τον πλήρη μετασχηματισμό του καολινίτη σε μετακαολινίτη στις συνθήκες 850 °C / 120 min επιβεβαιώνει και η ανάλυση FTIR του καολίνη πριν και μετά την πύρωση (Σχήμα 2.7). Στο ίδιο συμπέρασμα φτάνει κανείς και από την FTIR ανάλυση όλων των στερεών δειγμάτων που ελήφθησαν μετά από την πύρωση του καολίνη στις διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου (Σχήμα 2.8).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7, οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του καολίνη στην περιοχή κυματαριθμών 3700 – 3600 cm^{-1} και αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των υδροξυλίων που είναι είτε δεσμευμένα με το Al (Al-O-H stretching), είτε κρυσταλλωμένα στο πλέγμα του καολινίτη, είτε ροφημένα στην επιφάνεια του στερεού[30], εξαφανίζονται στο φάσμα του μετακαολίνη. Ομοίως και οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του καολίνη στους κυματαριθμούς 912 και 937 cm^{-1} και συνδέονται επίσης με δονήσεις κάμψης του δεσμού Al-OH και την παραμόρφωση των OH (που συνδέονται με το Al^{3+})[30],[40] αντίστοιχα, εξαφανίζονται στο φάσμα του μετακαολίνη. Οι μεταβολές αυτές αποτελούν ισχυρή ένδειξη της πλήρους αφυδροξυλίωσης του καολινίτη.

Επιπλέον, οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του καολίνη στην περιοχή κυματαριθμών 1114 - 1004 cm^{-1} και συνδέονται με τις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-Si και Si-O του καολινίτη, συγχωνεύονται σε μία ευρεία κορυφή μικρότερης έντασης στον κυματαριθμό 1070 cm^{-1}. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του καολινίτη (layer structure), καθώς και στη δημιουργία άμορφων δομών, δηλαδή του μετακαολίνη[30]. Μάλιστα, η κορυφή στον κυματαριθμό 1070 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των φύλλων των τετραέδρων του SiO_2. Τέλος, η κορυφή στα 791 cm^{-1} που παρουσιάζεται και στα δύο φάσματα, αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών του ελεύθερου SiO_2[30], οι οποίοι συνδέονται με την ύπαρξη των πυριτικών ορυκτών χριστοβαλλίτη και χαλαζία που παραμένουν αμετάβλητα μετά την πύρωση.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των διαφόρων στερεών που ελήφθησαν από τα πειράματα πύρωσης του καολίνη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4. Όπως φαίνεται σε αυτόν, ο μετακαολίνης διακρίνεται από αυξημένη περιεκτικότητα οξειδίων του αργιλίου και κυρίως του πυριτίου, γεγονός που οφείλεται στην απομάκρυνση των υδροξυλίων από το πλέγμα του καολινίτη και που συνεπάγεται την % κ.β. αύξηση των προαναφερόμενων οξειδίων (φαινομενική αύξηση).

Πίνακας 2.4. Χημική ανάλυση του ακατέργαστου καολίνη (K-ML) και των δειγμάτων μετακαολίνη (MK)

Δείγμα	K-ML	MK (650/60)*	MK (650/90)	MK (650/180)	MK (750/90)	MK (850/60)	MK (850/90)	**MK (850/120)**	MK (950/90)
Oxides					**mass (wt%)**				
Al_2O_3	20.20	21.86	21.31	21.22	22.29	22.02	20.25	**21.33**	21.44
SiO_2	71.18	78.14	78.11	78.15	77.71	77.98	79.23	**77.86**	78.56
Fe_2O_3	0.09	0.00	0.10	0.09	0.00	0.00	0.12	**0.10**	0.00
TiO_2	0.37	0.00	0.48	0.54	0.00	0.00	0.40	**0.33**	0.00
C								**0.01**	
S								**0.06**	
L.o.I.	8.07							**0.34**	
TOTAL	99.91	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	**100.03**	100.00

(*) σε παρένθεση δίνονται οι συνθήκες πύρωσης: θερμοκρασία (° C) / χρόνος (min).

2.2 Εξαγωγή αλουμινίου από τον μετακαολίνη

2.2.1. Εκχύλιση Al σε υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων

2.2.1.1.Χημικά αντιδραστήρια και πειραματική διάταξη και διαδικασία

Η εξαγωγή του Al από τον μετακαολίνη με χρήση υδατικών διαλυμάτων οξέων και βάσεων έγινε χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια:

- **Οξέα**

Τα υδατικά διαλύματα των οξέων και κυρίως των ανόργανων, θεωρούνται με βάση ποικίλες έρευνες ως η βέλτιστη επιλογή εκχυλιστικού μέσου για την εξαγωγή του αλουμινίου από αργίλους[5],[7],[15],[22-24]. Στην συγκεκριμένη Διπλωματική Εργασία, μελετήθηκε η εκχύλιση του αλουμινίου από τον μετακαολίνη, τόσο με οργανικά όσο και ανόργανα οξέα, ως εκχυλιστικά μέσα. Πιο συγκεκριμένα, για την μελέτη αυτή παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα έξι οξέων, συγκέντρωσης 1N το καθένα. Για τις εν λόγω παρασκευές έγινε χρήση πυκνών οξέων υψηλής καθαρότητας.

Τα οξέα αυτά ήταν τα εξής:

i. Υδροχλωρικό οξύ, HCl: είναι υδατικό διάλυμα του αέριου υδροχλωρίου με το οποίο έχει και τον ίδιο χημικό τύπο. Έχει μοριακή μάζα ίση με Mr = 36,46 g/mol και πυκνότητα d = 1,19 g/ml. Συγκαταλέγεται στα ανόργανα οξέα και είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό με πολλές βιομηχανικές εφαρμογές .

ii. Νιτρικό οξύ, HNO_3: είναι μία ισχυρά διαβρωτική ουσία. Η μοριακή του μάζα ισούται με Mr = 62,99 g/mol και πυκνότητα d = 1,5129 g/ml. Αντιδρά με βάσεις και βασικά οξείδια σχηματίζοντας άλατα.

iii. Θειϊκό οξύ, H_2SO_4: είναι πλήρως διαλυτό στο νερό σε όλες τις συγκεντρώσεις. Η μοριακή του μάζα ισούται με Mr = 98,08 g/mol και πυκνότητα d = 1,84 g.ml. Αποτελεί ανόργανο, ισχυρό οξύ και όταν είναι θερμό και πυκνό προκαλεί την οξείδωση ενώσεων .

iv. Οξαλικό οξύ, $C_2H_2O_4$: ή αλλιώς αιθανοδιικό οξύ. Είναι ένα άχρωμο στερεό, αποτελεί την απλούστερη μορφή δικαρβοξυλικού οξέος και ανήκει στην

οικογένεια των οργανικών οξέων. Στην άνυδρη του μορφή έχει μοριακή μάζα ίση με Mr = 90,03 g/mol και πυκνότητα d = 1,9 g/ml.

v. Κιτρικό οξύ, $C_6H_8O_7$: είναι ένα ασθενές οργανικό τρικαρβοξυλικό οξύ και είναι ευδιάλυτο στο νερό, την αλκοόλη και τον αιθέρα. Η μοριακή του μάζα είναι ίση με Mr = 192,12 g/mol και πυκνότητα d = 1,66 g/ml.

vi. Οξικό οξύ, $C_2H_4O_2$: ονομάζεται αλλιώς και αιθανικό οξύ. Είναι ανόργανο οξύ και ανήκει στην ομάδα των μονοκαρβοξυλικών, που θεωρητικά προκύπτουν από αλκάνια, όταν ένα άτομο Η αντικατασταθεί με τη ρίζα $COOH^-$. Έχει μοριακή μάζα Mr = 60,05 g/mol και πυκνότητα d = 1,05 g/ml.

- **Βάσεις**

Η εκχύλιση του Al από τον μετακαολίνη μελετήθηκε, χρησιμοποιώντας και υδατικά διαλύματα βάσεων. Για την μελέτη αυτή, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 1 N από τρείς ευρέως γνωστές βάσεις. Αυτές ήταν:

i. Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH: ονομάζεται επίσης καυστικό νάτριο ή καυστική σόδα. Έχει μοριακή μάζα ίση με Mr = 39,997 g/mol και πυκνότητα d = 2,13 g/ml. Είναι ουσία λευκή κρυσταλλική, πολύ υγροσκοπική που απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα. Για αυτό τον λόγο, κρίνεται απαραίτητη η αεροστεγής αποθήκευση του. Αποτελεί μία ιδιαίτερα ευδιάλυτη χημική ένωση στο νερό και η διάλυση αυτή είναι ισχυρά εξώθερμη.

ii. Υδροξείδιο του καλίου, KOH: είναι επίσης γνωστό και ως καυστικό κάλιο ή καυστική ποτάσα. Η μοριακή του μάζα ισούται με Mr = 56,1056 g/mol και πυκνότητα d = 2,12 g/ml. Αποτελεί μία ισχυρή βάση και μία υγροσκοπική και ευδιάλυτη στο νερό ουσία. Κατά την διάλυση αυτή εκλύει μεγάλη ποσότητα θερμότητας.

iii. Υδροξείδιο του αμμωνίου, NH_4OH: Η χημικά καθαρή αμμωνία ή αλλιώς η άνυδρη αμμωνία, είναι ένα άχρωμο αέριο αποπνικτικής οσμής. Σε υδατικά διαλύματα, όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια των εν λόγω πειραμάτων, βρίσκει πολλές εφαρμογές και χρήσεις , κυρίως ως αντιδραστήριο.

Για τα πειράματα εκχύλισης του Al από τον μετακαολίνη με υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που εικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 2.2).

Εικόνα 2.2.Πειραματική διάταξη εκχύλισης

Το σύστημα εκχύλισης περιελάμβανε τα εξής μέρη:

- Γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας με 5 ανοίγματα, που αποτελεί το δοχείο της διεργασίας (χωρητικότητας 500 ml)
- Θερμομανδύας (Heater), που θερμαίνει τον σφαιρικό αντιδραστήρα
- Ρυθμιστής θερμοκρασίας (Controller), μέσω του οποίου σταθεροποιείται η θερμοκρασία στο διάλυμα στην επιθυμητή τιμή
- Θερμοστοιχείο, που ανιχνεύει την θερμοκρασία του διαλύματος και σε συνδυασμό με τον ρυθμιστή της θερμοκρασίας τη διατηρούν σταθερή
- Υάλινος Ψυκτήρας, που συμπυκνώνει τους παραγόμενους ατμούς και επαναφέροντας τους στον αντιδραστήρα, διατηρεί σταθερή τη σύνθεση του διαλύματος.

- Μηχανικός αναδευτήρας, ο οποίος αναδεύει τον πολφό που σχηματίζεται από το εκχυλιστικό μέσο και το στερεό.
- Ρότορας, ο οποίος διατηρεί σταθερό τον ρυθμό ανάδευσης του μηχανικού αναδευτήρα

Στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για τη διεξαγωγή των δοκιμών εκχύλισης.

Πίνακας 2.5. Πειραματικές συνθήκες εκχύλισης με υδατικά διαλύματα

Παράμετρος	***Τιμή***
Όγκος διαλύματος	300 mL
Συγκέντρωση δαιλύματος	1 N
Λόγος στερεών / υγρό (S/L)	1% w/v (1 g / 100 mL)
Χρόνος παραμονής	24 h
Θερμοκρασία	80 °C
Ταχύτητα ανάδευσης	500 rpm

Πρακτικά, σε κάθε πείραμα εκχύλισης γινόταν αρχικά η συνδεσμολογία της πειραματικής διάταξης (Εικόνα 2.1). Στη συνέχεια, τοποθετούνταν στον σφαιρικό αντιδραστήρα 300 mL από το εκάστοτε διάλυμα εκχύλισης και ξεκινούσε η θέρμανση του διαλύματος και η ανάδευση. Όταν η θερμοκρασία σταθεροποιούνταν στην καθορισμένη τιμή (80 ^{o}C), ζυγίζονταν 3 g μετακαολίνη, τα οποία προστείθονταν στον αντιδραστήρα, αφότου η ανάδευση είχε διακοπεί. Η προσθήκη του στερεού είχε ως συνέπεια μικρή μείωση της θερμοκρασίας. Εν συνεχεία, ενεργοποιούνταν και πάλι η ανάδευση και όταν η θερμοκρασία έφτανε τους 80 °C, η χρονική αυτή στιγμή θεωρούνταν ο χρόνος t_0 για το κάθε πείραμα.

Κατά τη διάρκεια κάθε πειράματος, λαμβάνονταν με υάλινο βαθμονομημένο σιφώνιο δείγματα των 10 mL για ανάλυση, στα χρονικά διαστήματα 0,5 , 1, 2, 4 και 6 ώρες (κατά τις λήψεις αυτές διακόπτεται η ανάδευση προς αποφυγή σπασίματος του σιφωνίου). Κάθε δείγμα διηθούνταν με μικροηθμό μεμβράνης 45 μm και το διήθημα φυλασσόταν σε πλαστικό μπουκαλάκι. Μετά από 24 ώρες, διακοπτόταν η λειτουργία της πειραματικής διάταξης, ο σφαιρικός

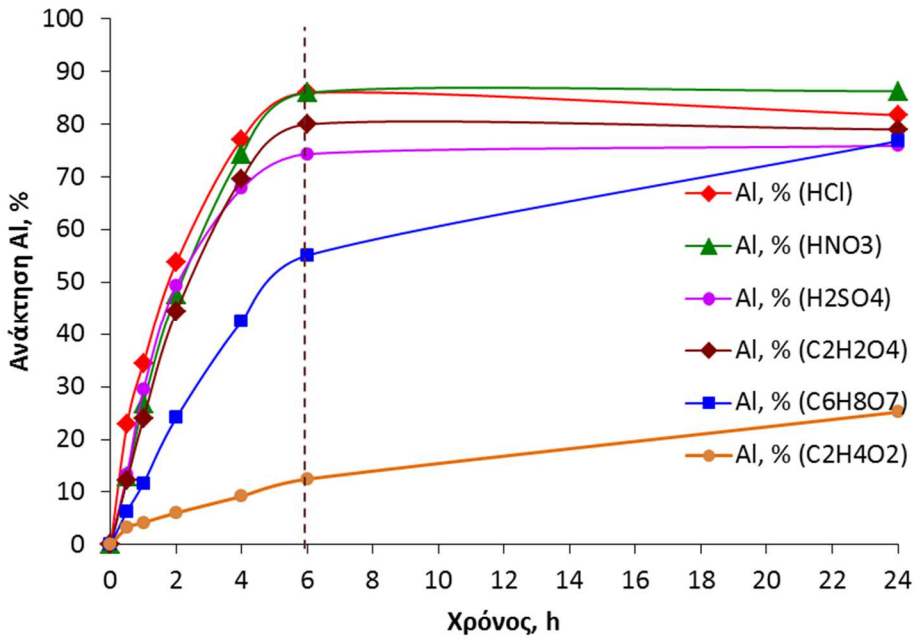
αντιδραστήρας αποσυναρμολογούνταν και ακολουθούσε διήθηση του πολφού με μικροηθμό.

Μετά τη διήθηση του πολφού και το διαχωρισμό στερεού - υγρού, το στερεό ξεπλενόταν καλά με απιονισμένο νερό, τοποθετούνταν σε ύαλο ωρολογίου μαζί με τον ηθμό και ξηραινόταν στους 104 ^{o}C. Το διάλυμα, τοποθετείτο σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL και ύστερα από ψύξη μέχρι θερμοκρασίας περιβάλλοντος, γινόταν η ογκομέτρησή του με προσθήκη απιονισμένου νερού.

Τα διαλύματα που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια, αλλά και στο τέλος όλων των πειραμάτων αναλύθηκαν με την μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS), ενώ τα στερεά, με τις μεθόδους περιθλασιομετρίας με ακτίνες X (XRD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

2.2.1.2. Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση

Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται η % ανάκτηση αλουμινίου από τον μετακαολίνη που σημειώθηκε κατά την εκχύλιση με τα διάφορα οξέα, ως συνάρτηση του χρόνου.

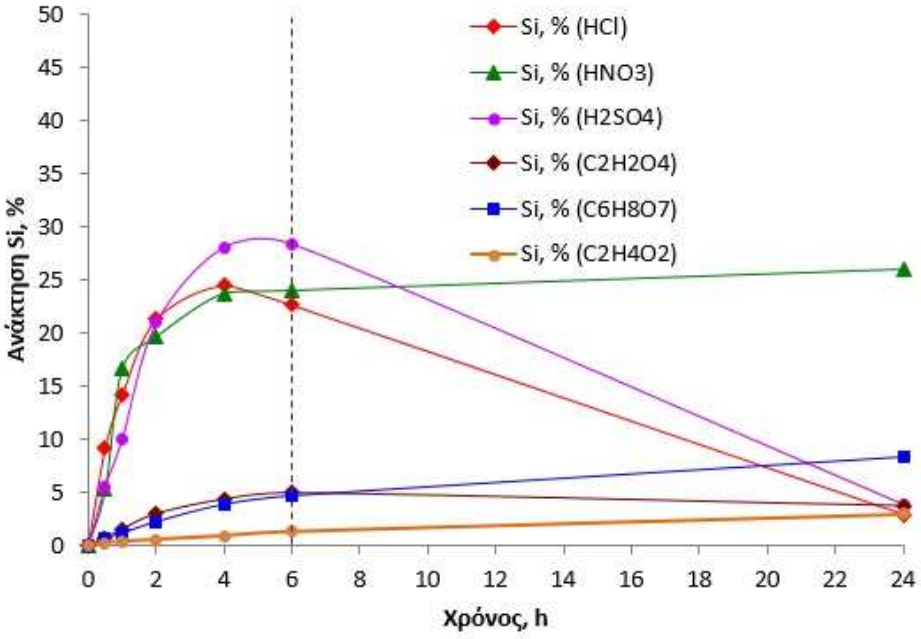


Σχήμα 2.9. Ανάκτηση (%) Al συναρτήσει του χρόνου (εκχύλιση με οξέα)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9, η % ανάκτηση Al είναι γενικά, υψηλότερη στα διαλύματα των ανόργανων οξέων, από ότι σε αυτά των οργανικών. Εξαίρεση αποτελεί το οξαλικό οξύ ($C_2H_2O_4$), στο οποίο η ανάκτηση Al είναι εξίσου υψηλή. Σε ότι αφορά στα τρία ανόργανα οξέα και το οξαλικό οξύ, η % ανάκτηση Al αυξάνεται αρχικά με μεγάλη ταχύτητα, μέχρι τις 4 πρώτες ώρες. Τις επόμενες δύο ώρες και μέχρι τις 6 ώρες από τη αρχή του πειράματος, η συγκέντρωση Al αυξάνεται με μικρό ρυθμό, ενώ στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος, δε φαίνεται να μεταβάλλεται. Ωστόσο, στην περίπτωση του υδροχλωρικού και του οξαλικού οξέος, παρατηρείται μια ελάχιστη μείωση της συγκέντρωσης του Al στο διάλυμα της εκχύλισης μεταξύ 6 και 24 h, η οποία είναι πιο εμφανής στην περίπτωση του HCl.

Στην περίπτωση των δύο οργανικών οξέων, κιτρικού και οξικού, η % ανάκτηση Al σε συνάρτηση με το χρόνο φαίνεται να έχει την ίδια τάση με τα ανόργανα οξέα, με εμφανή όμως υστέρηση. Πρακτικά, η εκχύλιση του Al στο κιτρικό οξύ μεγιστοποιείται στις 24 ώρες, ενώ στο ίδιο διάστημα εκχυλίζεται στο οξικό οξύ, μόλις το 25% του Al από τον μετακαολίνη.

Στο διάγραμμα του Σχήματος 2.10 παρουσιάζεται η % ανάκτηση Si από τον μετακαολίνη, συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα των διαφόρων οξέων.



Σχήμα 2.10. % ανάκτηση Si συναρτήσει του χρόνου (εκχύλιση με οξέα)

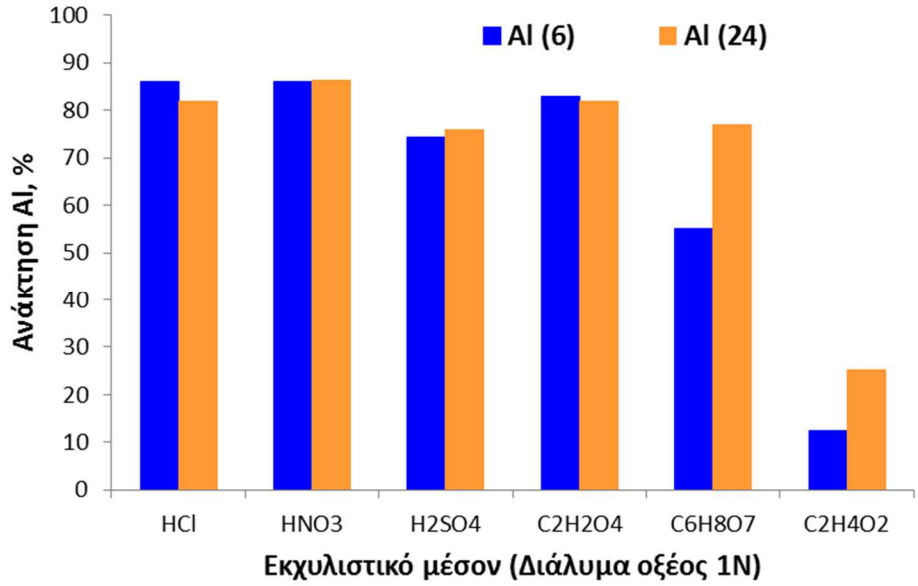
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, στις 6 πρώτες ώρες η % ανάκτηση Si στο διάλυμα εκχύλισης των ανόργανων είναι υψηλότερη από αυτή στα διαλύματα των οργανικών οξέων, προσεγγίζοντας 20 – 30 %. Μετά τις 6 h και μέχρι το πέρας των πειραμάτων, η συγκέντρωση Si στο HNO_3 παραμένει πρακτικά σταθερή, ενώ στα διαλύματα των οξέων HCl και H_2SO_4 μειώνεται ραγδαία. Αυτό πιθανά να οφείλεται σε δευτερογενή καταβύθιση του διαλελυμένου Si.

Στην περίπτωση των οργανικών οξέων, η εκχυλισιμότητα του Si ήταν εξαιρετικά χαμηλή. Ειδικότερα, στην περίπτωση του οξαλικού οξέος ήταν λιγότερο από 5%. Το γεγονός αυτό, καθιστά ευνοϊκότερη τη χρήση του οξαλικού οξέος, μεταξύ των οργανικών και ανόργανων οξέων που εξετάστηκαν, για την εκχύλιση του αλουμινίου από τον μετακαολίνη.

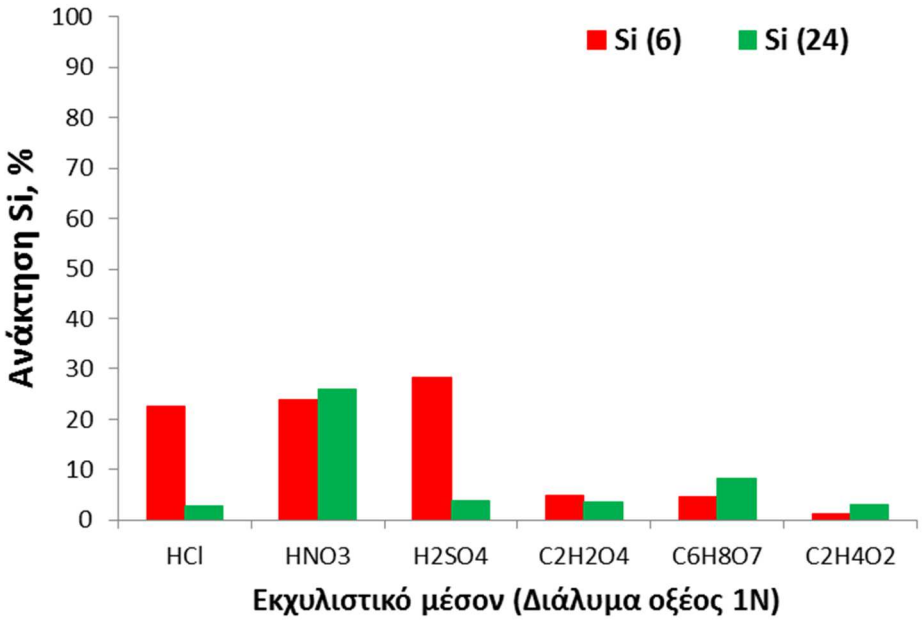
Από τα πειραματικά αποτελέσματα, αυτά που χρήζουν περαιτέρω μελέτης είναι εκείνα των 6 h και 24 h που αφορούν στα οξέα HCl, HNO_3 και $C_2H_2O_4$. Και αυτό διότι, τα δύο πρώτα οξέα επιτυγχάνουν τη μεγαλύτερη ανάκτηση Al, ενώ το τρίτο συνδέεται με τη μικρότερη ανάκτηση Si. Ειδικότερα, αναφορικά με την ανάκτηση Al και Si στα τρία αυτά εκχυλιστικά μέσα ισχύουν τα ακόλουθα:

1. Τα οξέα HCl, HNO_3 επιτυγχάνουν τη μεγαλύτερη ανάκτηση Al με το πέρας των έξι πρώτων ωρών (Σχήμα 2.11), αλλά στο ίδιο χρονικό διάστημα σημειώνουν και πολύ υψηλή ανάκτηση Si (Σχήμα 2.12). Μάλιστα, η περιεκτικότητα Si στις 6 h στα διαλύματα των HCl και HNO_3 είναι μεγαλύτερη από 0,6 g/L[2] (0,827 g/L και 0,818 g/L, αντίστοιχα) που θέτει η βιομηχανία αλουμινίου ως αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης διαλελυμένου Si στο φέρον διάλυμα πριν την καταβύθιση της αλουμίνας. Επομένως, αυτό αποτελεί βασικό μειονέκτημα για τα δύο εκχυλιστικά μέσα για το διάστημα των 6 ωρών. Στις επόμενες 18 h και μέχρι την ολοκλήρωση των πειραμάτων (24 h) η συγκέντρωση Si στο HNO_3 παραμένει ίδια, γεγονός που το καθιστά μη υποσχόμενο για τη διεργασία που μελετάται. Στο ίδιο διάστημα, η συγκέντρωση Si στο HCl γίνεται 0,0638 g/L, συνεπώς το HCl θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέσο εκχύλισης του Al με διάρκεια της διεργασίας 24 h.
2. Στο οξαλικό οξύ, στις 6 πρώτες ώρες ανακτάται το 80% του Al που είναι λίγο μικρότερο από το αντίστοιχο των HCl και HNO_3 (86%), αλλά η

συγκέντρωση Si είναι πολύ μικρή (0,179 g/L) και παραμένει σχεδόν ίδια και στις επόμενες 18 h, καθιστώντας ελκυστικό το $C_2H_2O_4$ ως εκχυλιστικό μέσο με διάρκεια της διεργασίας 6 h.

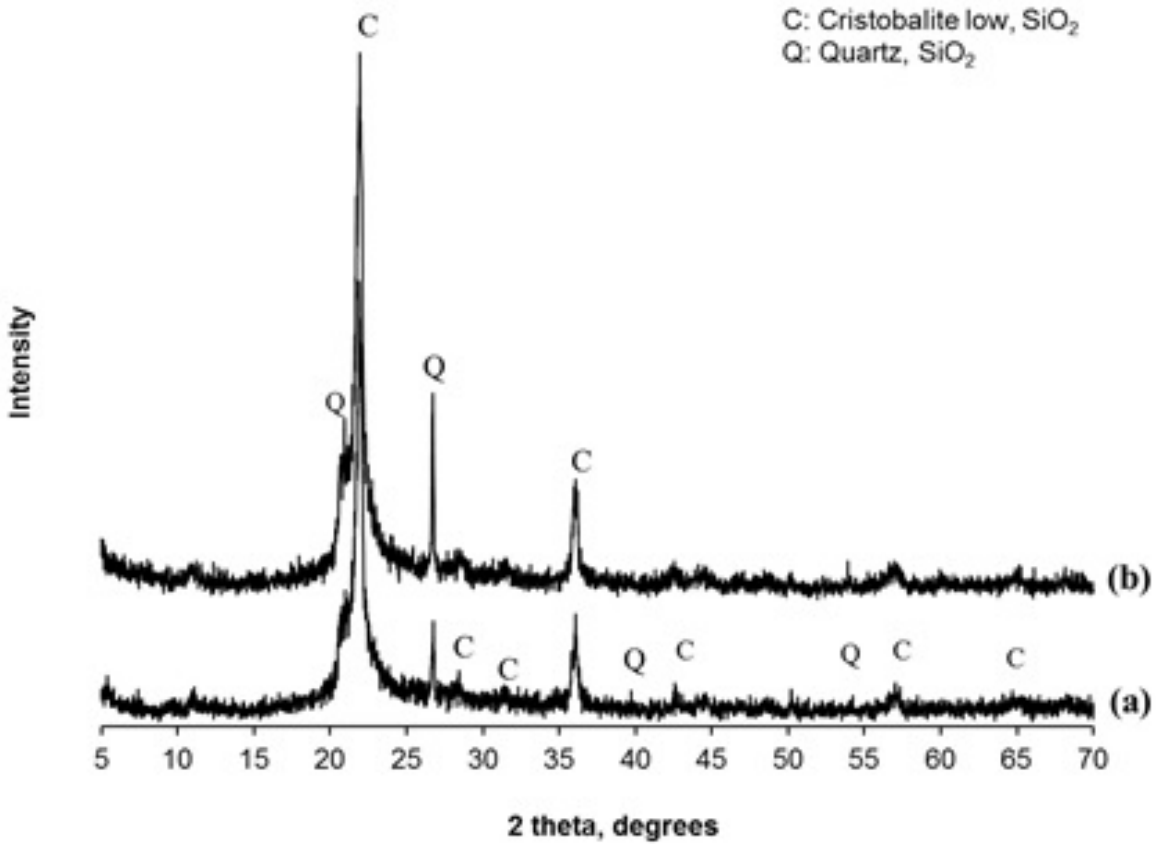


Σχήμα 2.11. % ανάκτηση Al στα διαλύματα οξέων στις 6 h και 24 h



Σχήμα 2.12. % ανάκτηση Si στα διαλύματα των οξέων στις 6 h και στις 24 h

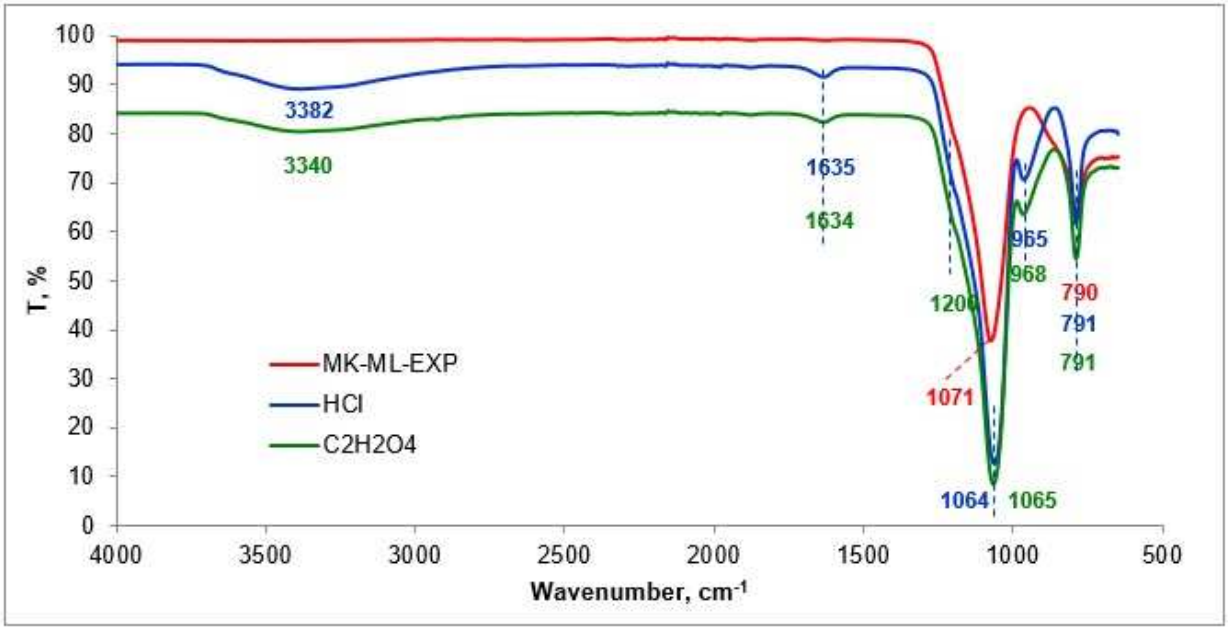
Η ανάλυση XRD των στερεών που ελήφθησαν μετά τις εκχυλίσεις με τα υδατικά διαλύματα των οξέων, δεν αποκάλυψαν το μετασχηματισμό κάποιας υπάρχουσας φάσης ή το σχηματισμό κάποιας νέας (Σχήμα 2.13).



Σχήμα 2.13. XRD διαγράμματα (α) μετακαολίνη και (β) στερεού υπολλείμματος, μετά από εκχύλιση με διάλυμα HCl

Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης FTIR του μετακαολίνη και των στερεών, μετά την εκχύλιση με το HCl και το $C_2H_2O_4$. Όπως καθίσταται φανερό, συγκρίνοντας τα φάσματα FTIR των στερεών μετά την εκχύλιση με του μετακαολίνη, μόνο οι κορυφές στους κυματαριθμούς 790 cm^{-1} και 1200 cm^{-1} (broad band) εξακολουθούν να παραμένουν ίδιες.

Μικρή μεταβολή παρατηρείται στην κορυφή που εμφανίζεται στα 1071 cm^{-1} στο φάσμα του μετακαολίνη (δονήσεις του δεσμού Si-O) και μετατοπίζεται ελαφρά σε μικρότερους κυματαριθμούς στα στερεά από την εκχύλιση με HCl και $C_2H_2O_4$, στα 1065 cm^{-1} περίπου, υποδεικνύοντας μεταβολή των δεσμών Si-O.

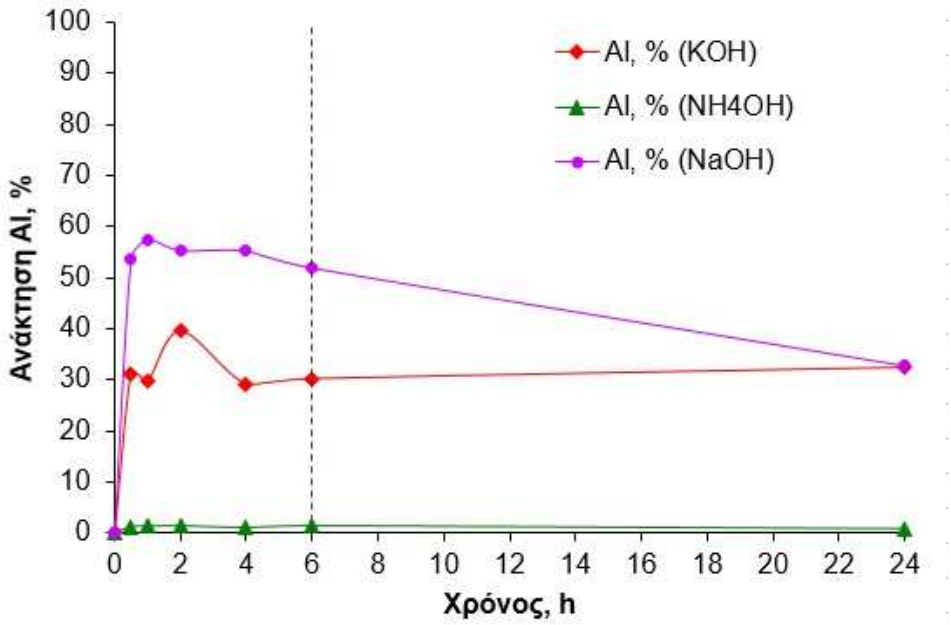


Σχήμα 2.14. Φάσματα IR των στερεών από την εκχύλιση του μετακαολίνη με διαλύματα HCl και $C_2H_2O_4$

Οι νέες κορυφές που σχηματίζονται στα στερεά μετά την εκχύλιση στην περιοχή κυματαριθμών 3380 - 3340 cm^{-1} (ευρείες κορυφές), καθώς επίσης και στα 1635 cm^{-1} περίπου, οφείλονται σε δονήσεις έκτασης και κάμψης, αντίστοιχα, των OH^-, τα οποία σχετίζονται με το ροφημένο νερό στην επιφάνεια των στερεών, καθώς επίσης με την υδροξυλίωση της επιφάνειας κατά την διάρκεια της εκχύλισης.

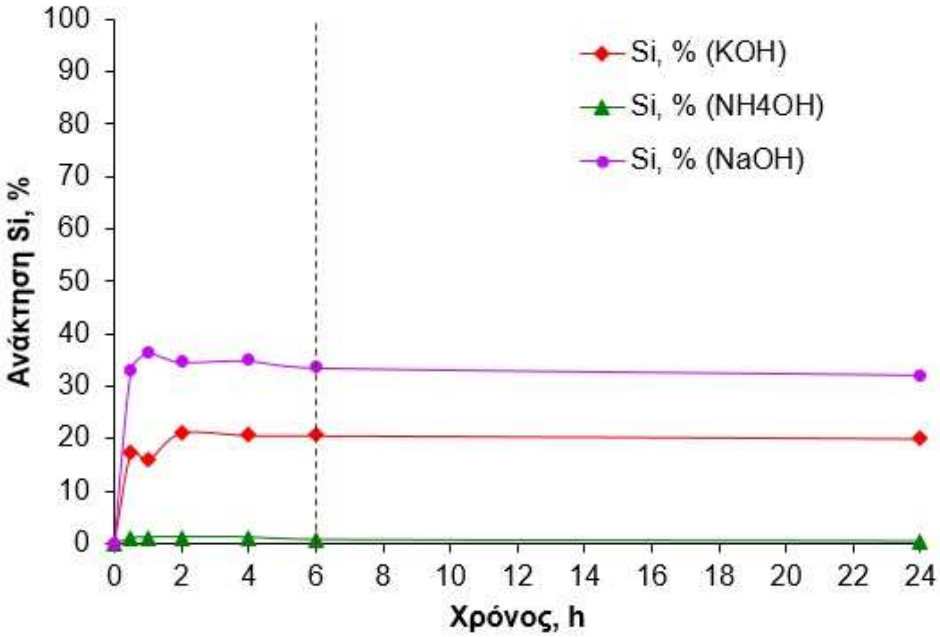
Τέλος, η νέα κορυφή που σχηματίζεται στην περιοχή των 965 cm^{-1} στα στερεά μετά την εκχύλιση μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις έκτασης των ομάδων σιλανόλης (silanol), οι οποίες σχηματίζονται κατά την διάρκεια της εκχύλισης του μετακαολίνη με οξέα[32].

Στα Σχήματα 2.15 και 2.16 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εκχύλισης του μετακαολίνη με τα υδατικά διαλύματα των βάσεων. Πιο συγκεκριμένα, στα Σχήματα 2.15 και 2.16 παρουσιάζονται, ως συνάρτηση του χρόνου, η % ανάκτηση Al και Si, αντίστοιχα.



Σχήμα 2.15. Ανάκτηση (%) Al στα διαλύματα των βάσεων, συναρτήσει του χρόνου

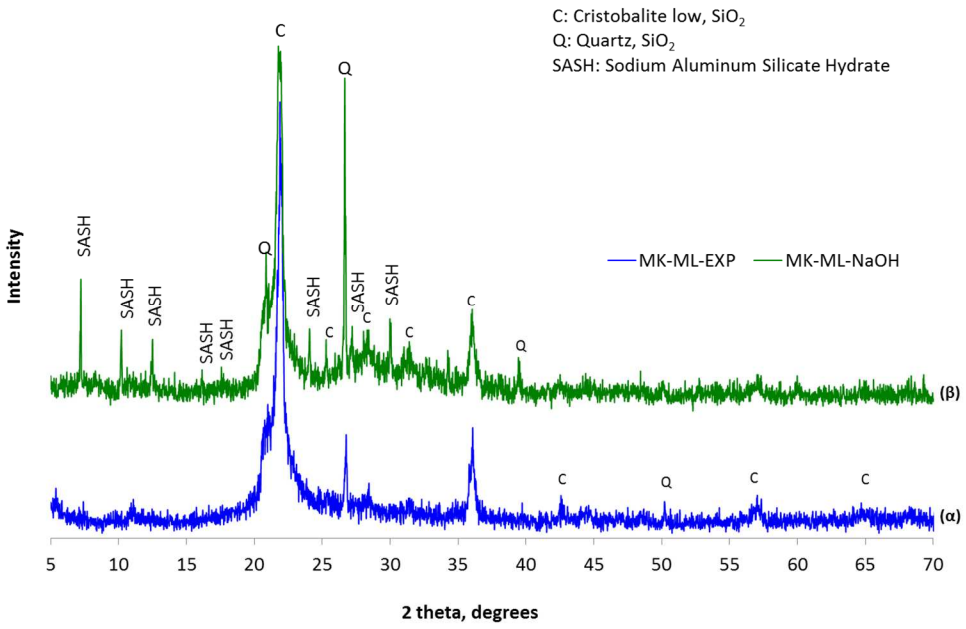
Ως καθίσταται προφανές, συγκριτικά με τα οξέα τα πειράματα εκχύλισης με βάσεις επέφεραν αισθητά χειρότερα αποτελέσματα εξαγωγής αλουμινίου, καθιστώντας τα διαλύματα αυτά μη προτεινόμενα εκχυλιστικά μέσα.



Σχήμα 2.16. Ανάκτηση (%) Si στα διαλύματα των βάσεων, συναρτήσει του χρόνου

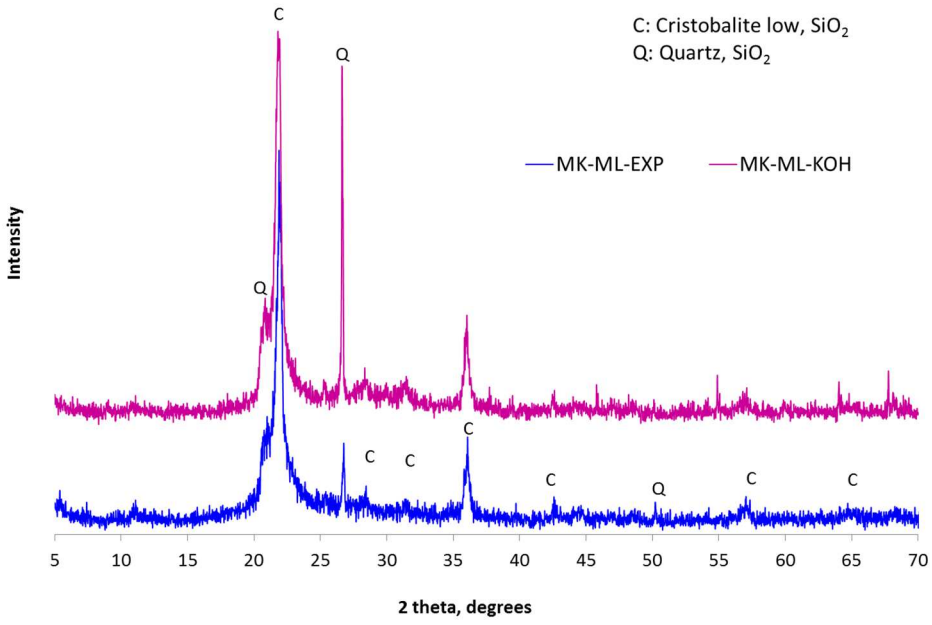
Ειδικότερα, κατά την εκχύλιση με διάλυμα NH_4OH, παρόλο που το ποσοστό εκχυλισμένου πυριτίου ήταν εξαιρετικά μικρό (0,46% Si με το πέρας των 24 h),

η πολύ μικρή ανάκτηση Al (~1%) καθ' όλη τη διάρκεια των 24 h το καθιστά ακατάλληλο εκχυλιστικό μέσο για την εξαγωγή Al. Στην περίπτωση των NaOH και KOH, η εκχύλιση Al και Si είναι ταχύτατες διεργασίες και μεγιστοποιούνται στην πρώτη ώρα. Στη συνέχεια, οι περιεκτικότητες Al και Si στα διαλύματα αυτά παραμένουν σταθερές, υποδηλώνοντας μάλλον επανακαταβύθιση του διαλυμένου Al και Si με την μορφή αργιλοπυριτικών και πυριτικών φάσεων. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από την XRD ανάλυση των στερεών, μετά την εκχύλιση με τα διαλύματα NaOH (Σχήμα 2.17) και KOH (Σχήμα 2.18).



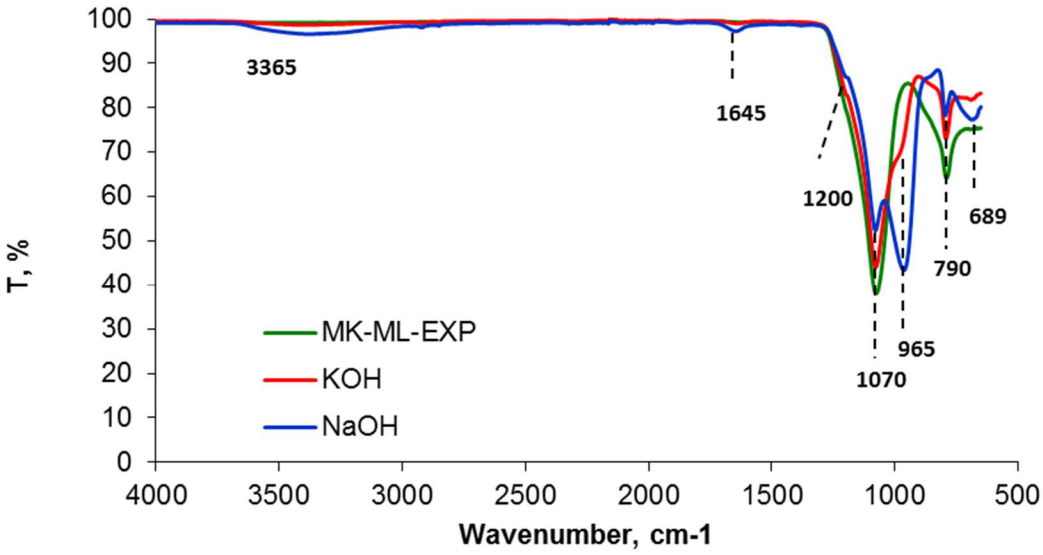
Σχήμα 2.17. XRD φάσματα του μετακαολίνη (α) πριν και (β) μετά την εκχύλιση με NaOH

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.17, στο στερεό υπόλλειμμα μετά την εκχύλιση του μετακαολίνη με NaOH, παρατηρείται σχηματισμός μια νέας φάσης που αποτελείται από Na, Al και Si, όπως επίσης και σημαντική αύξηση της κύριας κορυφής του χαλαζία. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί, τόσο τη βελτιστοποίηση της εκχύλισης αλουμινίου και πυριτίου την πρώτη ώρα, όσο και τον αρνητικό ρυθμό εκχύλισης των μετάλλων αυτών στη συνέχεια του πειράματος, υποδεικνύοντας την επανακαταβύθιση των διαλυμένων Al και Si. Ανάλογη παρατήρηση προκύπτει και από το Σχήμα 2.18, όπου επίσης παρατηρείται σημαντική αύξηση της κύριας κορυφής του χαλαζία, χωρίς να σημειώνεται σχηματισμός νέων φάσεων.



Σχήμα 2.18. XRD φάσματα του μετακαολίνη (α) πριν και (β) μετά την εκχύλιση με KOH

Ο σχηματισμός δευτερογενών φάσεων από την επανακαταβύθιση Al και Si μετά την εκχύλιση του μετακαολίνη με το διάλυμα NaOH επιβεβαιώνεται επίσης και από την ανάλυση FTIR που δίνεται στο Σχήμα 2.19.



Σχήμα 2.19. Φάσματα IR του μετακαολίνη και των στερεών μετά από εκχύλιση με διαλύματα KOH και NaOH

Συγκριτικά με το φάσμα του μετακαολίνη, οι νέες κορυφές που εμφανίζονται στα 3365 και 1645 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης και κάμψης, αντίστοιχα, των δεσμών H-OH. Η διευρυμένη κορυφή που εμφανίζεται σε όλα

τα φάσματα, στην περιοχή των 1200 cm^{-1}, οφείλεται σε δονήσεις του δεσμού Si-O. Η κορυφή που απαντάται στα 1070 cm^{-1} στο φάσμα του μετακαολίνη εμφανίζεται και στα φάσματα των στερεών μετά την εκχύλιση, παρουσιάζοντας μειωμένη ένταση. Αναφορικά με τη νέα κορυφή που σχηματίζεται στα φάσματα των στερεών μετά την εκχύλιση, στην περιοχή των 950 cm^{-1} (ειδικότερα στα 963 cm^{-1} για το NaOH και στα 974 για το KOH), αυτή οφείλεται σε δονήσεις έκτασης των ομάδων σιλανόλης, οι οποίες σχηματίζονται κατά την εκχύλιση του μετακαολίνη με τα διαλύματα των βάσεων[32]. Μάλιστα, η κορυφή αυτή παρατηρείται αυξημένη στο φάσμα του στερεού από την εκχύλιση με NaOH.

2.2.2. Εκχύλιση Al με το ιοντικό υγρό HbetTFSI

2.2.2.1.Χημικά αντιδραστήρια - πειραματική διάταξη και διαδικασία

Κατά την εκπόνηση αυτής της Διπλωματικής Εργασίας, εκτός από την εκχύλιση του μετακαολίνη με υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων, η εξαγωγή Al από τον μετακαολίνη μελετήθηκε και με τη χρήση του ιοντικού υγρού HbetTFSI. Το εν λόγω πείραμα διήρκησε 6 ώρες και με το πέρας αυτού, ελήφθηκε δείγμα που εν συνεχεία αναλύθηκε για τον προσδιορισμό Al και Si με την μέθοδο φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης.

- ***Ιοντικά υγρά – Ionic Liguids (ILs)***

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα με σημείο τήξης μικρότερο των 100°C. Διακρίνονται για την πολύ μικρή τάση ατμών, οπότε δεν εξατμίζονται και ως αποτέλεσμα, δεν ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα[35-36]. Θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες, χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα και δύνανται να βρεθούν σε υγρή κατάσταση σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Αποτελούν ανακυκλώσιμους και επαναχρησιμοποιούμενους διαλύτες[34].

Τα ιοντικά υγρά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω της δομής τους. Ένα τέτοιο άλας, περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα, συνήθως, μικρό ανόργανο ή οργανικό ανιόν. Ως εκ τούτου, η τελική του δομή είναι μη κρυσταλλική, καθώς δεν υπάρχει

δυνατότητα συμμετρικής διάταξης και έτσι τα ILs βρίσκονται σε υγρή κατάσταση ακόμη και στην θερμοκρασία των 25°C.

Τα περισσότερα κατιόντα των ιοντικών υγρών είναι βασισμένα στα παράγωγα του ιμιδαζολίου (imidazolium), του πυριδινίου (pyridinium), του πυρρολινιδίου (pyrrolidinium), του αμμωνίου (ammonium) και του φωσφονίου (phosphonium)[34]. Τα ανιόντα των ιοντικών υγρών μπορεί να είναι ανόργανα ιόντα, π.χ. BF_4^-, PF_4^-, HSO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^-, $AlCl_4^-$, κλπ. ή οργανικά ιόντα, π.χ. CH_3COO^-, $CH_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, κλπ[43-44].

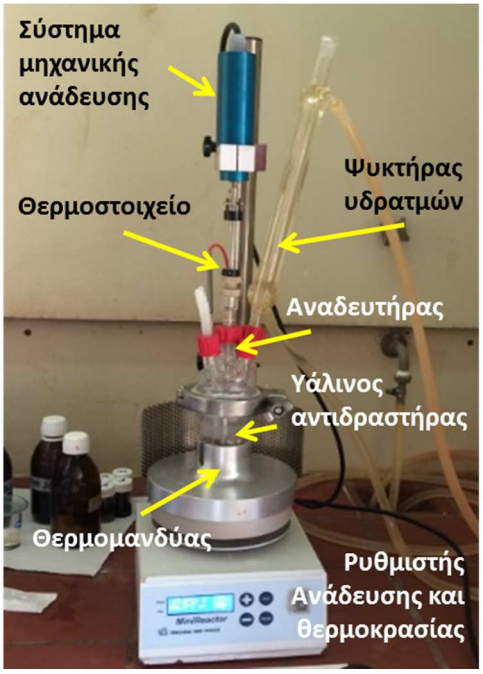
Προσεγγιστικά, τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών, όπως είναι το σημείο τήξης, το ιξώδες και η πυκνότητα, ενώ στα ανιόντα οφείλονται οι χημικές τους ιδιότητες και η ενεργότητα.

Αναφορικά με το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα, τα ιοντικά ρευστά είναι μη πτητικά με χαμηλή πιθανότητα ρύπανσης της ατμόσφαιρας ή δηλητηρίασης από αυτά των ανθρώπων. Ωστόσο, είναι διαλυτά στο νερό και απορροφήσιμα από στερεά. Λόγω των προαναφερθέντων ιδιοτήτων τους, αποτελούν πιθανή πηγή ρύπανσης του νερού και του εδάφους και έτσι, η ακούσια απελευθέρωση τους στο περιβάλλον θεωρείται επιβλαβής[35].

Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός ότι, τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται ευρέως ως κατάλληλα υλικά για διαδικασίες διαχωρισμού όπως η εκχύλιση, ο καθαρισμός αερίων και η απόσταξη[35]. Πιο συγκεκριμένα για την εν λόγω μελέτη, όσα ιοντικά ρευστά περιέχουν μείγμα αλογονιδίων του ιμιδαζολίου και χλωριούχου αργιλίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες για την παραγωγή αλουμινίου[37].

Το ιοντικό υγρό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία το πρωτονιωμένο βηταίνιο δις τριφθορο-μεθυλο-σουλφονυλιμίδιο, HbetTFSI. Το παρών, ανήκει στην οικογένεια των ILs με ανιόν την ρίζα bistrifluoromethylsulfonylimide ή bistriflimide, η οποία χάριν συντομίας καλείται $(TFSI)^-$. Αυτά διακρίνονται μεταξύ άλλων από θερμική σταθερότητα, συγκριτικά με άλλα ιοντικά υγρά. Το εν λόγω ιοντικό υγρό, χαρακτηρίζεται από υδροφοβία σε θερμοκρασία < 50 °C, αλλά είναι πλήρως αναμείξιμο με το νερό σε θερμοκρασίες > 50°C. Αναφορικά με την δράση αυτού κατά την διαδικασία της

εκχύλισης, το κατιόν H^+ αντικαθίσταται από το κατιόν του μετάλλου, το οποίο συμπλοκοποιείται και εν τέλει διαλύεται.



Εικόνα 2.3. Πειραματική διάταξη μικρού αντιδραστήρα εκχύλισης

Στην Εικόνα 2.3 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα εκχύλισης του μετακαολίνη με το ιοντικό υγρό. Πρόκειται ουσιαστικά, για μια όμοια διάταξη εκχύλισης με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με τα υδατικά διαλύματα οξέων και βάσεων, με τη διαφορά ότι η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για το ιοντικό υγρό περιλαμβάνει έναν μικρό αντιδραστήρα εκχύλισης που έχει τη δυνατότητα λειτουργίας με μικρούς όγκους διαλύματος, 50 – 100 mL. Αυτό συνέβηκε, λόγω του υψηλού κόστους των ιοντικών υγρών που επιβάλλει τη χρήση μικρών ποσοτήτων στις διάφορες πειραματικές διεργασίες.

Στον Πίνακα 2.6 που ακολουθεί, συνοψίζονται οι πειραματικές συνθήκες της εκχύλισης του μετακαολίνη με το IL HbetTFSI.

Πίνακας 2.6. Πειραματικές συνθήκες εκχύλισης με το ιοντικό υγρό

Παράμετρος	Τιμή
	HbetTFSI
Όγκος ιοντικού υγρού	30 mL
Όγκος νερού	20 mL
Λόγος στερεών / υγρό (S/L)	1% w/v (1 g / 100 mL)
Χρόνος παραμονής	6 h
Θερμοκρασία	70 ^{o}C
Ταχύτητα ανάδευσης	200 rpm

Ειδικότερα, το ιοντικό υγρό HbetTFSI χρησιμοποιήθηκε σε αναλογία 60:40 με απιονισμένο νερό και σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 50 ^{o}C, όπου το ιοντικό υγρό είναι πλήρως αναμείξιμο με το νερό.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εν λόγω πείραμα εκχύλισης ήταν η εξής:

Μετά την σύνθεση της διάταξης εκχύλισης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2, τοποθετήθηκε στον υάλινο αντιδραστήρα ποσότητα ιοντικού υγρού ίση με 50 mL και τέθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία και ο ρυθμός ανάδευσης. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα HbetTFSI ίση με 30 mL, στην οποία προστέθηκαν και 20 mL απιονισμένου νερού.

Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού υγρού έφτασε στην επιθυμητή τιμή, προστέθηκε στον αντιδραστήρα προζυγισμένη ποσότητα μετακαολίνη (0.50 gr), έτσι ώστε η πυκνότητα του πολφού που σχηματίστηκε να είναι 1% w/v (1 g / 100 mL). Στη συνέχεια και αμέσως μόλις η θερμοκρασία πολφού έφτασε στην επιθυμητή τιμή, ξεκίνησε η μέτρηση των 6 ωρών που απαιτούνταν για την ολοκλήρωση του πειράματος.

Με το πέρας της εκχύλισης και προτού μειωθεί η θερμοκρασία του πολφού, αυτός διηθήθηκε και διαχωρίστηκε η υγρή φάση από την στερεά.

Με το πέρας του σταδίου της διήθησης, η στερεά φάση, μαζί με το φίλτρο διήθησης, τοποθετήθηκε σε ύαλο ωρολογίου και στη συνέχεια, εντός του πυραντηρίου, υπό θερμοκρασία 104 °C, ώστε να ξηρανθεί. Η υγρή φάση, τοποθετήθηκε εντός διαχωριστικής χοάνης, προκειμένου να διαχωρισθεί το ιοντικό υγρό από το απιονισμένο νερό.

΄Υστερα, για την αφαίρεση των ιόντων των μετάλλων που βρίσκονταν συμπλοκοποιημένα στο κατιόν του ιοντικού υγρού, πραγματοποιήθηκε διαδικασία έκπλυσης με χρήση πυκνού HCl, χρησιμοποιώντας διαχωριστική χωάνη. Μετά την προσθήκη 10 mL πυκνού HCl και την ανάδευση του ιοντικού υγρού με το διάλυμα του οξέος, διαχωρίστηκαν οι δύο φάσεις, ιοντικό υγρό και διάλυμα οξέος, και το διάλυμα του οξέος αφού ογκομετρήθηκε, οδηγήθηκε προς ανάλυση για τον προσδιορισμό Al και Si με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης.

Μετά την πρώτη έκπλυση και το διαχωρισμό του υδατικού διαλύματος από το ιοντικό υγρό ακολούθησε δεύτερη έκπλυση του ιοντικού υγρού με διάλυμα HCl συγκέντρωσης 2M. Μετά τη δεύτερη έκπλυση, το υδατικό διάλυμα διαχωρίστηκε από το ιοντικό υγρό, ογκομετρήθηκε και οδηγήθηκε για χημική ανάλυση. Τέλος, το ιοντικό υγρό μετά τις δύο εκπλύσεις, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως το οποίο και καλύφθηκε αεροστεγώς με parafilm.

2.2.2.2. Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση

Στον Πίνακα 2.7 που ακολουθεί δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των υγρών από το πείραμα εκχύλισης του μετακαολίνη με το ιοντικό υγρό HbetTFSI.

Πίνακας 2.7. Συγκέντρωση Al και Si στην υγρή φάση μετά την εκχύλιση

Μέταλλο	Συγκέντρωση, ppm	
	HbetTFSI	
	1η έκπλυση	2η έκπλυση
Al	250 ppm	bdl (*)
Si	12.8 ppm	bdl (*)

(*) bdl (below detection limit): κάτω από το όριο ανίχνευσης με τη μέθοδο AAS (Al = 1,3 ppm και Si = 2,5 ppm)

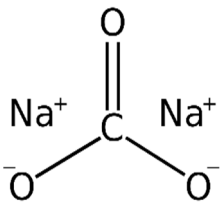
Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που δίνονται στον Πίνακα 2.7 προκύπτει ότι, η ανάκτηση Al στο ιοντικό υγρό HbetTFSI ήταν περίπου 45% μετά από χρονικό διάστημα 6 ωρών, ενώ του Si ήταν εξαιρετικά μικρή, μικρότερη από 1%. Από τα αποτελέσματα αυτά, γίνεται αντιληπτό ότι, το ιοντικό υγρό HbetTFSI μπορεί να αποτελέσει ένα αποδοτικό εκχυλιστικό μέσο για την εξαγωγή του Al από τον μετακαολίνη. Βέβαια, περαιτέρω μελέτη της διεργασίας είναι απαραίτητη για την βελτιστοποίησή αυτής, καθώς και την αύξηση της απόδοσή της.

2.2.3. Εξαγωγή Al από τον καολίνη, μέσω του σχηματισμού υδατοδιαλυτών φάσεων του αλουμινίου

2.2.3.1.Χημικά αντιδραστήρια - πειραματική διάταξη και διαδικασία

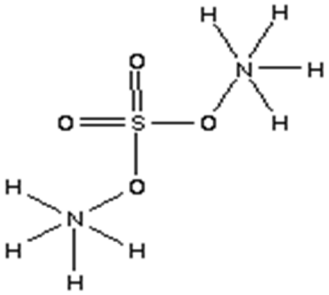
Για τη μελέτη της εξαγωγής του Al από τον καολίνη, χρησιμοποιήθηκε ακατέργαστος καολίνης που επεξεργάστηκε θερμικά με καθένα από τα ανόργανα άλατα Na_2CO_3 και $(NH_4)_2SO_4$, καθώς επίσης και με πυκνό H_2SO_4, ούτως ώστε να σχηματιστούν υδατοδιαλυτές φάσεις του αλουμινίου, από τις οποίες να εξαχθεί το Al με εκχύλιση, χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό ως εκχυλιστικό μέσο. Εκτός από τον ακατέργαστο καολίνη, στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια:

- Ανθρακικό νάτριο (Sodium Carbonate)



Το ανθρακικό νάτριο, με χημικό τύπο Na_2CO_3 είναι το υδατοδιαλυτό άλας του ανθρακικού οξέος με νάτριο. Χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της Διπλωματικής Εργασίας καθώς, όταν αναμειχθεί με τον καολίνη και το μείγμα που σχηματίζεται πυρωθεί σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρόνο, το οξείδιο του αλουμινίου που εμπεριέχεται στον καολίνη αντιδρά με αυτό και εν τέλει σχηματίζεται αργιλικό νάτριο. Αυτό είναι ένα άλας ευδιάλυτο στο νερό και σε αραιά διαλύματα βάσεων. Έτσι, η εκχύλιση του αλουμινίου από το μείγμα αυτό φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή.

- Θειϊκό αμμώνιο (Ammonium Sulfate)



Το θειϊκό αμμώνιο, με χημικό τύπο $(NH_4)_2SO_4$, επίσης αποκαλούμενο θειϊκό διαμμώνιο ή άλας διαμμωνίου θειϊκού οξέος, είναι ένα λευκό κρυσταλλικό στερεό χωρίς οσμή και με αλμυρή γεύση. Όπως επισημαίνεται σε σχετικές επιστημονικές έρευνες[28], η ανάμειξη του θειϊκού αμμωνίου με καολίνη και εν συνεχεία η πύρωση του μείγματος αυτού σε υψηλή θερμοκρασία (300°-700°C) και για ορισμένο χρονικό διάστημα (60-180 min), οδηγεί στον μετασχηματισμό του οξείδιου του αλουμινίου σε ένα μεικτό διπλό άλας θειϊκού αλουμινίου και θειϊκού

αμμωνίου. Αυτό το άλας είναι ιδιαιτέρως ευδιάλυτο στο νερό, γεγονός που διευκολύνει την εξαγωγή του περιεχόμενου στον καολίνη αλουμινίου, κατά την εκχύλιση με νερό.

- Θειϊκό οξύ (Sulfuric acid)

Εκτός από τα δύο προαναφερόμενα ανόργανα άλατα, για τον σχηματισμό υδατοδιαλυτών φάσεων του αλουμινίου χρησιμοποιήθηκε και πυκνό θειϊκό οξύ. Τα χαρακτηριστικά αυτού έχουν ήδη παρατεθεί στο υποκεφάλαιο 2.2.1.1 (σελ.56)

Η πύρωση των μειγμάτων του καολίνη με τα ανόργανα άλατα έγινε στην κάμινο Thermawatt που έχει ήδη προαναφερθεί. Η εκχύλιση των στερεών που προέκυψαν από τη θερμική επεξεργασία έγινε στη διάταξη που περιγράφεται στην Εικόνα 2.2 και με τις συνθήκες που δίνονται στον Πίνακα 2.5. Στις εκχυλίσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

<u>Διαδικασία πύρωσης μείγματος καολίνη και ανθρακικού νατρίου:</u>

Κατά τη διεργασία αυτή, μία ποσότητα καολίνη αναμειγνύεται με συγκεκριμένη ποσότητα ανθρακικού νατρίου και το μείγμα πυρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρόνο. Κατά την διάρκεια της πύρωσης, το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) του καολίνη αντιδρά με το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) προς το σχηματισμό αργιλικού νατρίου, καθώς αυτό είναι ευδιάλυτο στο νερό και σε αραιά διαλύματα βάσεων. Αυτό γίνεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:

$$Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + 2SiO_2 + 2H_2O + CO_{2\,(g)} \qquad (2.3)$$

Αρχικά, ζυγίσθηκαν 4,9972 g καολίνη που περιέχουν 20,2 % Al_2O_3. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και θεωρώντας 25 % περίσσεια, απαιτούνταν ποσότητα Na_2CO_3 ίση με 1,3128 g. Αναμείχθηκε καλά το σχηματισθέν μείγμα και τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο χωνευτήριο αλουμίνας. Το χωνευτήριο μαζί με το μείγμα καολίνη και Na_2CO_3, ζυγίστηκε πρίν και μετά την πύρωση. Η πύρωση του μείγματος έγινε σε θερμοκρασία 590 °C για διάστημα 30 λεπτών. Από τη διαφορά των βαρών υπολογίστηκε η απώλεια μάζας και επιβεβαιώθηκε η αντίδραση (2.3).

Η εκχύλιση του στερεού μετά την πύρωση, πραγματοποιήθηκε με χρήση απιονισμένου νερού ως εκχυλιστικό μέσο. Αντ' αυτού, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αραιό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,1M.

Διαδικασία πύρωσης μείγματος καολίνη και θειϊκού αμμωνίου:

Σε αυτή τη διεργασία, σχηματίζεται μείγμα καολίνη και θειϊκού αμμωνίου που πυρώνεται υπό θερμοκρασία 300°- 700°C για χρόνο 1-3 ώρες (60-180 min). Κατά την πύρωση, το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) του καολίνη αντιδρά με το $(NH_4)_2SO_4$ και μετασχηματίζεται σε θειϊκό αργίλιο, ένα άλας διαλυτό στο νερό. Αυτό γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O + 3(NH_4)_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6\ NH_3(g) + 5H_2O + 2SiO_2 \qquad (2.4)$$

Το μείγμα που σχηματίστηκε είχε μοριακό λόγο Al_2O_3 : $(NH_4)_2SO_4$ = 1 : 5 και αφού αναμείχθηκε καλά, τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο χωνευτήριο αλουμίνας. Το χωνευτήριο, μαζί με το μείγμα καολίνη-$(NH_4)_2SO_4$, ζυγίσθηκε και αφέθηκε σε θερμοκρασία 500°C για 2 ώρες (120 min). Με το πέρας της πύρωσης, επαναλήφθηκε η ζύγιση και από τη διαφορά των βαρών υπολογίσθηκε η απώλεια μάζας και επιβεβαιώθηκε η αντίδραση (2.4).

Η εκχύλιση του στερεού που προέκυψε μετά την πύρωση πραγματοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με χρήση απιονισμένου νερού, ως εκχυλιστικό μέσο. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να γίνει χρήση αραιού διαλύματος H_2SO_4, συγκέντρωσης 0,1M.

Διαδικασία προσβολής του καολίνη εν θερμώ με θειϊκό οξύ:

Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στην προσβολή του στερεού εν θερμώ με πυκνό θειϊκό οξύ, στοχεύοντας στο μετασχηματισμό των οξειδίων των μετάλλων σε θειϊκά άλατα, ευδιάλυτα στο νερό.

Συγκεκριμένα για το οξείδιο αλουμινίου (Al_2O_3), η αντίδραση αυτή είναι:

$$Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 2SiO_2 + 5H_2O \qquad (2.5)$$

Αρχικά, τοποθετήθηκε μία ποσότητα καολίνη (10,01g) σε κάψα πορσελάνης (evaporating disk), η οποία τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα. Ο καολίνης

θερμάνθηκε στους 100°C και αφού προσεγγίσθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία, ξεκίνησε στάγδην η ρίψη του διαλύματος θειϊκού οξέος (H_2SO_4) συγκέντρωσης 5M. Ας σημειωθεί ότι, κατά τη διάρκεια της προσθήκης του διαλύματος, ο καολίνης ανακατευόταν συνεχώς με σπαθίδα, προκειμένου να έρθει σε απόλυτη επαφή με το διάλυμα και να αντιδράσει πλήρως το περιεχόμενο οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) .

Μετά την ομογενοποίηση του μείγματος που σχηματίστηκε, η κάψα απομακρύνθηκε από την θερμαντική πλάκα, καλύφθηκε με ύαλο ωρολογίου και τοποθετήθηκε στο πυραντήριο, σε θερμοκρασία 104°C, ώστε να απομακρυνθεί η εναπομείνασα υγρασία του μείγματος.

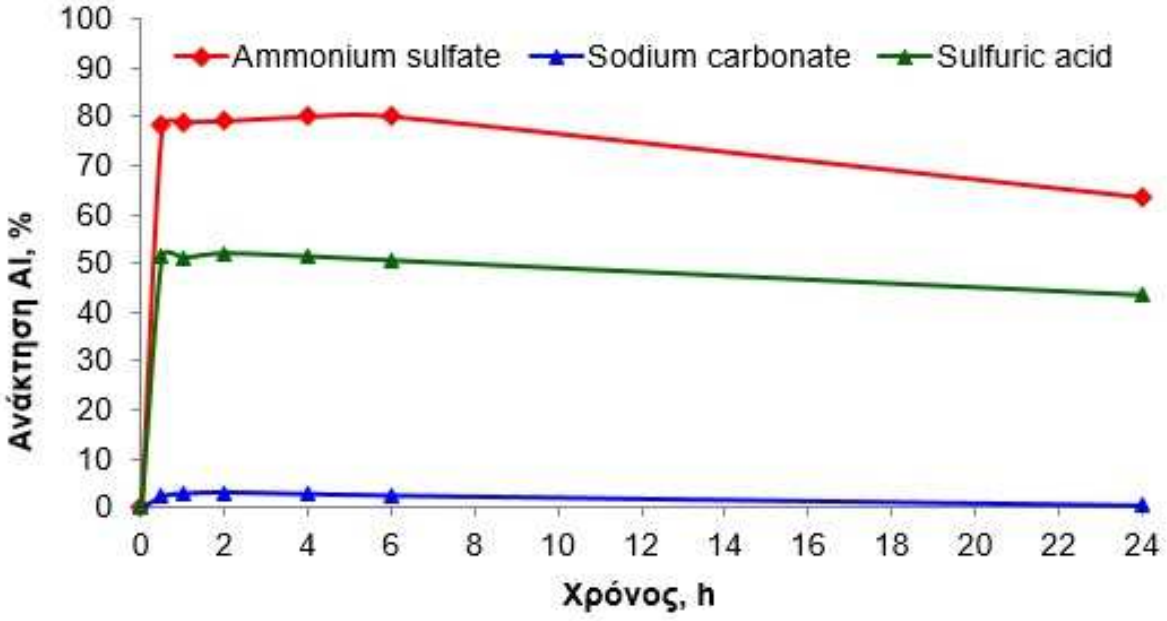
Και στην περίπτωση του μείγματος του καολίνη με το H_2SO_4, η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με απιονισμένο νερό. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αραιό διάλυμα θειϊκού οξέος κανονικότητας 0,1N .

Η ποσότητα διαλύματος 5 M H_2SO_4 που χρησιμοποιήθηκε για την προσβολή του καολίνη υπολογίσθηκε με γνώμονα τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (2.5) αλλά και την χημική ανάλυση του καολίνη. Πιο αναλυτικά:

Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης (2.5), 1 mol Al_2O_3 απαιτεί 3 mol H_2SO_4 για να μετασχηματισθεί σε θειϊκό αργίλιο. Από τη χημική ανάλυση του καολίνη (20,2 % Al_2O_3), τα 10 g καολίνη περιέχουν 2,02 g Al_2O_3, δηλαδή 0,02 mol Al_2O_3 (από πηλίκο των 2,02 g με το MB_{Al2O3}=102 g/mol). Έτσι στοιχειομετρικά, χρειάζονται 0,06 mol H_2SO_4. Πρακτικά, απαιτούνται 12 mL διαλύματος διαλύματος 5 M H_2SO_4. Παρόλα αυτά, προστέθηκαν τελικά 30 mL διαλύματος, δηλαδή περίσσεια H_2SO_4.

2.2.3.2. Αποτελέσματα και συζήτηση των αποτελεσμάτων

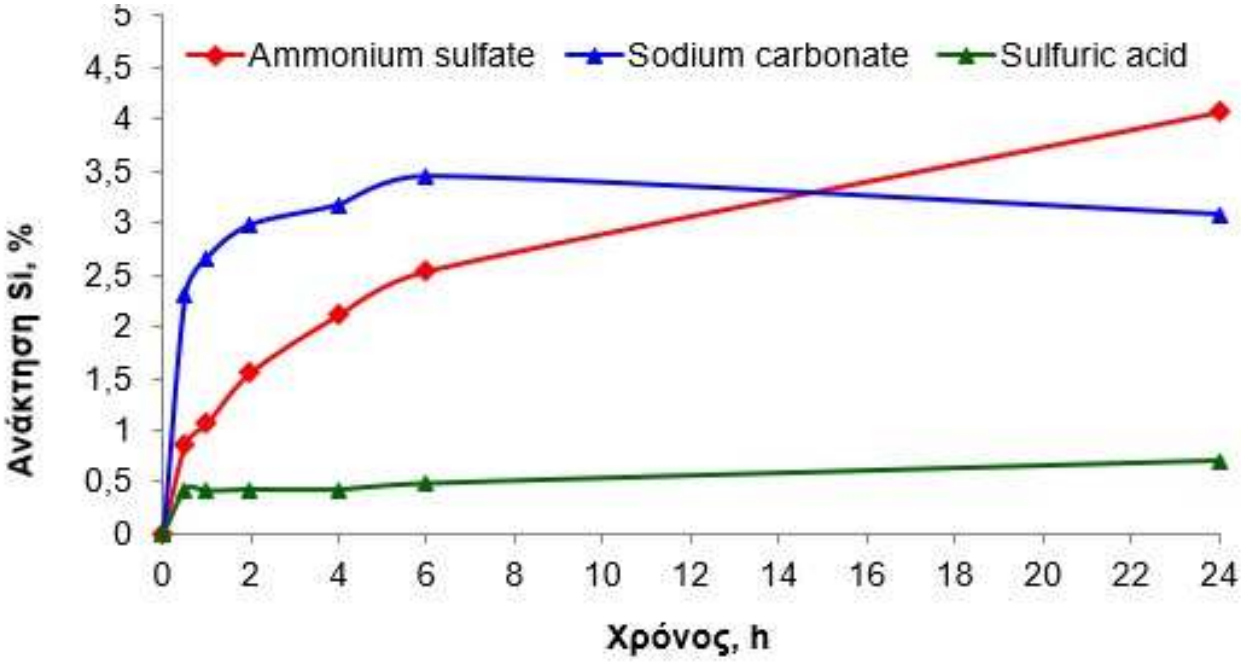
Στα Σχήματα 2.20 και 2.21 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα ποσοστά %κ.β. των Al και Si, αντίστοιχα, που εκχυλίζονται από τα μείγματα καολίνη με τα ανόργανα άλατα και το θειϊκό οξύ.



Σχήμα 2.20. % ανάκτηση Al από τα μείγματα του καολίνη με τα ανόργανα άλατα και το θειϊκό οξύ, μετά τη θερμική κατεργασία.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 2.20, η % ανάκτηση του Al είναι ταχύτατη και μεγιστοποιείται μετά από τα πρώτα 30 min, σε κάθε περίπτωση μείγματος του καολίνη που εξετάστηκε. Στη συνέχεια και μετά τις πρώτες 6 h, παρατηρείται μείωση του ποσοστού του Al που εκχυλίζεται, γεγονός που οφείλεται μάλλον στο σχηματισμό αδιάλυτων Al-Si φάσεων που συνεπάγονται την επανακαταβύθιση του αλουμινίου που εκχυλίζεται από τα μείγματα του καολίνη.

Μεταξύ των τριών μειγμάτων που μελετήθηκαν, η εξαγωγή Al είναι σαφώς μεγαλύτερη κατά την εκχύλιση του μείγματος του καολίνη με το θειϊκό αμμώνιο, προσεγγίζοντας το 80% κ.β. Στην περίπτωση του θειϊκού οξέος, η εξαγωγή του Al φτάνει το 50% κ.β., ενώ στην περίπτωση του ανθρακικού νατρίου, κυμαίνεται σε ποσοστά κάτω του 5% κ.β., καθ'όλη την διάρκεια της εκχύλισης.

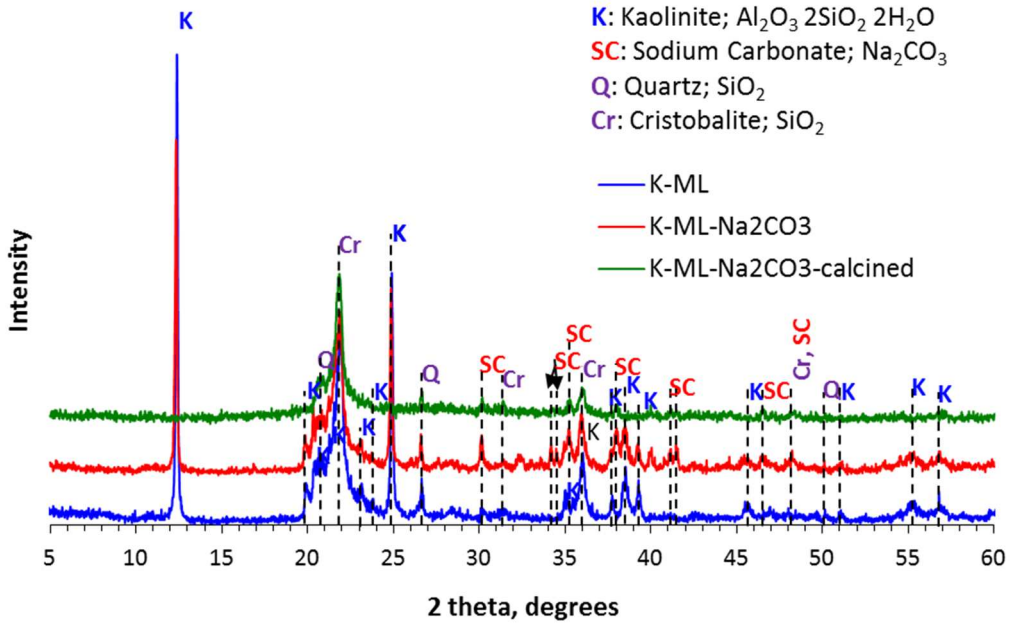


Σχήμα 2.21. % ανάκτηση Si από τα μείγματα του καολίνη με τα ανόργανα άλατα και το θειϊκό οξύ, μετά τη θερμική κατεργασία.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε πυρίτιο των διαλυμάτων που προκύπτουν από την εκχύλιση των μειγμάτων, ως φαίνεται και στο διάγραμμα του Σχήματος 2.21, για το μείγμα καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$, παρατηρήθηκε χαμηλή περιεκτικότητα, μικρότερη από 1% κ.β. στην πρώτη ώρα. Στη συνέχεια, η περιεκτικότητα Si αυξήθηκε με το χρόνο, φτάνοντας 4,06% σε t = 24 h. Στην περίπτωση του μείγματος καολίνη - Na_2CO_3, η περιεκτικότητα Si στο διάλυμα εκχύλισης υπολογίσθηκε σε 2 – 3,5% κ.β. σε όλη τη διάρκεια της εκχύλισης. Τέλος, αναφορικά η εκχύλιση του μείγματος καολίνη – H_2SO_4 έδωσε τα χαμηλότερα ποσοστά σε πυρίτιο, αφού τα δείγματα των 6 και 24 ωρών έδωσαν 0,44% Si και 0,64% Si, αντίστοιχα.

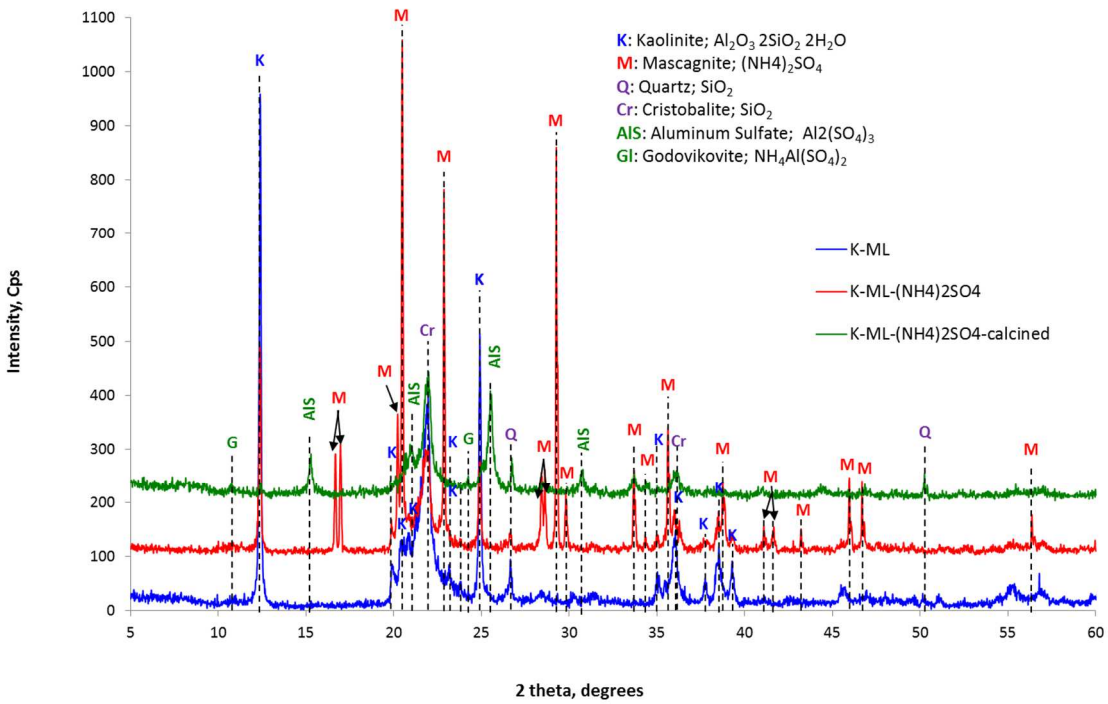
Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα, τα μείγματα καολίνη - $(NH_4)_2SO_4$ και καολίνη - H_2SO_4 φαίνεται να είναι τα πλέον υποσχόμενα για την εξαγωγή του Al από τον καολίνη. Ωστόσο, στην περίπτωση του μείγματος καολίνης – Na_2CO_3 δεν μπορούμε να αποφανθούμε για την απόδοση της διεργασίας από τα αποτελέσματα, γιατί φαίνεται ότι δεν έχει επιλεγεί η κατάλληλη θερμοκρασία πύρωσης του μείγματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.22, οι κορυφές του καολινίτη που αποτελεί το βασικό ορυκτό του καολίνη, εξαφανίζονται μετά την πύρωση του μείγματος καολίνη - Na_2CO_3, χωρίς όμως να σχηματίζεται αργιλικό νάτριο, όπως συνεπάγεται η Εξίσωση (2.3). Επιπλέον, το Na_2CO_3 εξακολουθεί να υπάρχει στο μείγμα μετά την πύρωση. Από τα προαναφερόμενα μπορούμε να πούμε ότι, η θέρμανση του μείγματος στους 590 ^oC οδήγησε στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη και το σχηματισμό μετακαολινίτη, χωρίς όμως αυτός να αντιδράσει περαιτέρω προς το σχηματισμό ενός άλατος του αργιλίου.



Σχήμα 2.22. Διαγράμματα XRD του καολίνη και του μείγματος με Na_2CO_3, πριν και μετά την πύρωση

Αντίθετα, κατά την πύρωση του μείγματος καολίνη - $(NH_4)_2SO_4$ λαμβάνει χώρα μία σειρά αντιδράσεων που οδηγεί στο σχηματισμό νέων φάσεων, όπως επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα XRD πριν και μετά την πύρωση (Σχήμα 2.23).



Σχήμα 2.23. Διαγράμματα XRD του καολίνη και του μείγματος με $(NH_4)_2SO_4$, πριν και μετά την πύρωση

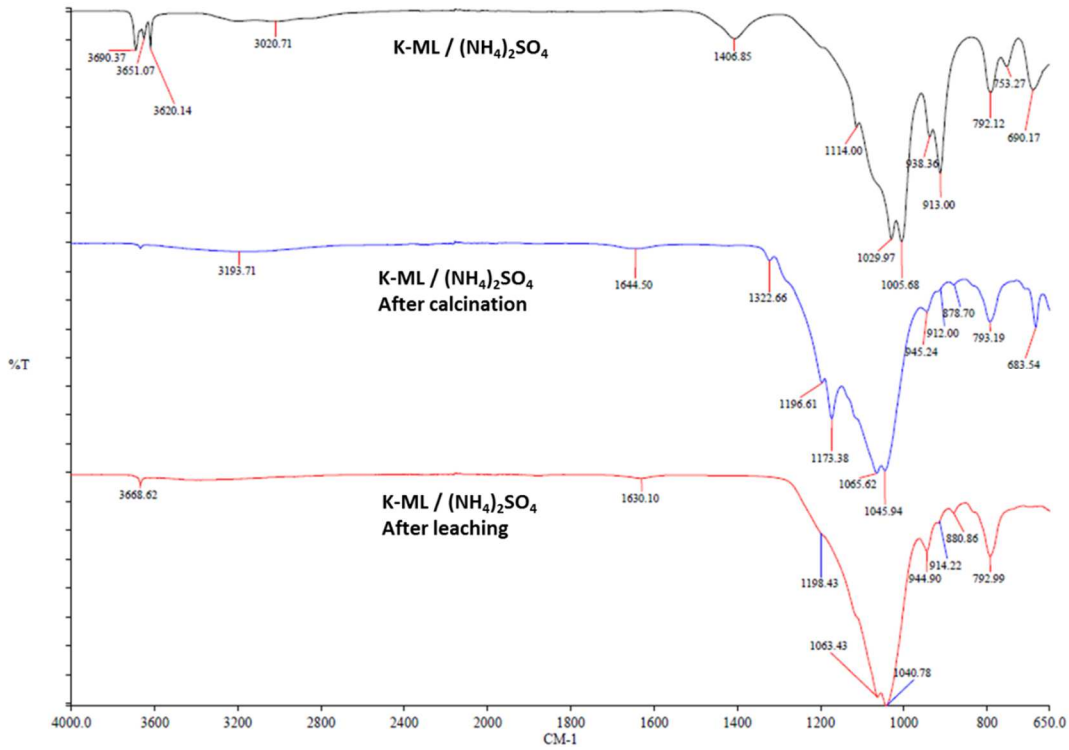
Σύμφωνα με το Σχήμα 2.23, ύστερα από την θερμική κατεργασία του μείγματος του καολίνη με το θειϊκό αμμώνιο, οι κορυφές του καολινίτη και του θειϊκού αμμωνίου (Μασκαγνίτης) έχουν εξαφανισθεί, ενώ έχουν σχηματισθεί δύο νέες φάσεις που αποδίδονται στο θειικό αλουμίνιο ($Al_2(SO_4)_3$) και στο διπλό θειικό άλας αλουμινίου και αμμωνίου ($NH_4Al(SO_4)_2$), με την πρώτη να υπερισχύει.

Οι προαναφερθείσες μεταβολές επιβεβαιώνονται και μέσω βιβλιογραφικών πηγών[39], στις οποίες ύστερα από θερμοβαρυτομετρική ανάλυση αντίστοιχων δειγμάτων, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα 4 βασικά βήματα αναφορικά με τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική κατεργασία του μείγματος.

1. Σε θερμοκρασιακό εύρος 210°- 380°C: απώλεια του νερού ενυδάτωσης του καολίνη με ταυτόχρονη εμφάνιση του όξινου διθειϊκού τριαμμωνίου [$(NH_4)_3H(SO_4)_2$], που οφείλεται στην αποσύνθεση του θειϊκού αμμωνίου [$(NH_4)_2SO_4$].
2. Σε θερμοκρασιακό εύρος 380°- 450°C: σχηματισμός του διπλού θειϊκού άλατος αλουμινίου-αμμωνίου ($NH_4Al(SO_4)_2$).

3. Σε θερμοκρασιακό εύρος 450°- 650°C: μετατροπή του παραπάνω άλατος σε θειϊκό αλουμίνιο ($Al_2(SO_4)_3$). **Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή αναφέρεται και η εν λόγω θερμική κατεργασία της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.**
4. Σε θερμοκρασιακό εύρος 650°- 950°C: το θειϊκό αλουμίνιο μετατρέπεται σε οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3).

Ο σχηματισμός νέας φάσης μετά την πύρωση του μείγματος καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$ και η εκχύλιση Al από αυτή τη φάση επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση FTIR των αντίστοιχων στερεών (Σχήμα 2.24).



Σχήμα 2.24. Φάσματα IR του μείγματος Καολίνη-$(NH_4)_2SO_4$ πριν και μετά την πύρωση και μετά την εκχύλιση

Από τη σύγκριση των φασμάτων του μείγματος πριν την πύρωση (μαύρη καμπύλη) και μετά την πύρωση (μπλε καμπύλη), προκύπτει ότι:

Κατά την πύρωση, ο καολινίτης του μείγματος αφυδροξυλιώνεται, αφού οι κορυφές που εντοπίζονται στο φάσμα του μείγματος πριν την πύρωση (μαύρη καμπύλη) στους κυματαριθμούς 3690,97 cm^{-1}, 3651,07 cm^{-1} 3620,04 cm^{-1} και

1406,85 cm^{-1} έχουν εξαφανιστεί στο φάσμα του πυρωμένου μείγματος (μπλε καμπύλη).

Επίσης, η μετατόπιση των κορυφών που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si – O (1005,68 cm^{-1}, 1029,97 cm^{-1} και 1114 cm^{-1} στο φάσμα του μείγματος πριν την πύρωση (μαύρη καμπύλη) σε λίγο υψηλότερους κυματαριθμούς στο φάσμα του πυρωμένου μείγματος (μπλε καμπύλη), οφείλεται στον μετασχηματισμό του καολίνη σε μετακαολίνη ή πιο συγκεκριμένα στην αναδιάταξη του πυριτικού δικτύου κατά τη διάρκεια αυτού του μετασχηματισμού.

Επιπλέον, η κορυφή στα 913 cm^{-1} στο φάσμα του μείγματος πριν την πύρωση που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Al-OH, απουσιάζει από το φάσμα του μείγματος μετά την πύρωση, επιβεβαιώνοντας την αφυδροξυλίωση του καολινίτη.

Τέλος, οι δύο νέες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα του θερμικώς κατεργασμένου μείγματος στους κυματαριθμούς 1173,38 cm^{-1} και 683,54 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού S – O, γεγονός που δείχνει το σχηματισμό του θειϊκού άλατος του αλουμινίου.

Από τη σύγκριση των φασμάτων του μείγματος μετά την πύρωση (μπλε καμπύλη) και μετά την εκχύλιση (κόκκινη καμπύλη) προκύπτει ότι, οι κορυφές στους κυματαριθμούς 1173,38 cm^{-1} και 683,54 cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού S – O εξαφανίζονται στο φάσμα του εκχυλισμένου μείγματος, γεγονός που δείχνει την υδατοδιαλυτότητα του θειϊκού άλατος αλουμινίου-αμμωνίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά από την μελέτη που περιγράφτηκε στις παραπάνω ενότητες, έχουν προκύψει σημαντικά και ενδιαφέροντα συμπεράσματα, τα οποία αποτελούν εφαλτήριο για περαιτέρω μελετη και βελτιστοποίηση της διεργασίας της εξαγωγής Al από τον καολίνη, με στόχο τη μελλοντική βιομηχανική της εφαρμογή.

Τα πιο σημαντικά συμπεράσματα είναι τα εξής:

1. Η εξαγωγή του αλουμινίου από τον ακατέργαστο καολίνη είναι εφικτή με δύο τρόπους: (i) είτε με εκχύλιση του μετακαολίνη, ο οποίος αποτελεί άμορφη αργιλοπυριτική φάση που προκύπτει από την αφυδροξυλίωση του καολινίτη μετά από πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες, με υδατικά διαλύματα οξέων ή βάσεων ή με το ιοντικό υγρό HbetTFSI (ii) είτε με εκχύλιση με νερό των υδατοδιαλυτών αργιλικών φάσεων που σχηματίζονται κατά την πύρωση μειγμάτων του καολίνη με ανόργανα άλατα, όπως το $(NH_4)_2SO_4$ ή κατά την εν θερμώ προσβολή του με πυκνό H_2SO_4.

2. Οι βέλτιστες συνθήκες θερμικής κατεργασίας του ακατέργαστου καολίνη, με στόχο την αφυδροξυλίωση του καολινίτη και τη μετατροπή του στην άμορφη φάση του μετακαολίνη,είναι θερμοκρασία 850°C και χρόνος παραμονής 120 min (2 h).

3. Από τη διερεύνηση της εξαγωγής αλουμινίου από τον μετακαολίνη, μέσω εκχύλισης με υδατικά διαλύματα οξέων:

   - Τα οξέα στα οποία παρατηρήθηκαν βέλτιστες περιεκτικότητες σε διαλελυμένο αλουμίνιο και πυρίτιο είναι το οξαλικό οξύ $C_2H_2O_4$, το υδροχλωρικό οξύ HCl και το θειϊκό οξύ H_2SO_4.

   - Μεταξύ των οξέων αυτών, το οργανικό οξύ $C_2H_2O_4$ φαίνεται να είναι το πλέον υποσχόμενο εκχυλιστικό μέσο, καθώς επιτυγχάνει ταυτόχρονα μεγιστοποίηση της εκχύλισης Al και ελαχιστοποίηση της εκχύλισης Si, με το πέρας των 6 h. Στην περίπτωση των δύο άλλων ανόργανων οξέων, παρόμοιο αποτελέσμα επιτυγχάνεται μετά από 24 h.

4. Η επιλογή βασικών διαλυμάτων για την εξαγωγή του αλουμινίου από τον μετακαολίνη, κρίνεται μη θεμιτή, λόγω χαμηλών περιεκτικοτήτων σε αλουμίνιο και πολύ υψηλών σε πυρίτιο, συγκριτικά με τα διαλύματα των οξέων. Βασικός παράγοντας της χαμηλής απόδοσης των βασικών διαλυμάτων κατά την εξαγωγή του Al είναι ο σχηματισμός αδιάλυτων Al-Si φάσεων, οι οποίες συνεπάγονται την επανακαταβύθιση του διαλυμένου Al.

5. Τα ποσοστά διάλυσης αλουμινίου από τον μετακαολίνη, ύστερα από την δοκιμή εκχύλισης με το ιοντικό υγρό (IL) HbetTFSI έδειξαν ότι το ιοντικό υγρό HbetTFSI δύναται να αποτελέσει ένα αποδοτικό εκχυλιστικό μέσο, καθώς επιτυγχάνει ικανοποιητική εξαγωγή του Al από τον μετακαολίνη, χωρίς παράλληλη εξαγωγή του Si.

6. Αναφορικά με τις δοκιμές εκχύλισης με νερό, των στερεών που προέκυψαν από τη θερμική κατεργασία των μειγμάτων ακατέργαστου καολίνη με τα άλατα Na_2CO_3 και $(NH_4)_2SO_4$:

   - Κατά την εκχύλιση του μείγματος καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$ με απιονισμένο νερό, σημειώθηκαν υψηλά ποσοστά εξαγωγής Al, φτάνοντας το βέλτιστο (80% κ.β.) από την πρώτη κιόλας ώρα της διεργασίας. Παράλληλα, η εξαγωγή Si ήταν εξαιρετικά μικρή, μικρότερη από 1% κ.β., στο ίδιο χρονικό διάστημα. Η πύρωση του καολίνη με το άλας του θειϊκού αμμωνίου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός υδατοδιαλυτού διπλού θειϊκού άλατος αλουμινίου – αμμωνίου, από το οποίο η εξαγωγή του αλουμινίου είναι ιδιαίτερα εύκολη.

   - Αντίθετα, κατά την εκχύλιση του μείγματος καολίνης – Na_2CO_3 με απιονισμένο νερό, σημειώθηκαν πολύ μικρά ποσοστά εξαγωγής Al, φτάνοντας μόλις το 3% κ.β. Το γεγονός αυτό φαίνεται να οφείλεται μάλλον στην επιλογή μη κατάλληλων συνθηκών πύρωσης, κυρίως θερμοκρασίας, οι οποίες δεν

ευνόησαν το σχηματισμό των υδατοδιαλυτών αργιλικών φάσεων, όπως διαπιστώθηκε και από την XRD ανάλυση του μείγματος μετά την πύρωση.

7. Η εκχύλιση του καολίνη, μετά την προσβολή του εν θερμώ με πυκνό θειϊκό οξύ, οδήγησε σε ταχύτατη εξαγωγή του Al, η οποία ολοκληρώθηκε από τα πρώτα κιόλας 30 min της διεργασίας. Παράλληλα, η εκχύλιση Si στο ίδιο χρονικό διάστημα ήταν εξαιρετικά μικρή, καθιστώντας τη διεργασία αυτή ενδιαφέρουσα για περαιτέρω μελέτη με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσής της.

Προτάσεις για τη συνέχιση της έρευνας

Με χρήση των αποτελεσμάτων και των εκτιμήσεων που σημειώθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, ανοίγει ο δρόμος για την βελτίωση ορισμένων παραμέτρων και εν τέλει την βελτιστοποίηση αυτής της διεργασίας με στόχο την μελλοντική της βιομηχανική εφαρμογή.

Οι κυριότερες παράμετροι προς μελέτη για την επιτυχή συνέχιση της έρευνας είναι:

- Η επίδραση της θερμοκρασίας εκχύλισης και της χρονικής διάρκειας των πειραμάτων
- Η μελέτη της πυκνότητας του πολφού
- Η αναλογία Al_2O_3: $(NH_4)_2SO_4$, η θερμοκρασία πύρωσης και ο χρόνος παραμονής σε αυτήν, κατά την πυρομεταλλουργική κατεργασία του μείγματος καολίνη - $(NH_4)_2SO_4$
- Η χρήση απιονισμένου νερού ως εκχυλιστικό μέσο, κατά την υδρομεταλλουργική κατεργασία του θερμικώς κατεργασμένου μείγματος καολίνη - $(NH_4)_2SO_4$.

Επιπλέον, για την παραγωγή αλουμίνας υψηλής καθαρότητας, προτείνεται η χρήση εμπορικού καολίνη υψηλής καθαρότητας αντί του ακατέργαστου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την Διπλωματική Εργασία. Τέλος, ως επόμενο στάδιο της διεργασίας και με στόχο την ανάκτηση του διαλελυμένου Al, προτείνεται η μέθοδος της κατακρήμνισης / κρυστάλλωσης των αλάτων Al, καθώς και η θερμική τους αποσύνθεση για την παραγωγή αλουμίνας (Al_2O_3).

Τα θετικά αποτελέσματα της πειραματικής έρευνας στα πλαίσια της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, καθιστούν ελπιδοφόρα την βελτιστοποίηση του υπό μελέτη κύκλου διεργασιών και ως εκ τούτου εφικτή την μελλοντική ανάπτυξη ενδιαφέροντος για την βιομηχανική εφαρμογή αυτού.

Βιβλιογραφία

1. Πουλημένου Ν., Εργαστηριακή διερεύνηση μίας νέας μεθόδου παραγωγής Al με τη χρήση ιοντικών ρευστών, 2012
2. Πάνιας Δ., Μεταλλουργία Αλουμινίου ppt, 2017
3. Web Pages and Software for Aluminum Smelting
4. Γεωργάτης Μ., Μέθοδοι Bayer και Hall-Heroult
5. P.R Bremner, L.J Nicks & D.J Baue, A Basic Chloride Method for Extracting Aluminum from Clay, 1984
6. SI Peng, QIAO Xiuchen & YU Jianguo, Alumina Recovery from Kaolin with Mineral Impurities, 2012
7. National Materials Advisory Board (NMAB), Processes for Extracting Alumina from Nonbauxite Ores
8. Jessica Elzea Kogel, Άρθρο: Mining and Processing Kaolin – Μη κερδοσκοπικός οργανισμός GeoScienceWorld (GSW), 2014
9. Τεκίδης Σ., Ανθεκτικότητα Κονιαμάτων Γεωπολυμερών από Μετακαολίνη και Ασβεστολιθική Άμμο, 2013
10. Κορδούλης Χ., Δομή και Ιδιότητες των Κεραμικών
11. Θ.Περράκη, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα - Άργιλος
12. Θ.Περράκη, Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα – Καολίνης
13. Τσίτουρας Α., Αξιοποίηση Ελληνικών Καολινών στην Τεχνολογία των Γεωπολυμερών, 2013
14. Abimbola George Olaremu, Άρθρο: Sequential Leaching for the Production of Alumina from a Nigerian Clay - International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences, 2015
15. Global Market Insights Inc., Kaolin Market Size, 2017
16. Στατιστική Εταιρεία Statista, Average Kaolin Price, 2017

17. Grand View Research Inc. Άρθρο: Kaolin Market Analysis by Application and Segment Forecasts to 2024

18. Τσιρίγκας Σ., Κατανομή Ταξινόμηση και Ψηφιακή Χαρτογράφηση των Κοιτασμάτων – Ορυχείων στον Ελλαδικό Χώρο, 2008

19. Ιντερμπετόν Δομικά Υλικά Α.Ε, Κοιτάσματα Καολίνη της Ελλάδας

20. Κρεμμυδάς Ι., Διερεύνηση Δυνατότητας Εξαγωγής Al2O3 από Καολίνες της Νήσου Μήλου, 2005

21. Τσιραμπίδης Α. & Φιλιππίδης Α., Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία, 2013

22. John W.Hosterman, Sam H.Patterson and Elisabeth E.Good U.S. Department of the Interior, World Nonbauxite Aluminum Resources Excluding Alunite, 1990

23. A.A. Al-Zahrani & M.H. Abdul-Majid, Extraction of Alumina from Local Clays by Hydrochloric Acid Process, 2009

24. Abdul Wahab A. Al-Ajeel & Suad I. Al-Sindy, Alumina Recovery from Iraqi Kaolinitic Clay by Hydrochloric Acid Route, 2006

25. Fernando G.Colina, Santiago Esplugas and Jose Costa, A new extraction procedure for simultaneous quantitative determination of water-soluble metals in reaction products of clays and inorganic salts, 2002

26. Schubert U., Husing N & Laine R., Material Synthesis - A Practical Guide, 2008

27. Johnson K., “What’s an Ionic Liquid?”, 2007

28. The Complete Technology Book on Aluminium and Aluminium Products, Chapter 7

29. Biljana R.Ilic, Aleksandra A.Mitrovic, Ljiljana R.Milicic, Thermal treatment of kaolin to obtain metakaolin, 2010

30. Bhaskar J.Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northern India, 2010

31. G.Kakali, T.Perraki, S.Tsivilis, E.Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, 2001

32. K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori and K. D. J. KacKenzie, “Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method”, Microporous and Mesoporous Materials, vol. 21, pp. 289-296, 1998

33. Wikipedia, Acids - Bases

34. Α. Ι. Μαρούλης, Κ. Χατζηαντωνίου, Τσιτσιριδάκη Αγγελική, Εναλλακτικοί Διαλύτες, Ιοντικοί Διαλύτες, 2007

35. Αφροδίτη Βενετσάνου, Ηλεκτρανάκτηση Αλουμινίου από το Ιοντικό Ρευστό [Emim]HSO_4: Μία εναλλακτική Πράσινη Τεχνολογία για την Παραγωγή Αλουμινίου, 2013

36. P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis, 2000

37. Yue G., Lu X., Zhu Y., Wang H., Zhang X.& Zhang S, Conductivities of $AlCl_3$/ ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium, The Chinese Journal of Process Engineering, 2008

38. Α. Κατερινόπουλος, Ο κόσμος των Ορυκτών, Εκδ. Συμμετρία, 2007

39. Fernando G. Colina, Maria N. Abellan, Ivan Caballero, High-Temperature Reaction of Kaolin with Ammonium Sulfate, 2006

40. Elisabeth Erasmus, The influence of thermal treatment on properties of kaolin, 2016

41. J.Kristof, R.L.Frost, A.Felinger, J.Mink, FTIR Spectroscopic study of intercalated kaolinite, 1996

42. Raymond N. Yong,Masashi Nakano,Roland Pusch, Environmental Soil Properties and Behaviour, 2014

43. Francesca M. Kerton, Alternative Solvents for Green Chemistry, 2009

44. Chio Donata, Fusco Marida, Halo Migen, Universita' di Torino, 2004

45. Κλούρας Ν., Όργανα Χημείας (Μέρος Β)

46. Οδηγία προετοιμασίας δειγμάτων, Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ

47. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Παραδόσεις Αναλυτικής Χημείας-Ατομική Φασματοσκοπία

48. Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών, «Ηλεκτρονικές Διατάξεις Φασματοσκοπίας»

49. Χατζηθεοδωρίδης Η., Μέθοδοι Ανάλυσης στην Ορυκτολογία, 2006

Παράρτημα

Παρακάτω αναλύονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, καθώς και των δειγμάτων που ελήφθησαν κατά την παρούσα Διπλωματική Εργασία.

- **Χημική ανάλυση με διαλυτοποίηση τεσσάρων οξέων ($HClO_4$, HF, HCl και HNO_3) :**

Το μείγμα αυτών των οξέων χρησιμοποιείται για τη διαλυτοποίηση πυριτικών κυρίως υλικών, στα οποία με τη βοήθεια του HF σπάει το πυριτικό πλέγμα, ελευθερώνοντας έτσι τα μέταλλα τα οποία βρίσκονται μέσα σε αυτό. Θεωρείται σκόπιμο να ακολουθείται η ίδια διαδικασία διαλυτοποίησης και σε ένα «τυφλό» δείγμα, δηλαδή να γινεται η προσθήκη οξέων χωρίς στερεό δείγμα, προκειμένου να προσδιορισθεί τυχόν διορθωτικός παράγοντας.

Η διαλυτοποίηση ξεκινά με την ζύγιση 0,25 g ξηρού δείγματος σε ποτήρι από Teflon και προστίθενται 10 ml $HClO_4$ (70-75%) και 2 ml HF (40%) .Αυτά θερμαίνονται σε θερμοκρασία 220°C μέχρι ξηρού. Ύστερα ξεπλένονται τα τοιχώματα με χρήση απιονισμένου νερού, προστίθενται 4 ml HCl (37%) και θερμαίνονται ξανά μέχρι ξηρού. Έπειτα επαναλαμβάνονται οι πλύσεις άλλες δύο φορές. Τέλος, το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη όγκου 50-100 ml, συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή και αποθηκεύεται σε πλαστικά μπουκαλάκια.

Ως επόμενο βήμα, το προκύπτον διάλυμα αναλύεται στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS). Λόγω της περιεκτικότητας των μετάλλων και των ορίων μέτρησης της AAS για κάθε στοιχείο (στην εν λόγω Διπλωματική Εργασία το αλουμίνιο και το πυρίτιο), πραγματοποιούνταν αραιώσεις στα δείγματα προτού δοθούν στις αναλύτριες.

- **Ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)**

Η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιείται για την μελέτη της δομής ενός κρυστάλλου ορυκτού ή για την ανάλυση ορυκτών φάσεων ενός πετρώματος.

Οι ακτίνες Χ παράγονται όταν ισχυρή δέσμη ηλεκτρονίων, μεγάλης ενέργειας, προσπίπτει σε ένα υλικό. Αυτές κατευθύνονται με μορφή δέσμης πάχους μερικών χιλιοστών που πλέον, χάρη στην εξελιγμένη τεχνολογία των αναλυτικών μηχανημάτων, φθάνει τα μερικά μικρά (εώς και 10 μm).

Η περίθλαση ακτίνων Χ, βασίζεται στο νόμο του Bragg

$n\lambda=2d\sin\theta$, όπου:

n=ακέραιος, λ=μήκος κύματος ακτίνων Χ, d=απόσταση των δικτυωτών επιπέδων ή αλλιώς των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και θ=η γωνία περίθλασης

Το αποτέλεσμα της εν λόγω μελέτης είναι ένα διάγραμμα με οριζόντιο άξονα την γωνία 2θ (με το 2θ να ισούται με το άθροισμα της προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτίνας) και κάθετο την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως κορυφές που όμως αντιστοιχούν σε ανακλάσεις.

Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση κατά την οποία αναλύονται πετρώματα, τα οποία ως είναι γνωστόν αποτελούνται από ορυκτά (συνήθως παραπάνω του ενός), το διάγραμμα της εν λόγω μεθόδου ουσιαστικά παρέχει στον αναλυτή τη δυνατότητα εύρεσης του συνόλου των d στον τύπο του Bragg, για τις ορυκτές φάσεις που συνθέτουν το εκάστοτε πέτρωμα. Ύστερα με χρήση υπολογιστή και ειδικών λογισμικών, στα οποία εσωκλείονται βάσεις δεδομένων για πληθώρα ορυκτών, καθίσταται δυνατή η ταυτοποίηση των d του διαγράμματος με αυτά των ορυκτολογικών φάσεων. Η εμπειρία του αναλυτή διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην ορθή εύρεση των προαναφερθέντων.

Κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης Διπωματικής Εργασίας, η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD), διεξήχθη σε περιθλασιόμετρο Bruker D8 Focus με ακτινοβολία Cu και Ka και λ=1,5418Å (40 Kv και 30 mA). Η σάρωση των δειγμάτων έγινε με βήμα 2° ανά λεπτό και στην περιοχή μέτρησης 2 εώς 90° 2theta.

- **Μελέτη μοριακής δομής με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared Radiation) :**

Με χρήση αυτής της μεθόδου, μελετάται η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα, συναρτήσει της συχνότητας. Η κατάσταση του δείγματος μπορεί να είναι είτε στερεή είτε υγρή. Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησης και περιστροφής του μορίου, τη στιγμή που αυτό παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση. Προκειμένου ένα μόριο να απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία, απαιτείται να υποστεί μεταβολή της διπολικής του ροπής, γεγονός που αποτελεί αποτέλεσμα της δονητικής ή περιστροφικής του κίνησης.

Μελετώντας πιο αναλυτικά το υπέρυθρο φάσμα, παρατηρείται η διάκριση αυτού σε δύο κύρια μέρη, την περιοχή συχνότητας των ομάδων και την περιοχή αποτύπωσης. Πιο συγκεκριμένα:

i. Περιοχή συχνότητας: βρίσκεται περί των 3600-1200 cm^{-1}, όπου οι κύριες ζώνες απορρόφησης οφείλονται στη δόνηση των ομάδων με δύο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική, όχι μόνο των μαζών τους, αλλλά και της σταθεράς δύναμης που τα συνδέει και οι οποίες αγνοούν το υπόλοιπο του μορίου.
ii. Περιοχή αποτύπωσης: κυμαίνεται μεταξύ 1200-600 cm^{-1} και οι ζώνες απορρόφησης της εν λόγω περιοχής σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου. Εδώ παρατηρούνται οι ζώνες συνδυασμών, στις οποίες κάθε άτομο ασκεί αμοιβαία επίδραση στα υπόλοιπα. Οι τελικές ζώνες ανήκουν αποκλειστικά και μόνο σε ένα μόριο και δύνανται να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίηση αυτού.

Το όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας που χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία ήταν η συσκευή Spectrum 100 της εταιρείας Perkin Elmer, η οποία μαζί με το αντίστοιχο λογισμικό υπολογιστή για την λήψη των φασμάτων και την λήψη των αποτελεσμάτων, βρίσκονται εγκατεστημένα στο

Εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Οι μετρήσεις έγιναν με την τεχνική της Αποσβένουσας Ολικής Ανάκλασης (ATR, Attenuated Total Reflectance), ενώ για την λήψη των φασμάτων των υλικών, στην συγκεκριμένη μελέτη στερεής κατάστασης, έγινε χρήση κρυστάλλου Zn/Se ο οποίος εμπεριέχεται στη συσκευή. Τα φάσματα που ελήφθησαν αφορούν την περιοχή κυματαριθμών 4000 cm^{-1} έως 650cm^{-1}, ενώ για την ακριβέστερη λήψη του φάσματος, ορίσαμε μέσω του λογισμικού του, το όργανο να πραγματοποιεί 16 επαναλήψεις για κάθε μέτρηση.

Στο συγκεκριμένο σημείο, κρίνεται εύλογη η παράθεση και μερική ανάλυση των μερών ενός οργάνου φασματοσκοπίας υπερύθρου, το οποίο αποτελείται από:

1) Πηγή της ακτινοβολίας: Η υπέρυθρη ακτινοβολία μεταδίδεται από μία πηγή μαύρου σώματος. Η δέσμη περνά από ένα άνοιγμα το οποίο ελέγχει την ποσότητα της ενέργειας που θα δεχθούν το δείγμα και ύστερα ο ανιχνευτής.
2) Συμβολόμετρο Michelson: Διάταξη οπτικών που χωρίζει μία δέσμη ακτινοβολίας σε δύο, οι οποίες διανύουν ξεχωριστές διαδρομές διαφορετικού μήκους και ύστερα τις επανασυνθέτει. Η διαμορφωμένη από την συμβολή υπέρυθρη ακτινοβολία, διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος και ανιχνεύεται.
3) Ανιχνευτής: Η δέσμη οδηγείται εδώ για την πραγματοποίηση της τελικής μέτρησης. Οι προς χρήση ανιχνευτές είναι ειδικά σχεδιασμένοι για τη μέτρηση του ειδικού σήματος παρεμβολών.
4) Δείγμα: η δέσμη είτε διέρχεται από αυτό, είτε ανακλάται από την επιφάνεια του (εξαρτάται από την μέθοδο ανάλυσης). Κατά την αναφερόμενη χρονική στιγμή, το δείγμα απορροφά ορισμένες συχνότητες ενέργειας, που το χαρακτηρίζουν.
5) Υπολογιστής: Το σήμα που λαμβάνεται από το όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας, ψηφιοποιείται και αποστέλλεται στον υπολογιστή, όπου και πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός Fourier. Τέλος, το υπέρυθρο φάσμα παρουσιάζεται στην οθόνη προκειμένου να ερμηνευθεί από τον εκάστοτε χειριστή.

Με γνώμονα το γεγονός ότι μια σχετική διαβάθμιση της έντασης της απορρόφησης αποτελεί βασικό βήμα για την πραγμάτωση μιας ορθής ανάλυσης, η λήψη ενός φάσματος υπό την απουσία δείγματος στο όργανο (background) κρίνεται απαραίτητη. Αυτό στη συνέχεια αφαιρείται από το φάσμα του δείγματος, ώστε να καθορισθεί η επί τις εκατό διαπερατότητα. Η εν λόγω τεχνική οδηγεί σε ένα φάσμα το οποίο δεν περιέχει τα χαρακτηριστικά του οργάνου και ως εκ τούτου, όλα τα χαρακτηριστικά του τελικού φάσματος οφείλονται εξ'ολοκλήρου στο δείγμα.

- **Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής των πόρων με φυσική ρόφηση αερίου (BET)**

Η ειδική επιφάνεια του μετακαολίνη μετρήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο BET / ρόφησης υγρού αζώτου, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή NOVA 1200 - Quantachrom που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Η μέθοδος αυτή, στηρίζεται στην ισόθερμη προσρόφηση αέριου αζώτου και η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται με χρήση των εξισώσεων προσρόφησης των Brunauer-Emmet-Teller (BET). Οι εξισώσεις αυτές, συσχετίζουν τον όγκο ενός μονομοριακού στρώματος του προσροφηθέντος αερίου με την πίεση, στην οποία γίνεται η προσρόφηση και κατ' επέκταση, με την ειδική επιφάνεια των στερεών.

Συγκεκριμένα όταν ένα δείγμα στερεού περιβάλλεται με ένα ροφημένο στρώμα αερίου, με την κατάλληλη οργανολογία μπορεί να ανιχνευθεί η επιφανειακή τραχύτητα αλλά και η εσωτερική δομή των πόρων σε ατομικό επίπεδο. Επομένως το φαινόμενο της ρόφησης αερίου σε στερεές επιφάνειες είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για να πάρει κανείς πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών.

- **Προσδιορισμός μεγέθους των κόκκων (Particle Size Distribution)**

Ο προσδιορισμός του μεγέθους των κόκκων έγινε στον αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Η μέθοδος αυτή, είναι μια οπτική

μέθοδος μέτρησης της κατανομής και του μεγέθους των σωματιδίων, η οποία στηρίζεται στη τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια.

Σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει απιονισμένο νερό, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα στερεού, μαζί με αντικροκιδωτικό, για να αποφευχθούν τυχόν συσσωματώματα .Το σύστημα νερό-στερεό αναδεύεται ισχυρά και μέσω ενός συστήματος αντλιών ανακυκλώνεται συνεχώς, περνώντας μπροστά από μία ακτίνα laser. Η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας μικρής γωνίας (LALLS) είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων που στηρίζεται στην τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια.

Πιο συγκεκριμένα, όταν μία ακτίνα φωτός πέσει επάνω σε ένα σωματίδιο τότε, κάποια ποσότητα φωτός απορροφάται, κάποια διαθλάται, κάποια παθαίνει περίθλαση και κάποια εκπέμπεται, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα παρεμβατικά φαινόμενα, τα οποία συνεπάγονται τη δημιουργία ιχνών διασκορπισμού με χαρακτηριστικό μέγιστο και ελάχιστο έντασης. Τα αποτυπώματα διασκορπισμού καταγράφονται από έναν ανιχνευτή και αποδίδονται στην άγνωστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων, μέσω κατάλληλου λογισμικού που βασίζεται στο μοντέλο Fraunhofer και στη θεωρία Mie. Η κοκκομετρική ανάλυση των στερεών με ακτίνα laser (Laser particle analysis) στηρίζεται στις προαναφερόμενες θεωρίες για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων ενός στερεού.

Το ακριβές αποτύπωμα διασκορπισμού του φωτός μίας ευθυγραμμισμένης δέσμης laser που συλλέγεται στο εστιακό πεδίο των φακών συλλογής μίας LALLAS συσκευής, αποδίδεται μέσω των προαναφερόμενων θεωριών σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων, καθώς κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα διασκορπισμού.

- **Θερμοσταθμική Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA):**

Η μέθοδος αυτή αποτελεί συνδυασμό δύο διαφορετικών αναλύσεων και είναι οι εξής:

i. Η θερμοσταθμική ανάλυση (TG): πραγματοποιείται καταγραφή μάζας κατά την θέρμανση ή ψύξη, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της μεταβολής του βάρους. Αποτελεί χρήσιμη τεχνική

για τον καθορισμό της καθαρότητας, του νερού, του άνθρακα και της οργανικής περιεκτικότητα του υλικού, όπως επίσης για την μελέτη της αντίδρασης της διάσπασης. Οι μετρήσεις των υλικών χρησιμοποιούνται όχι μόνο για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των υλικών, αλλά και για την πρόβλεψη της θερμικής σταθερότητας σε θερμοκρασίες έως και 1000°C. Αυτή η τεχνική μπορεί να χαρακτηρίσει υλικά τα οποία παρουσιάζουν απώλεια ή ωφέλεια βάρους λόγω της διάσπασης, της οξείδωσης ή της αφυδάτωσης.

ii. Η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA): δίνονται πληροφορίες για φυσικές ή χημικές μεταβολές οι οποίες συνοδεύονται από έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας δε δίνει όμως κάποια πληροφορία για τυχόν μεταβολή της μάζας.

- **Χημική ανάλυση φασματοσκοπίας με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF):**

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης στερεών και υγρών σωμάτων την οποία χρησιμοποιούμε για την εύρεση της σύστασης του προς μελέτην υλικού. Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων Χ που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων Χ που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες Χ μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων Χ.

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων Χ είναι μια τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis). Το βάθος του δείγματος που αναλύεται κυμαίνεται από λιγότερο από 1 mm έως 1 cm, ανάλογα με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων Χ και τη σύσταση του δείγματος. Η ανάλυση κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων γεωλογικών δειγμάτων με XRF είναι δυνατή εξαιτίας της συμπεριφοράς των ατόμων όταν αλληλεπιδρούν με ακτινοβολία ακτίνων Χ. Το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων Χ, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη.

Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του. Με τη μέθοδο XRF μπορούν να μετρηθούν όλα τα στοιχεία του περιοδικού συστήματος από το Be ως το U. Τα δείγματα μπορεί να είναι στερεά, σε μορφή σκόνης ή υγρά.

Με την XRF μπορούν να μετρηθούν πολύ μικρές συγκεντρώσεις από μερικά ppm έως υψηλές συγκεντρώσεις μέχρι 100%, με τα όρια ανιχνευσιμότητας να κυμαίνονται από 0,1 έως 10 ppm.

Κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης Διπλωματικής Εργασίας, η χημική ανάλυση των στερεών καολίνη και μετακαολίνη με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) έγινε στο αναλυτικό όργανο SPECTRO Xepos που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Για την εφαρμογή της μεθόδου, παρασκευάστηκαν ξηρές ταμπλέτες με την παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα του στερεού, που αναμείχθηκε με συνδετικό υλικό (flux) και τοποθετήθηκε σε ειδική χαλύβδινη μήτρα, όπου με άσκηση πίεσης 10 bar μετατράπηκε σε ταμπλέτα σταθερής γεωμετρίας, με διάμετρο 12 mm. Στη συνέχεια, η ταμπλέτα τοποθετήθηκε στον αναλυτή του οργάνου φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) και προσδιορίσθηκε η περιεκτικότητα των στερεών υλικών σε μέταλλα, χρησιμοποιώντας το λογισμικό πακέτο (software) ExLabPro.

- **Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS, Atomic Absorption Spectroscopy)**

Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και το χημικό υπόβαθρο του δείγματος. Στην εν λόγω Διπλωματική Εργασία έγινε χρήση συστήματος ατομοποίησης με φλόγα. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην αλληλεπίδραση ατόμων μέσω της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Πρόκειται για στοιχειακή ανάλυση, κατά την οποία το δείγμα ατομοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 2125° εώς 2400°C) με χρήση φλόγας αέρα – ακετυλενίου. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ατόμων, επιτυγχάνεται με μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας ορισμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων του εκάστοτε δείγματος. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι το γεγονός ότι καθιστά εφικτό τόσο τον προσδιορισμό στοιχείων

σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όσο και την μελέτη μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων.

Το όργανο που χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της εν λόγω ανάλυσης αποτελείται από ένα εκνεφωτή, στον οποίο αρχικά γίνεται η εισρόφηση του δείγματος και στη συνέχεια η διασπορά του ως ένα νέφος μικρών σταγονιδίων περίπου 10 μm. Το ψεκαζόμενο αυτό νέφος αναμειγνύεται με ένα καύσιμο (μείγμα ακετυλενίου και αέρα) και εισέρχεται στην κεφαλή του καυστήρα, όπου ακολουθεί η καύση. Στην κεφαλή του καυστήρα δημιουργείται μία φλόγα στην οποία τα μικρά σταγονίδια του δείγματος καίγονται και τα άτομα που σχηματίζονται, διαπερνούν την οπτική δέσμη ακτινοβολίας και διεγείρονται εκπέμποντας την χαρακτηριστική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή είναι της ίδιας συχνότητας με αυτή που απορροφούν τα άτομα του ως προς προσδιορισμού στοιείου στη φλόγα. Η απορρόφηση καταγράφεται με την βοήθεια μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή.

Άξιο αναφοράς είναι το ότι, συχνά μέσα στα βιολογικά υγρά υπάρχουν και άλλα μέταλλα, όπως και άλλες ουσίες, οι οποίες απορροφούν ή διαθλούν την ακτινοβολία που παράγει η λυχνία του συστήματος παρεμβαίνοντας στην ανάλυση. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται και μία δεύτερη λυχνία δευτερίου. Έτσι, κατά τη στιγμή της ατομοποίησης παρέχεται πάνω από το νέφος του δείγματος μία διπλή δέσμη φωτός, που αποτελείται από την δέσμη του δείγματος και τη δέσμη αναφοράς (από την λάμπα δευτερίου). Με τον τρόπο αυτό γίνονται δύο μετρήσεις σε ταυτόχρονο χρόνο, γίνεται δηλαδή ένα είδος διχρωματικής ανάλυσης.

Το όργανο φασματοσκοπικής ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας, ήταν το μοντέλο Perkin Elmer 2100 της εταιρείας Perkin Elmer. Τα προς προσδιορισμό στοιχεία στις αναλύσεις ήταν το αλουμίνιο (Al)και το πυρίτιο (Si). Το εύρος ορίων ανίχνευσης του Al στην φλόγα, κυμαίνεται μεταξύ των 1,3-250 ppm, συνθήκη που αποτέλεσε το βασικό κριτήριο των αραιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα που είχαν παρθεί κατά τις εκχυλίσεις.