



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΑΠΟ ΚΑΟΛΙΝΗ
ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΥΡΟ- ΚΑΙ ΥΔΡΟ-
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ ΣΩΤΗΡΙΑ

Επιβλέπων : Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2017

(Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή)



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΡΓΙΛΙΟΥ ΑΠΟ ΚΑΟΛΙΝΗ ΜΕ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΥΡΟ- ΚΑΙ ΥΔΡΟ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ ΣΩΤΗΡΙΑ

Επιβλέπων : Καθηγητής Δημήτριος Πάνιας

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

Πάνιας Δημήτριος , Καθηγητής (Υπογραφή)

Χαλικιά Ηλιάνα , Καθηγήτρια (Υπογραφή)

Παπαευθυμίου Σπύρος, Επίκουρος Καθηγητής (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει θέμα την «Ανάκτηση αργιλίου από καολίνη με συνδυασμό πύρο- και υδρο- μεταλλουργικών διεργασιών» και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος *Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων* της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργίας.

Η ερευνητική μελέτη, που έγινε στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας διήρκεσε από τον Φεβρουάριο έως τον Σεπτέμβριο του 2017 και έγινε υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.

Στη Διπλωματική Εργασία αυτή διερευνήθηκε η εξαγωγή αργιλίου από μείγματα ακατέργαστου ελληνικού καολίνη με θειικό αμμώνιο, έπειτα από τη θερμική τους κατεργασία (πυρομεταλλουργική διεργασία) και την εκχύλισή τους με νερό (υδρομεταλλουργική διεργασία). Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν πειραματικά οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία (κυρίως την πυρομεταλλουργική), με στόχο τη βελτιστοποίηση της. Η πειραματική προσέγγιση του θέματος έγινε μέσω ενδεδειγμένης μελέτης της διεθνούς βιβλιογραφίας, αλλά και από την έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας, πάνω σε παρόμοια θέματα.

Έτσι, με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας, επιθυμώ, αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη, που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, για την υποστήριξη και την καθοδήγησή του κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και στη μετέπειτα μελέτη των αποτελεσμάτων.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Διδάκτορα κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, Ερευνήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για τη βοήθεια και την υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας μου και για όλες τις συμβουλές της.

Ευχαριστίες, επιπροσθέτως, θα πρέπει να δοθούν και σε όλους τους ερευνητές και εργαζομένους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για την άμεση και εγκάρδια βοήθειά τους στην εξοικείωση με τα διάφορα όργανα, που χρησιμοποιήθηκαν για την Διπλωματική Εργασία μου, όπως επίσης και για το ευχάριστο κλίμα, που δημιουργήθηκε κατά την παραμονή μου στο εργαστήριο για την εκπόνηση των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υποστήριξή τους, υλική και συναισθηματική, καθώς και την συμφοιτήτριά μου Κωνσταντίνα Κυριακόγκωνα, με την οποία συνεργάστηκα στα πρώτα πειράματα της Διπλωματικής μου Εργασίας.

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2017

ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΗ ΣΩΤΗΡΙΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ
Κατάλογος Σχημάτων	9
Κατάλογος Πινάκων	11
Κατάλογος Εικόνων	12
Περίληψη	13
Abstract	14
Κεφάλαιο 1^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
1.1. Συμβατική πρωτογενής παραγωγή αλουμίνας	16
1.1.1. Μέθοδος Bayer	16
1.1.2. Μειονεκτήματα της μεθόδου Bayer	18
1.2. Παραγωγή αλουμινίου από μη βωξιτικές πρώτες ύλες	18
1.3. Διερεύνηση της εξαγωγής αλουμινίου από τον καολίνη	19
1.3.1. Καολίνης	19
1.3.2. Ερευνητικές προσπάθειες για την εξαγωγή αλουμινίου από τον καολίνη...	20
1.4. Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας	27
Κεφάλαιο 2^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	28
2.1. Εισαγωγή	29
2.2. Πρώτες ύλες	29
2.3. Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες	30
2.4. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός	32
2.4.1. Χημική ανάλυση	33
2.4.2. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)	33
2.4.3. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TG-DTA)	33

2.4.4. Μελέτη μοριακής δομής	33
Κεφάλαιο 3ο – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	35
3.1 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση των μειγμάτων καολίνη – θειικού αμμωνίου.	36
3.2. Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης	38
3.3. Επίδραση του μοριακού λόγου $Al_2O_3 - (NH_4)_2SO_4$	49
3.4. Επίδραση του χρόνου παραμονής κατά την πύρωση	54
3.5. Επίδραση της μπρικετοποίησης του μείγματος καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$	56
3.6. Επίδραση του μέσου εκχύλισης στην εξαγωγή Al	57
Κεφάλαιο 4ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
<i>Βιβλιογραφικές Αναφορές</i>	<i>61</i>

Κατάλογος σχημάτων

		σελ
Σχήμα 3.1	TGA και DTA ανάλυση μείγματος καολίνη – (NH ₄) ₂ SO ₄	36
Σχήμα 3.2	XRD ανάλυση μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ πριν και μετά την θέρμανσή του στους 300°C	40
Σχήμα 3.3	XRD ανάλυση μείγματος καολίνη-(NH ₄) ₂ SO ₄ πριν και μετά την θέρμανσή του στους 450°C	40
Σχήμα 3.4	XRD ανάλυση μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ πριν και μετά την θέρμανσή στους 550°C	41
Σχήμα 3.5 (α)	FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ πριν και μετά τη θερμική του κατεργασία σε θερμοκρασία 300 °C	42
Σχήμα 3.5 (β)	FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ μετά τη θερμική του κατεργασία στις θερμοκρασίες 300 °C και 450 °C	43
Σχήμα 3.5 (γ)	FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ μετά τη θερμική του κατεργασία στις θερμοκρασίες 450 °C και 550 °C	44
Σχήμα 3.6	Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄	45
Σχήμα 3.7	FTIR φάσματα του καολίνη και του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄ μετά από πύρωση σε θερμοκρασία 300 °C για 2 h και εκχύλιση με απιονισμένο νερό	46
Σχήμα 3.8	Ανάκτηση (%) Si από τον καολίνη, συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος καολίνη - (NH ₄) ₂ SO ₄	46

Σχήμα 3.9	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θέρμανσή του στους 300 °C (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	47
Σχήμα 3.10	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θέρμανσή του στους 450 °C (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	48
Σχήμα 3.11	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θέρμανσή του στους 550 °C (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	48
Σχήμα 3.12	Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει του μοριακού λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ στα μείγματα καολίνη – θειικού αμμωνίου	50
Σχήμα 3.13	Ανάκτηση (%) Si από τον καολίνη, συναρτήσει του μοριακού λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ στα μείγματα καολίνη – θειικού αμμωνίου	51
Σχήμα 3.14	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:3 μετά την θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	52
Σχήμα 3.15	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:6 μετά την θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	52
Σχήμα 3.16	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:8 μετά την θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	53
Σχήμα 3.17	XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:12 μετά την θέρμανση στους 450°C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)	53

Σχήμα 3.18	Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας πύρωσης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$	55
Σχήμα 3.19	Ανάκτηση Si (%) από τον καολίνη, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας πύρωσης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$	55
Σχήμα 3.20	Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη κατά την εκχύλιση μπρικετοποιημένων (briquettes) και μη μπρικετοποιημένων (non briquettes) μειγμάτων, μετά από πύρωση σε θερμοκρασία (α) 450 °C και (β) 550 °C	56
Σχήμα 3.21	Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει του μέσου εκχύλισης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$	57

Κατάλογος πινάκων

		σελ
Πίνακας 1.1	Τυπική χημική σύσταση διαπορικού, ελληνικού βωξίτη	16
Πίνακας 1.2	Σχηματιζόμενες φάσεις στις διάφορες θερμοκρασίες	25
Πίνακας 2.1	Χημική σύσταση ακατέργαστου καολίνη	29
Πίνακας 2.2	Πειραματικές συνθήκες εκχύλισης	32
Πίνακας 3.1	Απώλεια μάζας κατά την πύρωση του μείγματος καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$ σε διάφορες θερμοκρασίες	39
Πίνακας 3.2	Ανάκτηση (%) Al και Si από τον καολίνη, μετά από θέρμανση στις διάφορες θερμοκρασίες	47
Πίνακας 3.3	Απώλεια μάζας μετά την θερμική κατεργασία των μειγμάτων με διαφορετικό λόγο $Al_2O_3 - (NH_4)_2SO_4$	49
Πίνακας 3.4	Ανάκτηση (%) Al και Si από τα μείγματα καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$ με διαφορετικό λόγο $Al_2O_3 - (NH_4)_2SO_4$	50

Πίνακας 3.5	Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μειγμάτων με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσο με 1:4 και 1:8 σε θερμοκρασία 450°C	54
Πίνακας 3.6	Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μειγμάτων με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσο με 1:4 και 1:8 σε θερμοκρασία 550°C	54
Πίνακας 3.7	Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μπρικετοποιημένων μειγμάτων με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1:8$ σε θερμοκρασία 450 και 550°C για 2h	56

Κατάλογος εικόνων

		Σελ
Εικόνα 2.1	Πειραματική διάταξη εκχύλισης	31
Εικόνα 2.2	Διάταξη ανάλυσης FTIR	34

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αφορά στην ανάκτηση αργιλίου από τον καολίνη, έπειτα από την θερμική κατεργασία του με θειικό αμμώνιο, έτσι ώστε να δημιουργηθούν υδατοδιαλυτά άλατα Al και την εκχύλιση των τελευταίων με νερό. Πρόκειται για μια μέθοδο που συνδυάζει δύο διεργασίες, πυρομεταλλουργική και υδρομεταλλουργική. Πιο συγκεκριμένα, στη Διπλωματική Εργασία μελετώνται οι βασικοί παράμετροι της μεθόδου, κυρίως της πυρομεταλλουργικής διεργασίας, με στόχο τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης του αργιλίου.

Το περιεχόμενο της Διπλωματικής Εργασίας χωρίζεται σε δύο κύρια τμήματα: (i) στο θεωρητικό μέρος και (ii) στο πειραματικό μέρος που περιλαμβάνει την περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και την παρουσίαση και αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στο Θεωρητικό Μέρος συνοψίζονται βιβλιογραφικές αναφορές για την παραγωγή του αλουμινίου σήμερα, τις πρώτες ύλες και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται, ενώ δίνονται επίσης πληροφορίες, για διάφορες εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής Al_2O_3 από άλλες πρώτες ύλες, με έμφαση στον καολίνη. Ειδικότερα, περιγράφεται η μέθοδος παραγωγής Al_2O_3 μετά από τη θερμική κατεργασία του καολίνη με $(NH_4)_2SO_4$, με βάση σχετικές ερευνητικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα.

Στο δεύτερο μέρος της Διπλωματικής Εργασίας περιγράφεται η πειραματική μελέτη που διεξήχθη και αξιολογούνται τα αποτελέσματά της. Αρχικά, αναφέρονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και οι αντίστοιχες πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια, ακολουθεί η παράθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων από τη μελέτη των παραμέτρων της μεθόδου και η αξιολόγησή τους, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος.

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, ο μοριακός λόγος καολίνη / $(NH_4)_2SO_4$ στα σχηματιζόμενα μείγματα και η θερμοκρασία πύρωσης είναι οι πλέον βασικοί παράγοντες για την απόδοση της μεθόδου, ενώ η μπρικετοποίηση των μειγμάτων συμβάλλει επίσης, στην αύξηση της απόδοσης της.

Abstract

This Diploma Thesis deals with the recovery of aluminum from kaolin after heat treatment with ammonium sulphate so as to create water soluble salts of Al and leaching of the latter with water. It concerns for a method that combines two processes, a pyrometallurgical and a hydrometallurgical. More specifically, the Diploma Thesis studies the basic parameters of the method, mainly of the pyrometallurgical process, aiming at the optimization of aluminum recovery.

The content of the Diploma Thesis is divided into two main parts: (i) the theoretical part; and (ii) the experimental part which includes the description of the experimental process and the presentation and evaluation of the experimental results.

The Theoretical Part summarizes the bibliographical references for the production of aluminum currently, the raw materials and methods used, and information on various alternative methods of Al_2O_3 production from other raw materials, with emphasis on kaolin. In addition, the up to date publications referred to the production of Al_2O_3 through the heat treatment of kaolin with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ are presented.

The second part of the Diploma Thesis describes the experimental study carried out, the results taken and their discussion. Initially, the raw materials used, the experimental procedures followed and the corresponding experimental arrangements used were reported. Next, the experimental results are presented, along with their evaluation in order to optimize the method and their discussions.

Based on the experimental results, the molar ratio of kaolin to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the mixture formed and the heating temperature are the most basic factors for the efficiency of the process, while the briquetting of the kaolin / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixture also contributes to the increasing of the yield.

Κεφάλαιο 1^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Συμβατική πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου

Σήμερα, σχεδόν ολόκληρη η παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου στηρίζεται στον βωξίτη, που αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνιας και κατ' επέκταση, αλουμινίου. Πρόκειται για ένα ιζηματογενές πέτρωμα που συνίσταται από ένα μείγμα μεταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων, το οποίο πήρε το όνομα «Βωξίτης» από τη γαλλική πόλη Les Baux στη Νότια Γαλλία, όπου ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά κοιτάσματά του. Στον ελληνικό χώρο, η ζώνη Ελικώνα – Παρνασσού – Γκιώνα διαθέτει τα σημαντικότερα γνωστά κοιτάσματα βωξίτη, που εκτιμώνται σε περίπου 100 εκ. τόνους. Οι βασικοί τύποι βωξίτη είναι τρεις: ο γιββσιτικός, ο βαιμιτικός και ο διασπορικός. Η εκχύλιση των δύο πρώτων με τη μέθοδο Bayer, γίνεται σε ηπιότερες συνθήκες από αυτές, του διασπορικού. Οι ελληνικοί βωξίτες είναι διασπορικού τύπου και η τυπική χημική τους σύσταση δίνεται στον Πίνακα 1.1, παρακάτω. Φυσικά, στους βωξίτες αυτούς υπάρχουν και πάρα πολλά ιχνοστοιχεία, όπως Cr, Ga, Sc, κ.α

Πίνακας 1.1. Τυπική χημική σύσταση διασπορικού ελληνικού βωξίτη.

Οξείδιο	Περιεκτικότητα % κ.β.
Al ₂ O ₃	49-65
Fe ₂ O ₃	18-24
SiO ₂	2-10
CaO	0-5
TiO ₂	0,5-3

Το χρώμα των βωξιτών εξαρτάται από τη σύστασή τους σε οξείδια ή υδροξείδια του σιδήρου. Έτσι, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ερυθροί βωξίτες, (15-30% κ.β. Fe₂O₃).
- Κίτρινοι βωξίτες, (10-25% κ.β. Fe₂O₃)
- Λευκοί βωξίτες, (0,5-5% κ.β. Fe₂O₃)

1.1.1 Μέθοδος Bayer

Σήμερα, η παραγωγή αλουμινίου γίνεται παγκοσμίως, σύμφωνα με τη μέθοδο Hall – Heroult, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την αλουμίνα (μεταλλουργική), η οποία παράγεται από τον βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Η μέθοδος Bayer είναι μία

υδρομεταλλουργική διεργασία, κατά την οποία εκχυλίζεται από τον βωξίτη εκλεκτικά το αλουμίνιο, χρησιμοποιώντας πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH). Κατά τη διεργασία, παράγεται η ένυδρη αλουμίνα, $Al(OH)_3$, ως ενδιάμεσο προϊόν και στη συνέχεια, η άνυδρη αλουμίνα, Al_2O_3 , ως τελικό προϊόν. Η μέθοδος Bayer αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια [1]:

1. Προετοιμασία πρώτων υλών
2. Εκχύλιση υπό πίεση με διάλυμα καυστικού νατρίου
3. Καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας
4. Θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας προς άνυδρη αλουμίνα

Στο πρώτο στάδιο, το μέταλλευμα του βωξίτη θραύεται και λειοτριβείται μέχρι να αποκτήσει μια συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους κόκκων, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία της τροφοδοσίας, ενώ γίνεται ανάμειξη διαφόρων τύπων βωξιτών, εφόσον αυτό είναι απαραίτητο για να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία της τροφοδοσίας ως προς τη χημική σύσταση.

Στο δεύτερο στάδιο, ο βωξίτης προσβάλλεται με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH σε αυτόκλειστα, υπό πίεση 5 – 6 atm και θερμοκρασία 150 – 220 °C. Από την κατεργασία αυτή προκύπτει ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση αργιλίου (υπέρκορο αργιλικό διάλυμα) και ένας πολφός, γνωστός ως ερυθρά ιλύς, ο οποίος απομακρύνεται.

Στο επόμενο στάδιο γίνεται καταβύθιση της ένυδρης αλουμίνας από το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Στόχος του σταδίου αυτού είναι να παραχθεί γιββίτης συγκεκριμένων προδιαγραφών και έπειτα, να γίνει διαχωρισμός του ιζήματος $Al(OH)_3$, σε χονδρομερή γιββίτη, που τροφοδοτεί το επόμενο στάδιο της πύρωσης και σε λεπτομερή γιββίτη, που αποτελεί τα φύτρα προς ανακύκλωση στο στάδιο της καταβύθισης.

Τελευταίο στάδιο αποτελεί η πύρωση της ένυδρης αλουμίνας. Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιείται η θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας, προκειμένου να παραχθεί αλουμίνα, που ικανοποιεί τις απαραίτητες προδιαγραφές για μεταλλουργική χρήση της (μεταλλουργική αλουμίνα).

1.1.2 Μειονεκτήματα της μεθόδου Bayer

Παρόλο που η μέθοδος Bayer για την παραγωγή αλουμίνας από βωξιτικά μεταλλεύματα είναι η πιο αποδεκτή, έχει βασικά μειονεκτήματα, που μπορούν να την καταστήσουν μη συμφέρουσα.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου απορρέουν ουσιαστικά, από τη μεγάλη ποσότητα ερυθράς ιλύος που παράγεται. Αρχικά, είναι δύσκολη η διαχείρισή της. Στην Ελλάδα, μόλις πριν από μερικά χρόνια την απόθεταν στη θάλασσα, ενώ πλέον επιβάλλεται η απόθεσή της στην ξηρά και σε ασφαλείς χώρους, γεγονός που καθιστά απαραίτητη την ύπαρξη μεγάλων εκτάσεων για το σκοπό αυτό. Το μικρό μέγεθος κόκκων της ερυθράς ιλύος, της τάξης των 3 μm και η υψηλή αλκαλικότητά της που οφείλεται στο εναπομείναν αργιλικό διάλυμα, κάνουν ακόμη πιο δύσκολη τη διαχείρισή της. Επιπλέον, η ερυθρά ιλύς περιέχει σημαντικές ποσότητες διαφόρων στοιχείων, όπως είναι για παράδειγμα ο Fe και οι σπάνιες γαίες, τα οποία απορρίπτονται ως άχρηστα.

1.2 Παραγωγή αλουμινίου από μη βωξιτικές πρώτες ύλες

Παρόλο που σήμερα τα αποθέματα βωξιτών σε διεθνές επίπεδο θεωρούνται τεράστια, της τάξης των 1500 Mt, η συσσώρευσή τους σε έναν πολύ μικρό αριθμό χωρών, όπως η Αυστραλία, η Τζαμάικα, η Νέα Γουινέα, η Ινδία και η Βραζιλία, έστρεψαν τις βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες προς την αναζήτηση εναλλακτικών πρώτων υλών και συνεπώς, νέων τεχνολογιών για την παραγωγή αλουμίνας, με βασικό κριτήριο την εντοπιότητα των πρώτων υλών, που θα τους εξασφαλίσει παραγωγική ανεξαρτησία.

Προς αυτή την κατεύθυνση, η αναζήτηση στράφηκε κυρίως σε μεταλλεύματα, πέρα από τον βωξίτη, τα οποία έχουν υψηλή περιεκτικότητα αργιλίου. Τα κυριότερα μεταξύ αυτών είναι ο καολίνης, ο οποίος περιέχει το ορυκτό καολινίτης ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), η σμύριδα με κύριο ορυκτό το κουρούνδιο (Al_2O_3) και ο κυανίτης με κύριο ορυκτό τον σιλλιμανίτη ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Μέχρι σήμερα, η αναζήτηση αυτή είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων και τεχνικών για την παραγωγή αλουμίνας από εναλλακτικές πρώτες ύλες σε εργαστηριακό ή/και πιλοτικό επίπεδο, όχι όμως σε βιομηχανικό. Ωστόσο, αρκετές από τις μεθόδους αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν οικονομικές και βιώσιμες λύσεις για την παραγωγή αλουμίνας από μη βωξιτικές πρώτες ύλες.

Μεταξύ των διαφόρων μη βωξιτικών πρώτων υλών που έχουν διερευνηθεί, ο καολίνης φαίνεται να αποτελεί την πλέον υποσχόμενη για την παραγωγή αλουμίνας. Στην επόμενη ενότητα παρουσιάζονται, εν συντομία, τα βασικότερα χαρακτηριστικά του καολίνης και συνοψίζονται οι διάφορες ερευνητικές προσπάθειες, που αφορούν στην εξαγωγή του αλουμινίου από τον καολίνης για την παραγωγή μεταλλουργικής αλουμίνας.

1.3 Διερεύνηση της εξαγωγής αλουμινίου από τον καολίνης

1.3.1 Καολίνης

Καολίνης ονομάζεται το πέτρωμα που έχει ως κύριο ορυκτό τον καολινίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος πήρε το όνομά του από την κινέζικη επαρχία Cauling. Ο καολινίτης ανήκει στην ομάδα των αργιλικών ορυκτών με δομή 1:1, δηλαδή ένα φύλλο τετραέδρων πυριτίου εναλλάσσεται με ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου.

Ιδιότητες και χρήσεις του καολίνης

Ο καολίνης χαρακτηρίζεται από λευκό χρώμα, λεπτόκοκη υφή, εύκολη διασπορά, χημική αδράνεια και χαμηλό κόστος παραγωγής. Ο χοντρόκοκκος καολίνης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό, ενώ ο λεπτόκοκκος ως υλικό επικάλυψης. Ο καολίνης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως στη βιομηχανία κεραμικών, στην παραγωγή πορσελάνης και ειδών υγιεινής, στην τσιμεντοβιομηχανία, στην παραγωγή πυρίμαχων πλίνθων και υλικών, κ.α.

Κοιτάσματα στην Ελλάδα

Στον ελληνικό χώρο, αποθέσεις καολίνης υπάρχουν στη Λέσβο (Πέτρα, Μεσότοπος), Κίμωλο, Κω, Θήρα, Ροδόπη (Σάπες), Κιλκίς (Γρίβα), Μήλο (Παλιόχωρα, Εμποριό, Χάλακας, Κόνταρος, Τρία πηγάδια) και Δράμα (Λευκόγεια). Ο καολίνης εξορύσσεται περιοδικά, μόνο από τα κοιτάσματα της Μήλου και της Δράμας, που όμως η ποιότητα του είναι χαμηλή διότι, ο μεν καολίνης της Μήλου (13-20% Al_2O_3 και 0,3 – 0,6 Fe_2O_3) περιέχει οπαλιοειδή SiO_2 και αλουνίτη (θειούχο ορυκτό), ο δε καολίνης της Δράμας (18% Al_2O_3 και 2,5% Fe_2O_3) περιέχει χαλαζία, αστρίους και μαρμαρυγίες.

Τα ενδεικτικά αποθέματα καολίνη (κυρίως της Μήλου και της Δράμας) είναι 50 εκατ. τόνοι [13].

Χρήσεις ελληνικού καολίνη

Στη Μήλο λειτουργούν οι εταιρίες IMERYS Βιομηχανικά Ορυκτά Ελλάδος Α.Ε.[2] και η INTERMPIETON ΔΟΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ (θυγατρική της TITAN) [3]. Το μεγαλύτερο ποσοστό (80%) της παραγωγής της Μήλου καταναλώνεται σε ακατέργαστη μορφή, στην εγχώρια τσιμεντοβιομηχανία, ενώ μικρό μέρος (10%) εξάγεται για την παραγωγή λευκού τσιμέντου. Όλη η παραγωγή των Λευκογείων Δράμας καταναλωνόταν μέχρι το 2010 από την εταιρία Filkeram Johnson, για την παραγωγή πλακιδίων δαπέδου και τοίχου.

1.3.2 Ερευνητικές προσπάθειες για την εξαγωγή αλουμινίου από τον καολίνη

Η έρευνα που αφορά στην εξαγωγή του αλουμινίου από τον καολίνη περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους, οι οποίες θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

- Εκχύλιση Al σε υδατικά διαλύματα ανόργανων οξέων, HCl, H₂SO₄, HNO₃ [4, 5]
- Θερμική κατεργασία με ανόργανα άλατα, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NaHSO₄ προς το σχηματισμό ευδιάλυτων αλάτων του Al και στη συνέχεια, εκχύλιση με νερό ή διάλυμα αραιού θεικού οξέος [6]
- Θερμική επεξεργασία με αέρια μείγματα Cl₂ – CO παρουσία NaCl-KAlCl₄, προς το σχηματισμό ευδιάλυτων αλάτων του Al [11]
- Προσβολή με H₂SO₄ – SO₃ σε υψηλές θερμοκρασίες προς το σχηματισμό ευδιάλυτων αλάτων του Al [10]

Ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των παραπάνω μεθόδων.

Η εκχύλιση αργιλίου με υδατικά διαλύματα ανόργανων οξέων βασίζεται στην μετατροπή του καολίνη σε άμορφο μετακαολίνη και στη συνέχεια στην εκχύλισή του με υδατικό διάλυμα οξέος. Υπάρχουν μελέτες που έδειξαν πως με την πύρωση του καολίνη στους 600 °C, για 1 h και στη συνέχεια, την εκχύλισή του με διάλυμα HCl 3M για 1 h, μπορεί να επιτευχθεί 63% ανάκτηση Al₂O₃ [5]. Άλλη μελέτη πάνω σε αυτή τη μέθοδο, έδειξε πως με διαφορετικές συνθήκες, μπορεί να αυξηθεί η ανάκτηση Al. Πιο

συγκεκριμένα, ο καολίνης πυρώνεται στους 720 °C για 45 min για το μετασχηματισμό του σε μετακοιλίνη. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται εκχύλιση με διάλυμα 28% w/w HCl για 45 min στους 100 °C. Η ανάκτηση Al στο μεταλλοφόρο διάλυμα έφτασε στο 99%. Για την παραλαβή καθαρής Al₂O₃ πρόσθεσαν αέριο HCl, ώστε να καταβυθιστεί το άλας AlCl₃·H₂O που διαχωρίστηκε, ξηράθηκε και θερμάνθηκε στους 1000 °C για να σχηματιστεί καθαρή Al₂O₃. Σε αυτή την περίπτωση, η τελική ανάκτηση καθαρής Al₂O₃ έφτασε το 93% με πολύ υψηλή καθαρότητα (99,98%). Η μέθοδος αυτή ενώ είναι πολύ ενδιαφέρουσα, ενώ το βασικό της μειονέκτημα είναι η διάβρωση που προκαλείται εξαιτίας του οξέος [4]. Το HCl μελετάται κυρίως ως εναλλακτική επιλογή, αντί της χρήσης H₂SO₄.

Άλλη μια μέθοδος ανάκτηση Al από τον καολίνη που έχει μελετηθεί αρκετά, είναι η **θερμική επεξεργασία μειγμάτων καολίνη με ανόργανα άλατα**, κυρίως NaHSO₄ και (NH₄)₂SO₄ [6]. Μετά την πύρωση, το μείγμα οδηγείται προς εκχύλιση με αραιό διάλυμα θεικού οξέος ή με απιονισμένο νερό. Στην διαδικασία της πύρωσης στόχος είναι η δημιουργία υδατοδιαλυτών αλάτων του Al. Το NaHSO₄ έχει μελετηθεί αρκετά, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το (NH₄)₂SO₄ θεωρείται πως δρα με παρόμοιο τρόπο [6].

Η **χλωρίωση του πυρωμένου καολίνη με μείγμα αερίων Cl₂ και CO** πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 790 K με 970 K. Ωστόσο, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, εξαιτίας της χαμηλής δραστηριότητας του μετακαολίνη που σχηματίζεται σε θερμοκρασία 820 K. Από την άλλη, όταν η πρώτη ύλη έχει υποστεί θείωση, η περιεχόμενη αλουμίνα καθίσταται εξαιρετικά δραστική. Σε θερμοκρασία κάτω των 1000 K, η εκλεκτικότητα και η απόδοση του AlCl₃ είναι αρκετά υψηλή, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ο σχηματισμός SiCl₄ και η αλληλεπίδρασή του με μέρος της αλουμίνας μειώνει το ρυθμό αντίδρασης. Σημαντική σημείωση για την μέθοδο είναι πως, η προσθήκη NaCl στη διαδικασία αναστέλλει ακόμη περισσότερο το ρυθμό χλωρίωσης της αλουμίνας.

Μία εναλλακτική μέθοδος ανάκτησης αλουμινίου από καολίνη είναι η **πύρωση ακατέργαστου καολίνη με πυκνό H₂SO₄ σε θερμοκρασίες από 150 °C ως 1000 °C**. Το κύριο προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το θεικό αλουμίνιο, Al₂(SO₄)₃. Το υπάρχον Si δεν επηρεάζεται από τη δράση του θεικού οξέος, σε αντίθεση με άλλα στοιχεία που περιέχονται στην πρώτη ύλη, όπως Ti και Fe. Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι τα αέρια που εκλύονται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης [10].

Στις περισσότερες αντιδράσεις μεταξύ του καολίνης και των παραπάνω αντιδραστηρίων διαλυτοποιούνται και άλλα στοιχεία πέρα από το Al, όπως είναι τα Ti και Fe. Η αντίδραση μεταξύ καολίνης και θειικού αμμωνίου, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, έχει δείξει, από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, που άρχισε να μελετάται, πολύ καλές προοπτικές για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του Al.

Ανάκτηση Al από τον καολίνη μετά τη θερμική επεξεργασία του με θειικό αμμώνιο

Η μέθοδος ανάκτησης του αλουμινίου από τον καολίνη με θειικό αμμώνιο αποτελείται από μία πυρομεταλλουργική και μία υδρομεταλλουργική διεργασία, δηλαδή την πύρωση των δύο πρώτων υλών και εν συνεχεία, τη διαλυτοποίηση του άλατος του Al που έχει σχηματιστεί. Η διαδικασία που καθορίζει πρωτίστως την απόδοση της μεθόδου είναι η πυρομεταλλουργική και γι αυτό σε σχετικές έρευνες μελετήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία αυτή.

Οι **Fernado et al.** [7] μελέτησαν την πύρωση μειγμάτων καολίνης με $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ για την ανάκτηση του αλουμινίου, σε καολίνη με ποσοστό Al_2O_3 36,81%. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν:

- Η θερμοκρασία πύρωσης
- Ο χρόνος πύρωσης
- Η μοριακή αναλογία $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3)$
- Η θερμοκρασία προ-πύρωσης του καολίνης
- Ο χρόνος πύρωσης, αφού έχει προηγηθεί προ-πύρωσης του καολίνης, και
- Η ατμόσφαιρα της αντίδρασης

Πρώτα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση TG των μειγμάτων καολίνης - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, για την αναγνώριση των προϊόντων που θα προκύψουν κατά την πύρωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπήρχαν τέσσερες σημαντικές θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας μάζας, δηλαδή συνέβησαν τέσσερεις βασικοί μετασχηματισμοί. Στο θερμοκρασιακό εύρος 210 – 380 °C πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση του νερού ενυδάτωσης του καολίνης και ο σχηματισμός του $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, το οποίο προκύπτει από την αποσύνθεση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Στους 380 – 500 °C πραγματοποιείται ο σχηματισμός του μικτού άλατος $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. Η τρίτη απώλεια μάζας, στους 500 – 650 °C, οφείλεται στην σταδιακή μεταβολή του $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ σε $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Τέλος, ο τέταρτος μετασχηματισμός σε θερμοκρασίες 650 – 950 °C, οφείλεται στο μετασχηματισμό του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ σε Al_2O_3 .

Με βάση τη συγκεκριμένη δημοσίευση [7], η μελέτη των βασικών παραγόντων και η επίδρασή τους στην απόδοση της διεργασίας, ήταν ως εξής:

Θερμοκρασία πύρωσης

Για τη μελέτη του πρώτου παράγοντα μελετήθηκαν θερμοκρασίες από 300 ως 1000 °C, με χρόνο πύρωσης 1 h και μοριακή αναλογία 3.

Από τις αναλύσεις με XRD που πραγματοποιήθηκαν, ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα που προέκυψαν. Με βάση τα αποτελέσματα, φάνηκε πως στους 300 °C, μέρος του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετασχηματίστηκε σε $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ και δεν πραγματοποιήθηκε αντίδραση μεταξύ του καολινίτη και του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Στους 400 °C, έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ καολινίτη και $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ που οδήγησε στο διπλό άλας $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, όπως και στη θερμοκρασία των 500 °C. Ωστόσο, από τις αναλύσεις XRD φαίνεται πως στους 500 °C δεν έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση (υπάρχει υπολειμματικός καολινίτης). Στους 600 – 800 °C σχηματίζεται το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ενώ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τους 900 °C το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ μετασχηματίστηκε σε Al_2O_3 . Σημαντικό είναι πως μέχρι και τους 900 °C, φαίνεται πως υπάρχει υπολειμματικός καολινίτης στα XRD διαγράμματα.

Από τη μελέτη αυτή, ως βέλτιστη θερμοκρασία πύρωσης προέκυψαν οι 600 °C, με χρόνο πύρωσης 1 h και μοριακό λόγο 3.

Χρόνος πύρωσης

Για μοριακή αναλογία μικρότερη από 3, η βέλτιστη απόδοση για την ανάκτηση Al επιτυγχάνεται σε χρόνο 60 min. Σε υψηλότερες τιμές μοριακής αναλογίας, η ανάκτηση του Al αυξάνεται με σταθεροποίηση της βέλτιστης τιμής σε μεγαλύτερους χρόνους, μεταξύ 120 και 180 min.

Μοριακή αναλογία $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3$

Η μοριακή αναλογία μελετήθηκε σε θερμοκρασία πύρωσης τους 400 °C και χρόνο πύρωσης 1 h. Τα αποτελέσματά της μελέτης έδειξαν πως η απόδοση της διεργασίας αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η μοριακή αναλογία.

Θερμοκρασία προ-πύρωσης του καολίνη

Για τη μελέτη αυτού του παράγοντα, ο καολίνης πρώτα πλύθηκε με υδατικό διάλυμα και πυρώθηκε σε θερμοκρασία 500 – 1000 °C. Εν συνεχεία, αναμίχθηκε με το

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και πραγματοποιήθηκε πύρωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η διαδικασία αυτή δε βελτίωσε την απόδοση της αντίδρασης.

Χρόνος πύρωσης, αφού έχει προηγηθεί προ-πύρωση του καολίνης

Σε αυτή την περίπτωση ο χρόνος προ-πύρωσης του καολίνης ήταν στους 800 °C και στη συνέχεια ελέγχθηκαν τρεις διαφορετικοί χρόνοι πύρωσης: 1, 3 και 5 h για θερμοκρασία πύρωσης τους 400 °C. Παρατηρήθηκε πως δεν υπήρξαν σημαντικές βελτιώσεις.

Ατμόσφαιρα της αντίδρασης

Για να ελέγξουν την ατμόσφαιρα της αντίδρασης, κάλυψαν τα χωνευτήρια με τα μείγματα με καπάκια. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην απόδοση.

Επομένως, σύμφωνα με τα παραπάνω η αντίδραση του καολίνης με το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ εξαρτάται από:

- Τη θερμοκρασία πύρωσης
- Το χρόνο πύρωσης και
- Τη μοριακή αναλογία, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3$

Ακόμη, ως βέλτιστες συνθήκες προέκυψαν: θερμοκρασία πύρωσης οι 600 °C, χρόνος πύρωσης 60 min και μοριακή αναλογία 3.

Οι **Fouda et al.** [8] μελέτησαν την αλληλεπίδραση μεταξύ του θειικού αμμωνίου και του καολίνης σε θερμοκρασίες πύρωσης από 280 έως 550 °C. Ο καολίνης που χρησιμοποιήθηκε περιείχε 33,93% Al_2O_3 και 47,07% SiO_2 . Για τον προσδιορισμό του αργιλίου που ανακτήθηκε, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση των πυρωμένων μειγμάτων δύο φορές σε 200 ml απιονισμένο νερό, για 30 min κάθε φορά. Στην συνέχεια έγινε διήθηση και ο συνολικός όγκος που προέκυψε συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό στα 500 ml.

Στη διαδικασία της πύρωσης μελετήθηκαν οι εξής παράμετροι:

- Η μοριακή αναλογία $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{καολίνης}$
- Η θερμοκρασία πύρωσης
- Ο χρόνος πύρωσης

Πρώτα, έγινε χαρακτηρισμός των προϊόντων, από τη θερμική αποσύνθεση του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε διάφορες θερμοκρασίες. Έτσι, σύμφωνα με την ανάλυση TG που πραγματοποίησαν, παρουσιάστηκαν δύο θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας βάρους,

που οφείλονται στην απομάκρυνση της αμμωνίας. Η 1^η ήταν σε θερμοκρασίες 309 – 338 °C, ενώ η 2^η στις θερμοκρασίες 338 – 373 °C.

Η μοριακή αναλογία (NH₄)₂SO₄ : καολίνης μελετήθηκε στις αναλογίες 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 και 6:1, σε θερμοκρασίες 280, 350, 450 και 550 °C και για χρόνους 0,5 και 2 h.

Από την ανάλυση XRD που πραγματοποίησαν στα στερεά μετά την πύρωση, κατέληξαν πως τα προϊόντα της αντίδρασης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το χρόνο πύρωσης και όχι από την αναλογία του (NH₄)₂SO₄ με τον καολίνη.

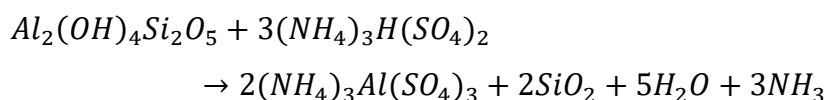
Έτσι, για την αναλογία 4:1 στις παραπάνω θερμοκρασίες και χρόνους, προέκυψαν οι παρακάτω φάσεις (Πίνακας 1.2)

Πίνακας 1.2. Σχηματιζόμενες φάσεις στις διάφορες θερμοκρασίες [8]

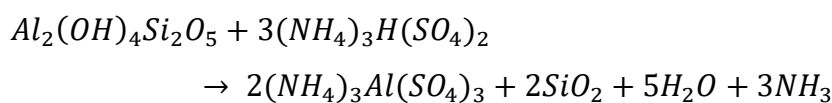
Θερμοκρασία (°C)	Κρυσταλλικές Φάσεις	
	Πύρωση για 0,5 h	Πύρωση για 2 h
280	(NH ₄) ₃ Al(SO ₄) ₃	-
350	(NH ₄) ₃ Al(SO ₄) ₃ , NH ₄ Al(SO ₄) ₂	NH ₄ Al(SO ₄) ₂
450	NH ₄ Al(SO ₄) ₂	NH ₄ Al(SO ₄) ₂
550	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ , Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, υπέθεσαν και τις πιθανές αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν. Έτσι:

Στους **280 °C**:



Στους **350 °C**, μετά από 30 min:



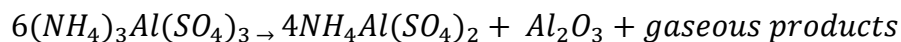
και



Στους **350 °C** μετά από 2 h:



Στους **450 °C** μετά από 2 h:



Στους **550 °C** μετά από 30 min (μερικώς μετασχηματισμός):



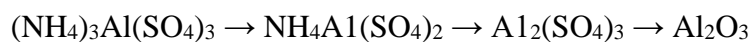
Στους **550 °C** μετά από 2 h (πλήρης μετασχηματισμός):



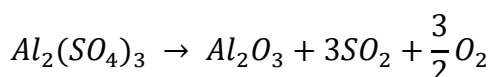
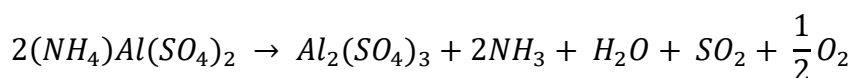
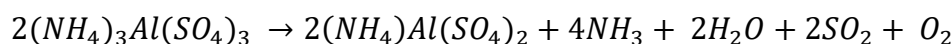
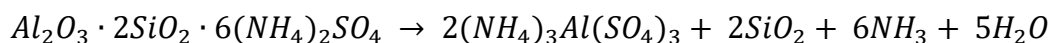
Τα ποσοστά ανάκτησης Al, μετά την εκχύλιση των υδατοδιαλυτών φάσεων που σχηματίστηκαν, έδειξαν πως αυξάνονται με την αύξηση της μοριακής αναλογίας και την αύξηση του χρόνου έως 2 h, για συγκεκριμένη θερμοκρασία. Για χρόνο μεγαλύτερο από 2 h σε θερμοκρασίες 450 και 550 °C, υπήρξε μείωση της ανάκτησης Al. Αυτό αποδόθηκε στο σχηματισμό μη υδατοδιαλυτών φάσεων του Al, όπως είναι η αλουμίνα.

Οι **Bayer et al.** [9] μελέτησαν τις αντιδράσεις μεταξύ καολίνη και θειικού αμμωνίου, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους της θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) και της περιθλασιμετρίας με ακτίνες X (XRD). Τα πειράματα για την αποσύνθεση του $(NH_4)_2SO_4$ έδειξαν πως το $(NH_4)_2SO_4$ πρώτα μετατρέπεται σε $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ σε θερμοκρασία 330 °C και έπειτα, σε θερμοκρασία 340 °C, σε NH_4HSO_4 . Από την ανάλυση TG-DTA του καολίνη φαίνεται πως η αφυδροξυλίωση πραγματοποιείται στους 500 – 700 °C.

Σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, η αντίδραση μεταξύ καολίνη και θειικού αμμωνίου θεωρείται ότι ακολουθεί τα στάδια:



Με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής [9], έδειξαν πως η αντίδραση αρχίζει αμέσως μετά τη τήξη του $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ στους $230\text{ }^\circ\text{C}$ με μερικό σχηματισμό του $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$. Η ένωση αυτή είναι ασταθής και μετασχηματίζεται σε $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ πάνω από τους $250\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτό το διπλό άλας μετασχηματίζεται σταδιακά σε $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ μέχρι τους $650\text{ }^\circ\text{C}$, όπου αποσυντίθεται σε Al_2O_3 .

Σύμφωνα με την έρευνα που έκαναν, με την πύρωση μειγμάτων με μοριακή αναλογία καολίνη : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 4$ σε θερμοκρασία $320 - 380\text{ }^\circ\text{C}$ για 20 h , προέκυψε ο σχηματισμός του διπλού άλατος $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, το οποίο είναι υδατοδιαλυτό. Όμως, κατά την πύρωση μείγματος με αναλογία καολίνη : $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 1 : 6$, προέκυψαν διαφορετικά αποτελέσματα. Η ένωση $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ δεν εμφανίστηκε. Η αντίδραση άρχισε στους $150\text{ }^\circ\text{C}$ και προέκυψε κατευθείαν το $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$. Ακόμη, ο μετασχηματισμός από $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ σε $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ έγινε στους $430\text{ }^\circ\text{C}$.

Επομένως, κατέληξαν πως το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ δεν μετατρέπεται σε NH_4HSO_4 , αλλά μάλλον σε $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

1.4 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει σαν αντικείμενο τη μελέτη της εξαγωγής του αργιλίου από τον ακατέργαστο καολίνη που εξορύσσεται στο νησί της Μήλου με μια μέθοδο που συνθέτουν δύο διεργασίες: (1) η θερμική κατεργασία του καολίνη με θειικό αμμώνιο (πυρομεταλλουργική διεργασία) και (2) η εκχύλιση του στερεού που προκύπτει από την πυρομεταλλουργική διεργασία, με νερό (υδρομεταλλουργική διεργασία).

Πιο συγκεκριμένα, στη Διπλωματική Εργασία μελετώνται οι πλέον σημαντικές παράμετροι, που επηρεάζουν την απόδοση της πυρομεταλλουργικής κυρίως, αλλά και της υδρομεταλλουργικής διεργασίας, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση της απόδοσης της μεθόδου, συνολικά. Επιπλέον, στόχος της Διπλωματικής Εργασίας είναι να κατανοηθούν καλύτερα ο μηχανισμός και οι αντιδράσεις, που συνεπάγονται το σχηματισμό υδατοδιαλυτών φάσεων του αργιλίου, από τις οποίες μπορεί να εξαχθεί το αργίλιο με εκχύλιση με νερό.

Κεφάλαιο 2^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

2.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετώνται οι παράγοντες, που επιδρούν στην πυρομεταλλουργική κατεργασία των μειγμάτων καολίνη – θειικού αμμωνίου, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί, ως προς το σχηματισμό εκείνων των υδατοδιαλυτών φάσεων του αλουμινίου, που θα επιτρέψουν την εκχύλισή του με νερό. Επίσης, επιδιώκεται η καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της προαναφερόμενης διεργασίας, μέσω της μελέτης των αντιδράσεων, που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των δύο πρώτων υλών, καολίνη και θειικού αμμωνίου.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία ήταν οι παρακάτω:

- Ο μοριακός λόγος $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$
- Η θερμοκρασία πύρωσης
- Ο χρόνος παραμονής
- Η μπρικετοποίηση (briquetting) του μείγματος

2.2. Πρώτες ύλες

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν:

1. **Ακατέργαστος καολίνης**, όπως εξορύσσεται από ορυχείο της Μήλου. Ο καολίνης αυτός αποτελείται κυρίως από καολινίτη που έχει χημικό τύπο $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Εκτός από τον καολινίτη, σημαντικές ορυκτολογικές φάσεις του ακατέργαστου καολίνης αποτελούν ο χριστοβαλλίτης και ο χαλαζίας. Οι φάσεις αυτές αυξάνουν τη συγκέντρωση SiO_2 στον καολίνη. Η χημική σύσταση του καολίνης δίνεται στον παρακάτω Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Χημική σύσταση ακατέργαστου καολίνης

Ενώσεις	Περιεκτικότητα % κ.β.
SiO_2	71,18
Al_2O_3	20,20
Fe_2O_3	0,09
TiO_2	0,31
C	0,01
S	0,17
Απώλεια πύρωσης	8,07
Σύνολο	100,03

2. Άλας θεικού αμμωνίου, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, που αποτελεί χημικό αντιδραστήριο υψηλής καθαρότητας (99%) της εταιρίας MERCK. Το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ λειοτριβήθηκε πριν την ανάμειξή του με τον καολίνη, έτσι ώστε να πλησιάσει το μέγεθος κόκκων του καολίνη ($-240\mu\text{m}$, μέσο μέγεθος κόκκων $d_{50} = 13,7\mu\text{m}$).

2.3. Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες

Παρασκευή και πύρωση μειγμάτων

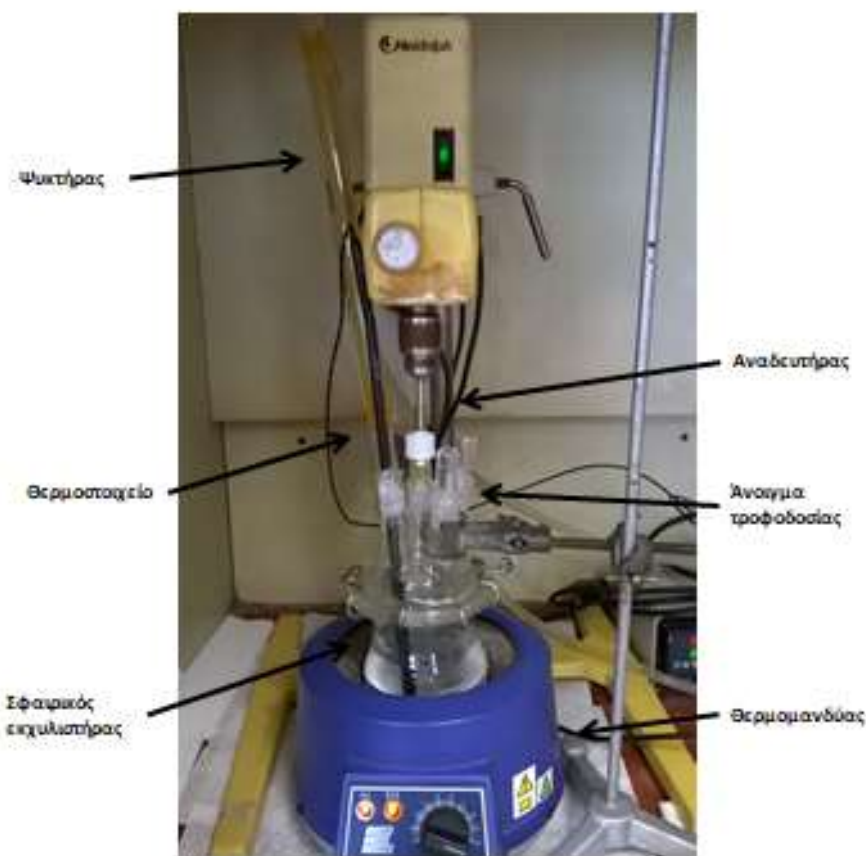
Η παρασκευή των μειγμάτων καολίνη – θεικού αμμωνίου έγινε ύστερα από λειοτρίβηση του θεικού αμμωνίου, ανάμειξη και ομοιογενοποίησή του με τον καολίνη. Συνολικά, παρασκευάστηκαν 7 διαφορετικά μείγματα με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσο με 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8, 1:10 και 1:12. Η πύρωση των μειγμάτων έγινε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Thermawatt. Για τη μελέτη της θερμοκρασίας πύρωσης, επιλέγησαν τρεις θερμοκρασίες: 350, 450 και 550 °C. Σε κάθε πείραμα, επαρκής ποσότητα από το κάθε μείγμα τοποθετούνταν σε προζυγισμένο χωνευτήριο αλουμίνιας. Στη συνέχεια, το χωνευτήριο ζυγίζοταν μαζί με το στερεό και τοποθετούνταν στο φούρνο. Τα μείγματα παρέμεναν στο φούρνο προκαθορισμένο χρονικό διάστημα που υπολογιζόταν, μόλις η θερμοκρασία του φούρνου έφτανε στην επιθυμητή τιμή. Ο χρόνος παραμονής των μειγμάτων κυμάνθηκε από 0,5 h έως 6 h, και πιο συγκεκριμένα ήταν 0,5, 2, και 6 h. Μόλις ολοκληρωνόταν η παραμονή των μειγμάτων στο φούρνο, διακόπτονταν η λειτουργία του και αφού ψύχονταν, απομακρύνονταν τα χωνευτήρια με τα μείγματα και τοποθετούνταν σε ξηραντήρα για να ψυχθούν. Στη συνέχεια, κάθε χωνευτήριο ζυγίζοταν μαζί με το στερεό και από τη διαφορά των βαρών πριν και μετά την πύρωση υπολογιζόταν η απώλεια μάζας του στερεού κατά την πύρωση. Το μέγεθος αυτό, χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση των αντιδράσεων που ελάμβαναν χώρα κατά την πύρωση, παράγοντας αέριες φάσεις.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της διεργασίας, μελετήθηκε επίσης, η μπρικετοποίηση του μείγματος πριν από την πύρωση, παρασκευάζοντας μπρικέτες (briquettes) από τα μείγματα. Και στην περίπτωση των μπρικετών, ακολουθήθηκε η προαναφερόμενη πειραματική διαδικασία.

Μετά την πύρωση, ακολούθησε λειοτρίβηση των στερεών που προέκυψαν, ως προετοιμασία για την εκχύλιση με απιονισμένο νερό.

Εκχύλιση των στερεών με απιονισμένο νερό

Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη των δοκιμών εκχύλισης, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.



Εικόνα 2.1. Πειραματική διάταξη εκχύλισης

Η διάταξη αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα:

- Υάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα / εκχυλιστήρα με δοχείο 500 ml, κατάλληλο για τις ανάγκες των πειραμάτων. Ο αντιδραστήρας είχε υάλινο σκέπασμα με πέντε οπές, μία στο κέντρο για τον αναδευτήρα και τέσσερις περιφερειακά. Σε δύο από τις οπές αυτές προσαρμοζόταν υάλινος ψυκτήρας και το θερμοστοιχείο. Επίσης, από μια τέτοια οπή άνοιγμα γινόταν η προσθήκη του στερεού δείγματος.
- Μηχανικό αναδευτήρα με δυνατότητα ρύθμισης στροφών.
- Θερμομανδύα με ενσωματωμένο θερμοστάτη για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας.

- Υάλινο ψυκτήρα.
- Θερμοστοιχείο.

Η εκχύλιση όλων των στερεών μετά την πύρωση, έγινε με απιονισμένο νερό στις ίδιες συνθήκες, όπως αυτές περιγράφονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2. Πειραματικές συνθήκες εκχύλισης

<i>Παράμετρος</i>	<i>Τιμή</i>
Όγκος απιονισμένου νερού	300 mL
Λόγος στερεών / υγρό (S/L)	1% w/v (1 g / 100 mL)
Χρόνος παραμονής	2 h
Θερμοκρασία	80 °C
Ταχύτητα ανάδευσης	500 rpm

Αρχικά, προστίθεντο 300ml απιονισμένου νερού στο δοχείο εκχύλισης και ο αντιδραστήρας ετίθετο σε λειτουργία με ανάδευση 500 rpm (στροφές ανά λεπτό) και θερμοκρασία εκχύλισης 80 °C. Έπειτα, ζυγίζονταν σε ζυγό ακριβείας 3 g πυρωμένου μείγματος και προστίθεντο στον αντιδραστήρα, μόλις η θερμοκρασία σταθεροποιούνταν στους 80 °C (μετά από 15 λεπτά περίπου). Το σύστημα αφήνονταν για 2 ώρες. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού, ακολουθούσε διήθηση του σχηματιζόμενου πολφού και διαχωρισμός της στερεής από την υγρή φάση.

Στα διαλύματα που προέκυψαν μετά την διήθηση έγινε χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αλουμινίου και πυριτίου, από τις οποίες υπολογίστηκαν τα Al και Si που εκχυλίστηκαν, ως ποσοστά % κ.β. Στα στερεά μείγματα μετά τη πύρωση και μετά την εκχύλιση πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση.

2.4. Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός αφορά στα στερεά μείγματα, που κατεργάστηκαν θερμικά και στα στερεά, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα εκχύλισης, καθώς και τα διαλύματα, που προέκυψαν από τα πειράματα εκχύλισης. Σε ό,τι αφορά στα διαλύματα εκχύλισης, ο χαρακτηρισμός τους περιλαμβάνει τη χημική τους ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αργιλίου και πυριτίου. Ο χαρακτηρισμός των

στερεών αφορά στα στερεά δείγματα πριν και μετά τη θερμική κατεργασία, όπως επίσης και σε αυτά που προέκυψαν μετά την εκχύλιση. Περιλαμβάνει την ορυκτολογική ανάλυσή τους με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και την ανάλυση της μοριακής δομής τους με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR). Επιπλέον, ο χαρακτηρισμός των στερεών δειγμάτων περιλαμβάνει και την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis - TGA) ορισμένων μειγμάτων καολίνη – θειικού αμμωνίου πριν την θερμική κατεργασία, προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμοκρασιακές περιοχές, στις οποίες σχηματίζονται ευδιάλυτες ενώσεις του Al και να κατανοηθούν οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε αυτό το σχηματισμό.

2.4.1. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση των διαλυμάτων έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry- AAS) με το φασματοφωτόμετρο τύπου 4100 του οίκου PERKIN ELEMER. Στα προς ανάλυση διαλύματα έγινε αραιώση 1:10 με αραιό HNO₃, 1% κ.ό.

2.4.2. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η ορυκτολογική ανάλυση των στερεών δειγμάτων έγινε με το περιθλασίμετρο Brucker D8-Focus, το οποίο διαθέτει άνοδο χαλκού με μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, στις συνθήκες $V = 40 \text{ KV}$ και $I = 30\text{mA}$. Τα δείγματα σαρώθηκαν στην περιοχή $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$, με ταχύτητα 2° ανά λεπτό.

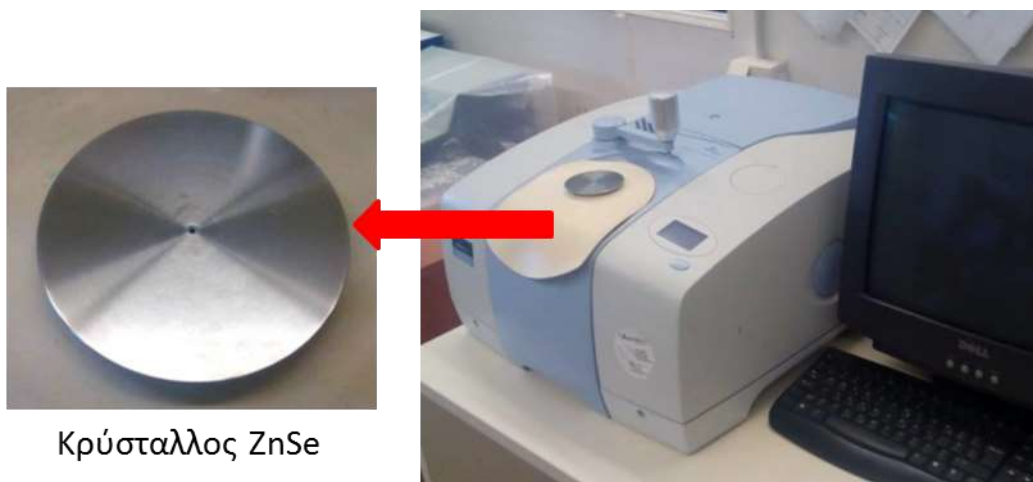
2.4.3. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG-DTA)

Για την ανάλυση DTA-TGA χρησιμοποιήθηκε όργανο της Mettler, μοντέλο Toledo 851, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ. Τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, με ταχύτητα αύξησης της θερμοκρασίας $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Η αξιολόγηση των καμπυλών που προέκυψαν έγινε με βάση τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

2.4.4. Μελέτη μοριακής δομής

Η μελέτη της μοριακής δομής των στερεών δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR, *Fourier Transform*

Infrared Radiation). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στη Διπλωματική Εργασία φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 2.2. Πρακτικά, αποτελείται από το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αυτή Spectrum 100 της Εταιρείας Perkin Elmer, που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ και το αντίστοιχο λογισμικό, για τη λήψη των φασμάτων και την παρακολούθηση των αποτελεσμάτων.



Κρύσταλλος ZnSe

Εικόνα 2.2. Διάταξη ανάλυσης FTIR

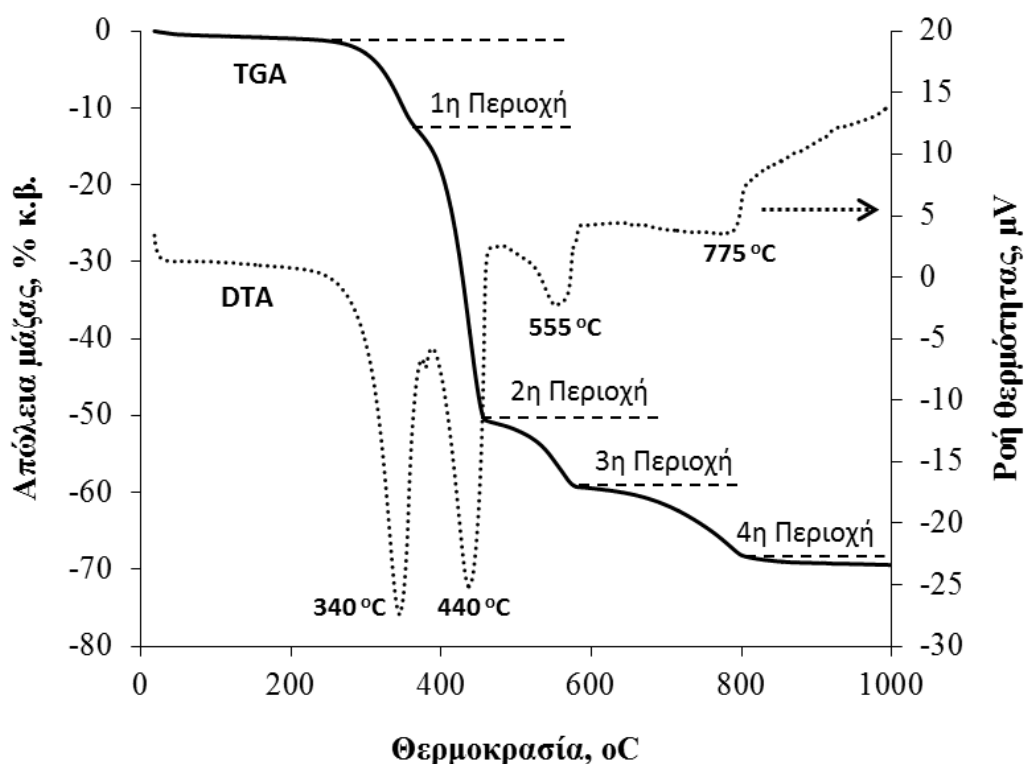
Η ανάλυση των στερεών έγινε με την τεχνική ATR (Attenuated Total Reflection), χρησιμοποιώντας τον κρύσταλλο ZnSe που φαίνεται επίσης στην Εικόνα 2.2.

Τα φάσματα των στερεών ελήφθησαν στην περιοχή κυματαριθμών 4000cm^{-1} έως 500cm^{-1} . Για την ακριβέστερη λήψη του φάσματος, ορίσαμε μέσω του λογισμικού του οργάνου να πραγματοποιεί 8 επαναλήψεις για κάθε μέτρηση.

Κεφάλαιο 3^ο
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Θερμοβαρτομετρική ανάλυση των μειγμάτων καολίνη – θειικού αμμωνίου

Στο Σχήμα 3.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης του μείγματος καολίνη – θειικού αμμωνίου με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσον με 1 : 6.

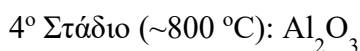
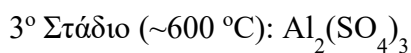
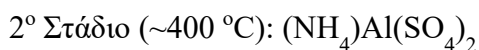
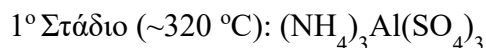


Σχήμα 3.1. TGA και DTA ανάλυση μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, η καμπύλη DTA παρουσιάζει τέσσερις ενδόθερμες κορυφές στις θερμοκρασιακές περιοχές των 340 °C, 440 °C, 555 °C και 775 °C, αντίστοιχα. Στις ίδιες θερμοκρασιακές περιοχές παρατηρούνται επίσης, απώλειες μάζας, όπως φαίνεται από την καμπύλη TG του Σχήματος 3.1.

Πρακτικά, οι καμπύλες του Σχήματος 3.1 περιγράφουν την αντίδραση, που λαμβάνει χώρα μεταξύ του καολινίτη και του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τη θερμοκρασία των 1000 °C, όπου σχηματίζεται καθαρή αλουμίνα. Η αντίδραση αυτή χαρακτηρίζεται από 4 στάδια, σε καθένα από τα οποία σχηματίζεται ένα

ενδιάμεσο προϊόν. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [12] τα προϊόντα της αντίδρασης ανά στάδιο είναι:



Από τα προϊόντα αυτά, το διπλό θεικό άλας αμμωνίου – αλουμινίου $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ που σχηματίζεται στο 2^ο στάδιο και το θεικό αλουμίνιο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ που σχηματίζεται από τη διάσπασή του, στο επόμενο στάδιο, είναι υδατοδιαλυτά [9, 12].

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία [9], το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετασχηματίζεται σε $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από ~170 °C. Η φάση αυτή αρχίζει να τήκεται σε θερμοκρασία ~ 230 °C, σηματοδοτώντας και την έναρξη της αντίδρασης μεταξύ καολινίτη και θεικού αμμωνίου. Έτσι λοιπόν, σε θερμοκρασία 230 °C αρχίζει ο μερικός σχηματισμός (partial formation) του ενδιάμεσου προϊόντος $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ [9,11] που είναι γενικά ασταθές και αρχίζει να διασπάται, μόλις η θερμοκρασία γίνει μεγαλύτερη από 250 °C, σχηματίζοντας το διπλό θεικό άλας αμμωνίου – αλουμινίου $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. Το άλας αυτό μετασχηματίζεται σταδιακά σε θεικό αλουμίνιο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, το οποίο παραμένει σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία των 600 – 650 °C, οπότε και αρχίζει να διασπάται σε Al_2O_3 [9,12].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, κατά την θερμική επεξεργασία του μείγματος καολίνη – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ παρατηρήθηκαν τέσσερις διαδοχικές θερμοκρασιακές περιοχές απώλειας μάζας, οι οποίες ταυτίζονται με τα τέσσερα στάδια της αντίδρασης καολινίτη – θεικού αμμωνίου που προαναφέρθηκαν. Πιο συγκεκριμένα:

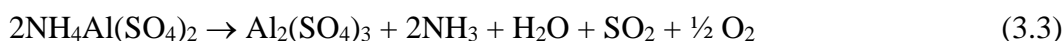
1. Η πρώτη θερμοκρασιακή περιοχή απώλειας μάζας κυμαίνεται μεταξύ 230 και 370 °C και ταυτίζεται με την περιοχή σχηματισμού της φάσης $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση (3.1). Στην περιοχή αυτή σημειώθηκε απώλεια μάζας 12,3% κ.β. που αντιστοιχεί στις αέριες φάσεις που σχηματίστηκαν, σύμφωνα με την αντίδραση (3.1), επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό του $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$.



2. Η δεύτερη θερμοκρασιακή περιοχή, κυμαίνεται μεταξύ 370 και 470 °C και ταυτίζεται με την περιοχή σχηματισμού του διπλού θειικού άλατος $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση (3.2). Στην περιοχή αυτή σημειώθηκε απώλεια μάζας 37,3% κ.β. που αντιστοιχεί στις αέριες φάσεις, που σχηματίστηκαν (αντίδραση 3.2), επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό του διπλού θειικού άλατος αμμωνίου - αλουμινίου.



3. Η τρίτη θερμοκρασιακή περιοχή, εκτείνεται μεταξύ 470 και 585 °C και ταυτίζεται με την περιοχή διάσπασης του διπλού θειικού άλατος $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ και το σχηματισμό του θειικού αλουμινίου, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση (3.3). Στην περιοχή αυτή σημειώθηκε απώλεια μάζας 7,8% κ.β. που αντιστοιχεί στις αέριες φάσεις που σχηματίστηκαν (αντίδραση 3.3), επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό του διπλού θειικού άλατος αμμωνίου - αλουμινίου.



4. Τέλος, η τέταρτη θερμοκρασιακή περιοχή απώλειας μάζας εκτείνεται μεταξύ 585 και 830 °C και ταυτίζεται με την περιοχή σχηματισμού της αλουμίνας από τη διάσπαση του θειικού αλουμινίου (αντίδραση 3.4). Στην περιοχή αυτή σημειώθηκε απώλεια μάζας 9,7% κ.β. που αντιστοιχεί στις αέριες φάσεις που σχηματίστηκαν κατά τη διάσπαση του θειικού αλουμινίου, επιβεβαιώνοντας την αντίδραση (3.4).



Όπως προκύπτει από την παραπάνω ανάλυση, η πύρωση των μειγμάτων καολίνη – θειικού αμμωνίου στις θερμοκρασιακές περιοχές (2) και (3) ευνοεί το σχηματισμό των υδατοδιαλυτών φάσεων $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, αντίστοιχα.

3.2. Επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, παρασκευάστηκαν τρία μείγματα καολίνη – θειικού αμμωνίου με μοριακή αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίση με 1:8. Τα μείγματα αυτά κατεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασία 300 °C, 450 °C και 550 °C, αντίστοιχα, για 2 ώρες. Παρακάτω, στον Πίνακα 3.1, φαίνεται η απώλεια μάζας, που σημειώθηκε κατά την πύρωση αυτών των μειγμάτων.

Πίνακας 3.1. Απώλεια μάζας κατά την πύρωση του μείγματος καολίνη – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σε διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία, (°C)	Απώλεια Μάζας, % κ.β.
300	10,39
450	52,39
550	56,08

Οι τιμές της απώλειας μάζας που δίνονται στον Πίνακα 3.1 στις διάφορες θερμοκρασίες, προσεγγίζουν την απώλεια μάζας των θερμοκρασιακών περιοχών (1), (2) και (3) που δίνονται στην παραπάνω Ενότητα, επιβεβαιώνουν έμμεσα την διεξαγωγή των αντιδράσεων (3.1), (3.2) και (3.3). Θεωρητικά λοιπόν, σε κάθε μια από τις θερμοκρασίες που θερμάνθηκε το μείγμα καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σχηματίστηκαν οι εξής φάσεις:

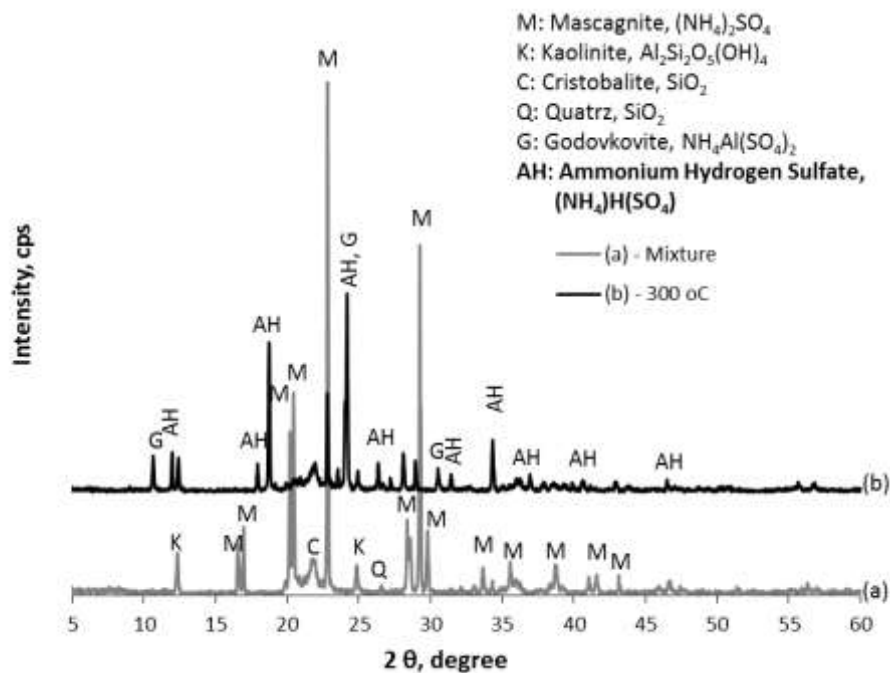
300 °C: $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3$

450 °C: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

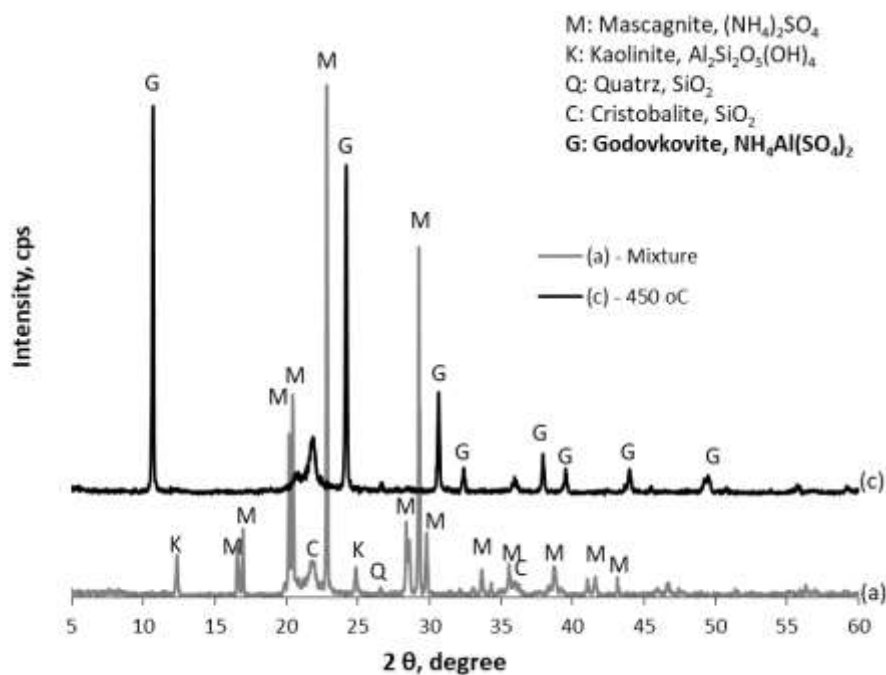
550 °C: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Ο σχηματισμός αυτών των φάσεων επιβεβαιώθηκε από την ανάλυση XRD των στερεών μετά την πύρωση που παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.2 – 3.4.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2, στο φάσμα του μείγματος καολίνη – θεικού αμμωνίου μετά τη θερμική κατεργασία του στους 300 °C, εντοπίζεται ο καολινίτης σχεδόν αμετάβλητος, ενώ το θεικό αμμώνιο (Muscovite) έχει μετασχηματιστεί πλήρως σε όξινο θεικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)\text{H}(\text{SO}_4)$ και επιπλέον, έχει αρχίσει να σχηματίζεται το διπλό θεικό άλας αλουμινίου – αμμωνίου, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, (Godonkovite). Επίσης, στο ίδιο φάσμα, ταυτοποιούνται και οι πυριτικές φάσεις του χριστοβαλίτη και του χαλαζία που υπάρχουν αρχικά στον καολίνη.



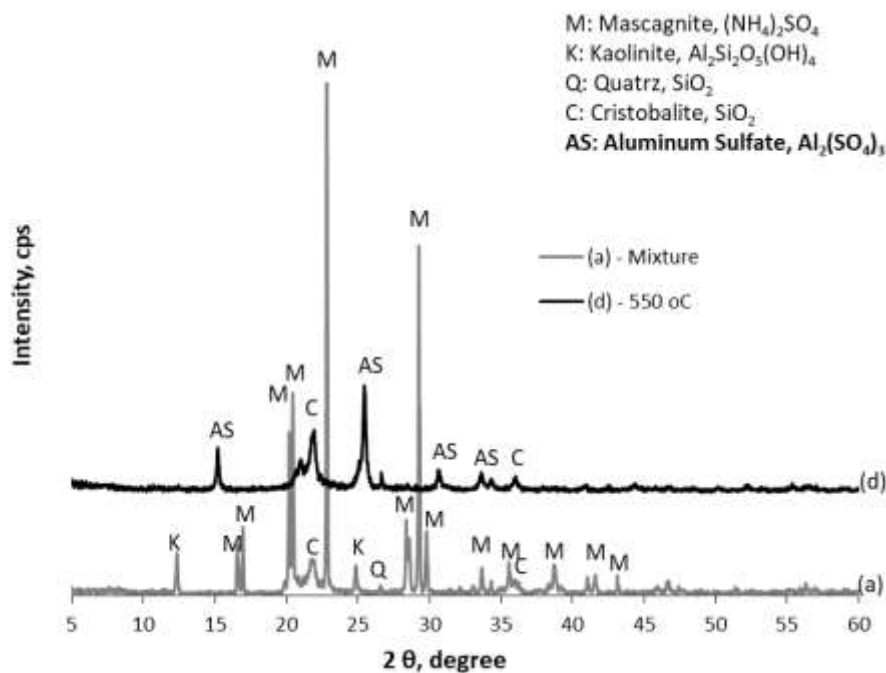
Σχήμα 3.2. XRD ανάλυση μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ πριν και μετά τη θέρμανσή του στους 300 °C



Σχήμα 3.3. XRD ανάλυση μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ πριν και μετά τη θέρμανσή του στους 450 °C

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.3, μετά τη θερμική κατεργασία του μείγματος καολίνη – θεικού αμμωνίου στους 450 °C, το θεικό αμμώνιο έχει αντιδράσει με τον καολινίτη,

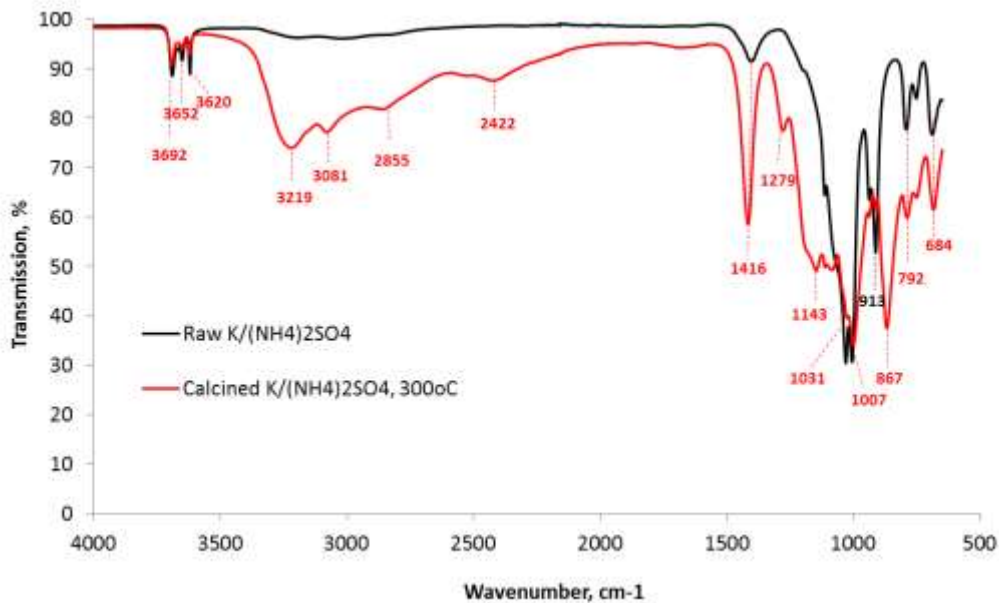
προς το σχηματισμό του διπλού άλατος αλουμινίου – αμμωνίου (Godonkovite). Ωστόσο, στο φάσμα του στερεού μετά τη θερμική κατεργασία, ταυτοποιούνται οι πυριτικές φάσεις του χριστοβαλίτη και του χαλαζία που υπάρχουν αρχικά στον καολίνη, ενώ εντοπίζονται με πολύ μικρή ένταση και οι κύριες κορυφές του καολινίτη.



Σχήμα 3.4. XRD ανάλυση μείγματος καολίνη - (NH₄)₂SO₄ πριν και μετά τη θέρμανσή του στους 550 °C

Τέλος, σύμφωνα με το Σχήμα 3.4, η θερμική κατεργασία του μείγματος καολίνη – θεικού αμμωνίου στους 550 °C συνεπάγεται το σχηματισμό θεικού αλουμινίου, Al₂(SO₄)₃. Εκτός από το Al₂(SO₄)₃, εντοπίστηκαν επίσης ως δευτερεύουσες φάσεις, οι πυριτικές φάσεις που βρίσκονταν αρχικά στον καολίνη, χριστοβαλίτης και χαλαζίας.

Οι διαφορετικές φάσεις που σχηματίστηκαν κατά την πύρωση του μείγματος καολίνη – θεικού αμμωνίου στις θερμοκρασίες 300, 450 και 550 °C εντοπίστηκαν επίσης και με την ανάλυση FTIR. Στα Σχήματα 3.5 (α) – (γ) που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των στερεών, μετά την πύρωση του μείγματος στις προαναφερόμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.5 (α). FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ πριν και μετά τη θερμική του κατεργασία σε θερμοκρασία $300\text{ }^\circ\text{C}$

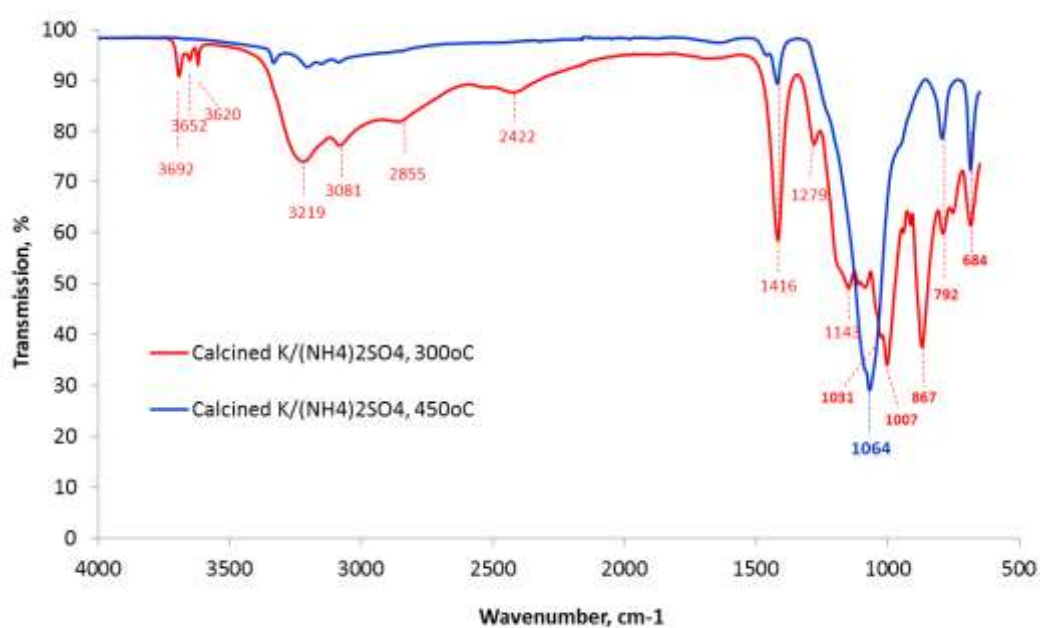
Σύμφωνα με το Σχήμα 3.5(α), στο μείγμα καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ πριν την θερμική κατεργασία του επικρατούν οι κορυφές του καολίνη, πλην της κορυφής στα 1416 cm^{-1} που αποτελεί τυπική κορυφή των αμμωνιακών αλάτων και σχετίζεται με το αμμωνιακό κατιόν [14]. Πιο συγκεκριμένα:

- οι κορυφές στα 3692 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} και 3620 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών των υδροξυλιόντων του καολινίτη,
- οι κορυφές στα 1031 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} και 684 cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών Si-O,
- η κορυφή στα 913 cm^{-1} αποδίδεται σε παραμόρφωση των δεσμών Al – OH,
- η κορυφή στα 792 cm^{-1} αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών του ελεύθερου SiO_2 που σχετίζεται με πυριτικά ορυκτά (όπως ο χαλαζίας και ο χριστοβαλίτης) και
- τέλος, η κορυφή στα 1416 cm^{-1} είναι τυπική των αμμωνιακών αλάτων και αποδίδεται σε δονήσεις των ιόντων NH_4^+

Η τελευταία αυτή κορυφή επικρατεί στο φάσμα FTIR του μείγματος μετά τη θερμική κατεργασία στους $300\text{ }^\circ\text{C}$. Γενικά, οι κορυφές που εμφανίζονταν στο FTIR φάσμα του μείγματος πριν την πύρωση παραμένουν και μετά τη θερμική κατεργασία στους $300\text{ }^\circ\text{C}$,

πλην της κορυφής στα 913 cm^{-1} που εξαφανίζεται. Επιπλέον, εμφανίζονται αρκετές νέες κορυφές που σχετίζονται με το σχηματισμό του άλατος NH_4HSO_4 :

- στον κυματαριθμό 1279 cm^{-1} που αποδίδεται σε κάμψεις εντός επιπέδου (plane bending) των δεσμών S-O-H της ομάδας HSO_4^- ,
- στον κυματαριθμό 1143 cm^{-1} που αποδίδεται σε ασύμμετρες τάσεις των δεσμών της ομάδας SO_4^{2-} ,
- στον κυματαριθμό 867 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου (out-of-plane bending) των δεσμών S-O-H της ομάδας HSO_4^-

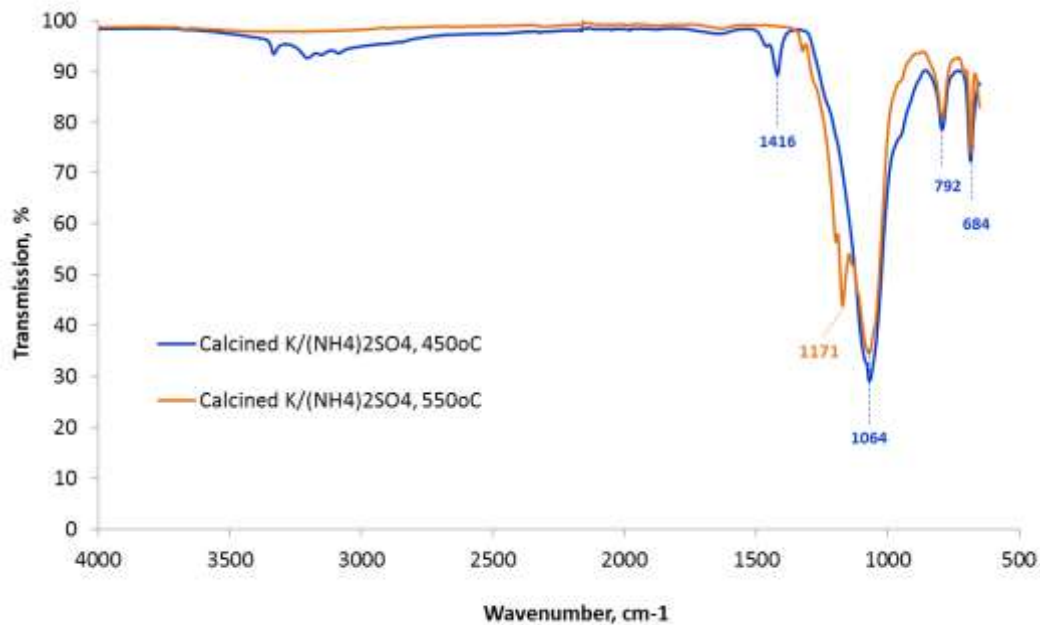


Σχήμα 3.5 (β). FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θερμική του κατεργασία στις θερμοκρασίες $300\text{ }^\circ\text{C}$ και $450\text{ }^\circ\text{C}$

Καθώς η θερμοκρασία πύρωσης του μείγματος αυξήθηκε από 300 σε $450\text{ }^\circ\text{C}$, (Σχήμα 3.5 β), παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα με βάση την ανάλυση FTIR:

- όλες οι κορυφές που σχετίζονται με τον καολίνη, πλην αυτών στα 792 cm^{-1} και στα 684 cm^{-1} , εξαφανίζονται. Αυτό οφείλεται στην αφυδροξυλίωση του καολινίτη που λαμβάνει χώρα στους $450\text{ }^\circ\text{C}$, με αποτέλεσμα την καταστροφή της κρυσταλλικής δομής του και το σχηματισμό του μετακαολίνη. Μάλιστα, η νέα κορυφή που εμφανίζεται στο φάσμα του μείγματος μετά την πύρωση στους $450\text{ }^\circ\text{C}$, αποδίδεται σε δονήσεις των φύλλων των τετραέδρων του SiO_2 .

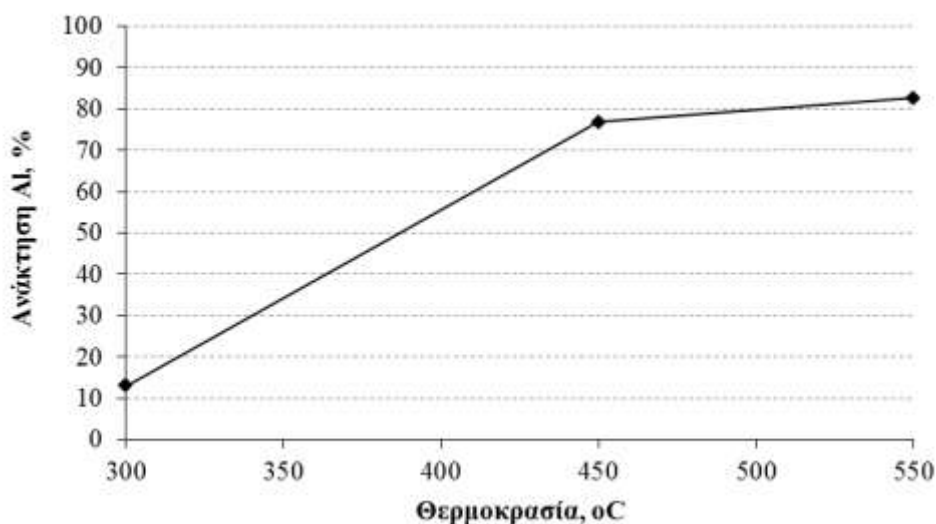
- οι κορυφές που αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών της ομάδας HSO_4^- εξαφανίζονται επίσης, δείχνοντας την καταστροφή του άλατος NH_4HSO_4 , ενώ μειώνεται ουσιαστικά και η ένταση της κορυφής στα 1416 cm^{-1} που συνδέεται με το ιόν NH_4^+ , ενισχύοντας την καταστροφή του προαναφερόμενου άλατος.



Σχήμα 3.5 (γ). FTIR φάσματα του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θερμική του κατεργασία στις θερμοκρασίες $450\text{ }^\circ\text{C}$ και $550\text{ }^\circ\text{C}$

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.5(γ), η ανάλυση FTIR αποκαλύπτει ότι περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ από $450\text{ }^\circ\text{C}$ σε $550\text{ }^\circ\text{C}$ είχε ως αποτέλεσμα τον πλήρη μετασχηματισμό του μικτού αμμωνιακού θειικού άλατος του αλουμινίου σε θειικό αλουμίνιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5(γ), η κορυφή που συνδέεται με τις δονήσεις του ιόντος NH_4^+ έχει εξαφανιστεί στο φάσμα του μείγματος μετά την πύρωση στους $550\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ στο ίδιο φάσμα εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 1171 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις των δεσμών S-O της ομάδας SO_4^{2-} , επιβεβαιώνοντας το σχηματισμό του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

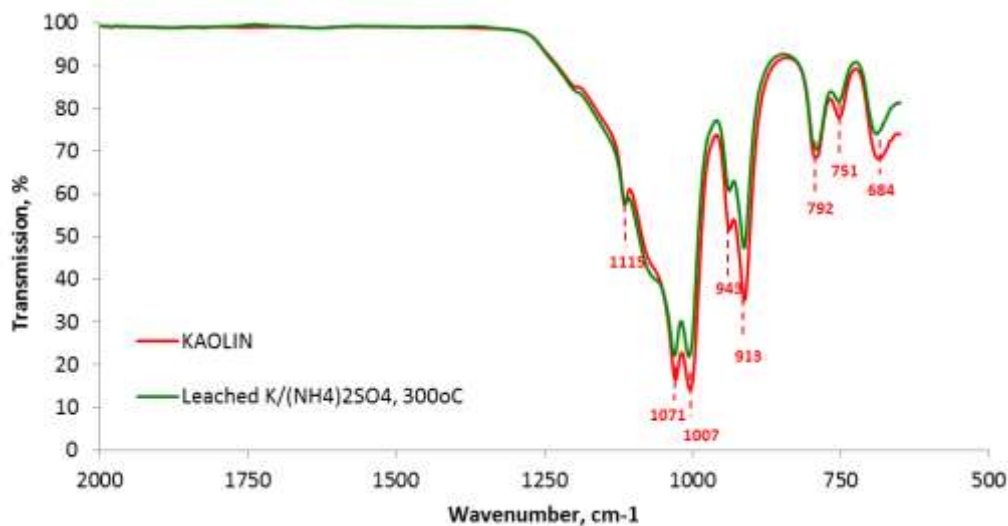
Στα στερεά που προέκυψαν μετά τη θερμική κατεργασία των μειγμάτων στις διάφορες θερμοκρασίες, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με απιονισμένο νερό. Στα Σχήματα 3.6 και 3.8 που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάκτησης (%) των Al και Si από τον καολίνη, συναρτήσει της θερμοκρασίας πύρωσης του μείγματος καολίνη – θειικού αμμωνίου.



Σχήμα 3.6. Ανάκτηση (%) ΑΙ από τον καολίνη, συναρτήσει της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, η αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ από 300 °C σε 450 °C συνεπάγεται ραγδαία αύξηση της % ανάκτησης του ΑΙ κατά την εκχύλιση. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση ΑΙ από το μείγμα που πυρώθηκε στους 300 °C ήταν περίπου 13% και έφτασε σε 77%, από το μείγμα που κατεργάστηκε στους 450 °C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος από 450 °C σε 550 °C επέφερε μικρή αύξηση στο ποσοστό ανάκτησης του ΑΙ (83%).

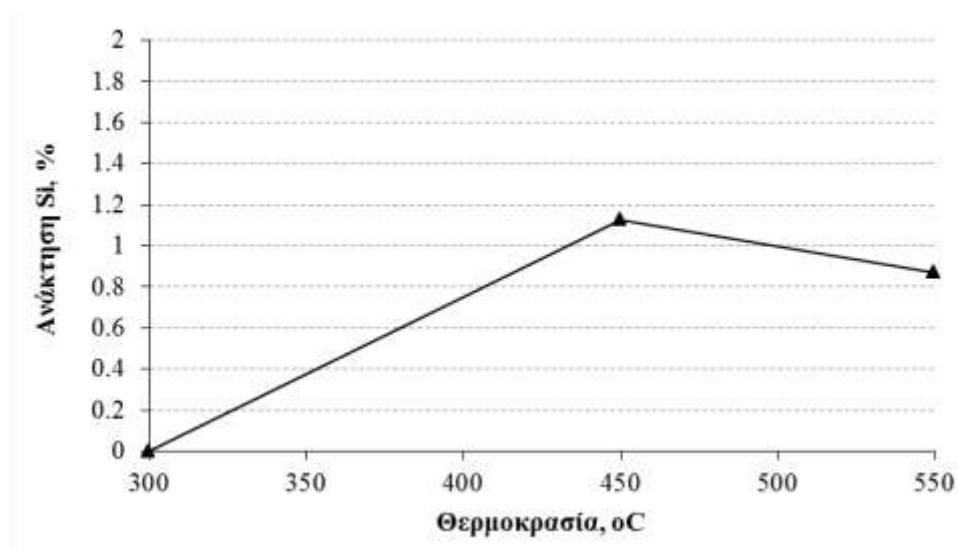
Η μικρή εκχυλισιμότητα ΑΙ από το μείγμα που κατεργάστηκε στους 300 °C, οφείλεται στο γεγονός ότι, στη θερμοκρασία αυτή επικρατεί το όξινο θειικό αμμώνιο (Mascagnite) και μόνο μια μικρή ποσότητα καολινίτη έχει μετατραπεί στο διπλό θειικό άλας αλουμινίου – αμμωνίου (Godonkovite) που είναι υδατοδιαλυτό (Σχήμα 3.2) και επομένως, επιτρέπει την ανάκτηση ΑΙ κατά την εκχύλιση με νερό. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση FTIR (Σχήμα 3.7), σύμφωνα με την οποία, το φάσμα των στερεών μετά την εκχύλιση ταυτίζεται με αυτό του καολίνης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του μείγματος.



Σχήμα 3.7. FTIR φάσματα του καολίνη και του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά από πύρωση σε θερμοκρασία 300 °C για 2 h και εκχύλιση με απιονισμένο νερό

Αντίθετα, μετά τη θερμική κατεργασία του μείγματος στους 450 και 550 °C, σχηματίζονται οι υδατοδιαλυτές φάσεις του αλουμινίου, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ και $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, αντίστοιχα (Σχήματα 3.3 και 3.4, αντίστοιχα), οι οποίες οδηγούν σε υψηλό ποσοστό ανάκτησης του Al κατά την εκχύλιση με νερό.

Όσον αφορά στην ανάκτηση Si κατά την εκχύλιση, ήταν εξαιρετικά χαμηλή, μεταξύ 0 και 1% περίπου, σε όλες τις θερμοκρασίες κατεργασίας του μείγματος που μελετήθηκαν (Σχήμα 3.8).



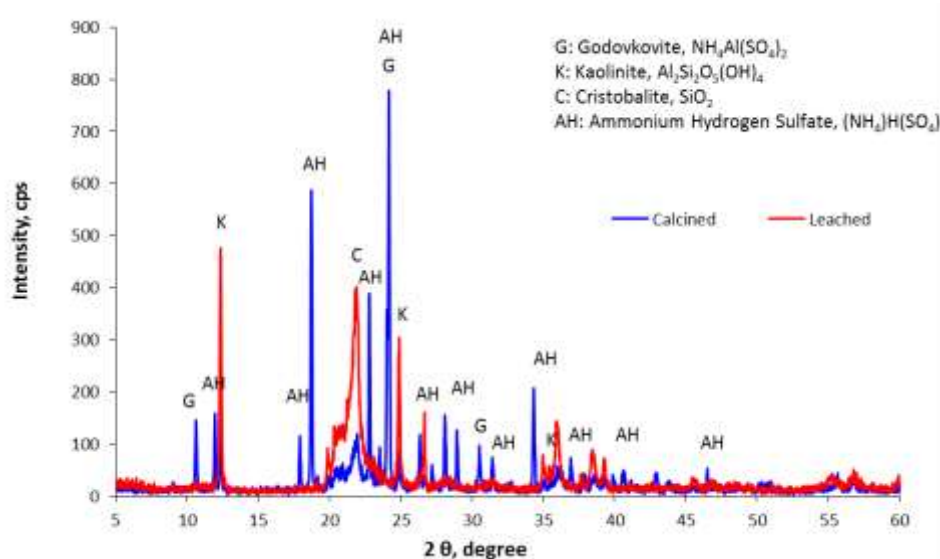
Σχήμα 3.8. Ανάκτηση (%) Si από τον καολίνη, συναρτήσεως της θερμοκρασίας κατεργασίας του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Στον Πίνακα 3.2 δίνονται τα αποτελέσματα της % ανάκτησης Al και Si από τον καολίνη, στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

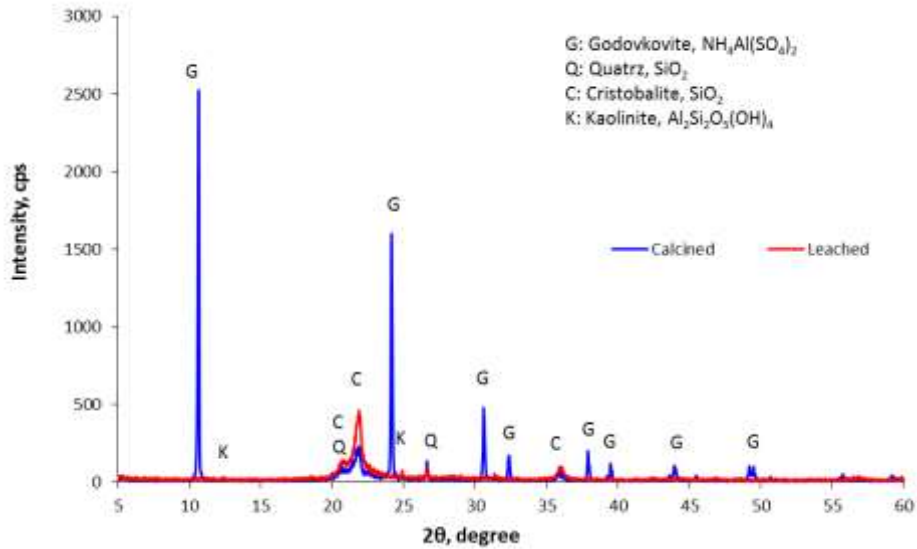
Πίνακας 3.2. Ανάκτηση % του Al και Si από τον καολίνη, μετά από θέρμανση στις διάφορες θερμοκρασίες

Θερμοκρασία	Ανάκτηση Al	Ανάκτηση Si
	%	
300	13,03	0,00
450	76,79	1,13
550	82,67	0,87

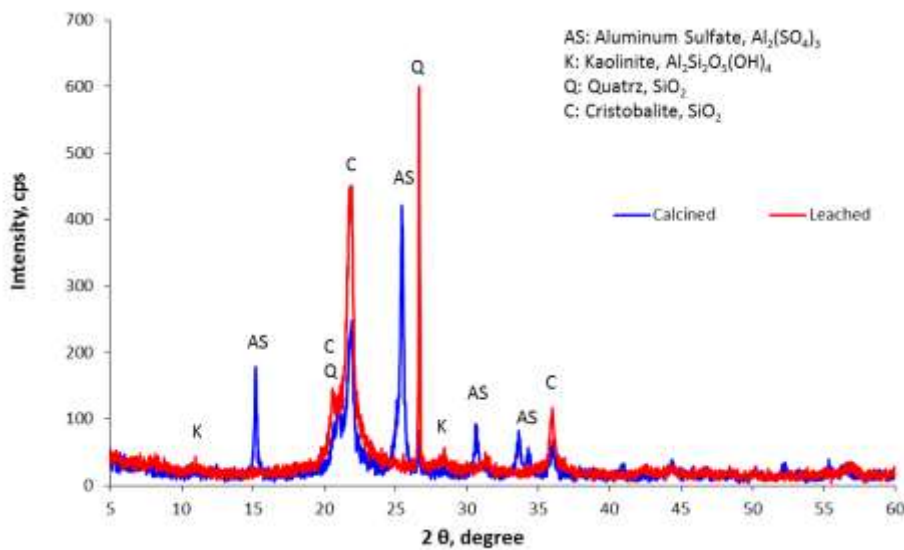
Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν και με την ορυκτολογική ανάλυση των στερεών μετά την εκχύλιση που παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.9 – 3.11. Σύμφωνα με τις αναλύσεις αυτές, οι υδατοδιαλυτές φάσεις, που σχηματίστηκαν κατά τη θερμική κατεργασία, έχουν διαλυθεί πλήρως κατά την εκχύλιση.



Σχήμα 3.9. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(NH_4)_2SO_4$ μετά τη θέρμανσή του στους **300 °C** (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)



Σχήμα 3.10. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θέρμανσή του στους **450 °C** (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)



Σχήμα 3.11. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ μετά τη θέρμανσή του στους **550 °C** (μπλε) και του στερεού μετά την εκχύλιση (κόκκινο)

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ορυκτολογική ανάλυση των στερεών μετά την εκχύλιση, στις περιπτώσεις θερμικής κατεργασίας του μείγματος σε θερμοκρασίες 450 °C (Σχήμα 3.10) και 550 °C (Σχήμα 3.11), αποκάλυψε υπολειμματική παρουσία καολινίτη. Αυτό πρακτικά, σημαίνει ότι ένα πολύ μικρό μέρος του καολινίτη δεν αντέδρασε κατά τη

θερμική κατεργασία του μείγματος προς το σχηματισμό υδατοδιαλυτών φάσεων του αλουμινίου και αυτό αιτιολογεί τη μη επίτευξη ανάκτησης Al κατά 100%.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, τόσο το διπλό άλας $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ όσο και το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ που σχηματίζονται κατά τη θερμική κατεργασία του καολίνης με θειικό αμμώνιο σε θερμοκρασία 450 °C και 550 °C, αντίστοιχα, είναι ευδιάλυτα στο νερό, παρέχοντας υψηλά ποσοστά εξαγωγής αλουμινίου από τον καολίνη. Η διαφορά των ποσοστών ανάκτησης Al είναι της τάξεως του 5% υπέρ της θερμοκρασίας 550 °C (Πίνακας 3.2), η οποία όμως δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική για να αυξηθεί η ενεργειακή δαπάνη της διαδικασίας. Έτσι, η θερμοκρασία 450 °C επιλέχθηκε ως βέλτιστη για τη συνέχιση της μελέτης στη Διπλωματική Εργασία.

3.3. Επίδραση του μοριακού λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Για τη μελέτη της επίδρασης του λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ στην εξαγωγή του Al, παρασκευάστηκαν 7 μείγματα καολίνης - θειικού αμμωνίου με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσον με 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:8, 1:10 και 1:12. Τα μείγματα αυτά κατεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασία 450 °C για 2 h. Παρακάτω, φαίνεται η απώλεια μάζας κατά την πύρωση που υπολογίστηκε για τα μείγματα αυτά.

Πίνακας 3.3. Απώλεια μάζας μετά τη θερμική κατεργασία των μειγμάτων με διαφορετικό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

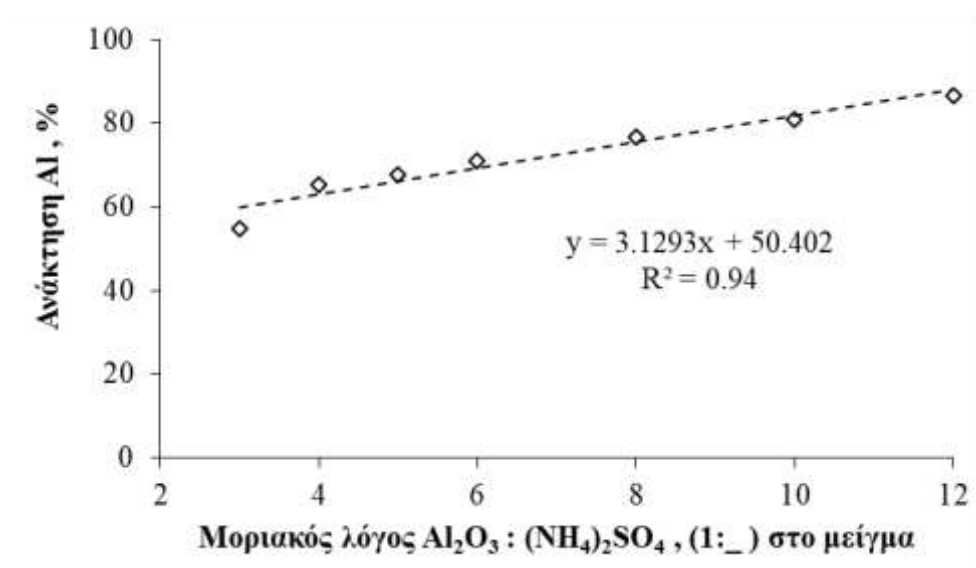
Μοριακός Λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Απώλεια μάζας κατά τη πύρωση % κ.β.
1:3	22,93
1:4	30,84
1:5	35,85
1:6	38,54
1:8	52,39
1:10	55,78
1:12	60,47

Στον Πίνακα 3.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά ανάκτησης Al και Si από τον καολίνη που σημειώθηκαν κατά την εκχύλιση με απιονισμένο νερό, των διαφόρων μειγμάτων καολίνης – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, μετά την πύρωση.

Πίνακας 3.4. Ανάκτηση % Al και Si από τα μείγματα καολίνη – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με διαφορετική μοριακή αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Μοριακή Αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% Ανάκτηση Al	% Ανάκτηση Si
1:3	54,79	1,68
1:4	65,24	1,13
1:5	67,78	1,24
1:6	70,94	1,08
1:8	76,79	1,13
1:10	80,82	0,72
1:12	86,66	0,60

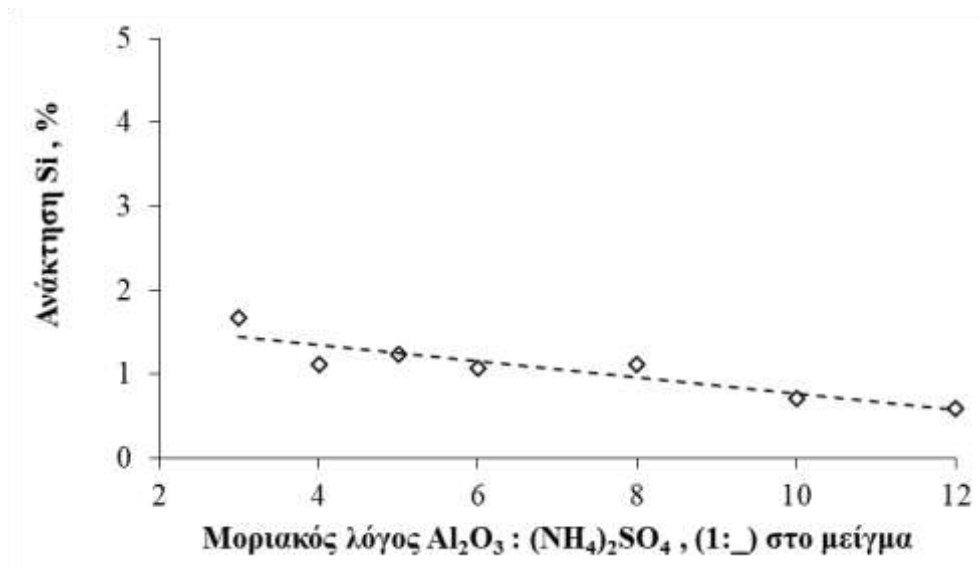
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται γραφικά, στα Σχήματα 3.12 - 3.13.



Σχήμα 3.12. Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει του μοριακού λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, στα μείγματα καολίνη – θεικού αμμωνίου

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12, η % ανάκτηση του Al από τον καολίνη αυξάνεται, καθώς αυξάνεται και ο μοριακός λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, δηλαδή πρακτικά, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ που προστίθεται στην ίδια ποσότητα καολίνη (επομένως και καολινίτη). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η μεταβολή της % ανάκτησης Al συναρτήσει του μοριακού λόγου μπορεί να αποδοθεί με την γραμμική εξίσωση $y = 3,1293x + 5,402$, όπου y είναι το ποσοστό % ανάκτησης του Al και x, ο μοριακός λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Με βάση την εξίσωση αυτή, υπολογίζεται θεωρητικά, ότι η μοριακή αναλογία καολίνη - θεικού αμμωνίου που θα επιτύχει 100%

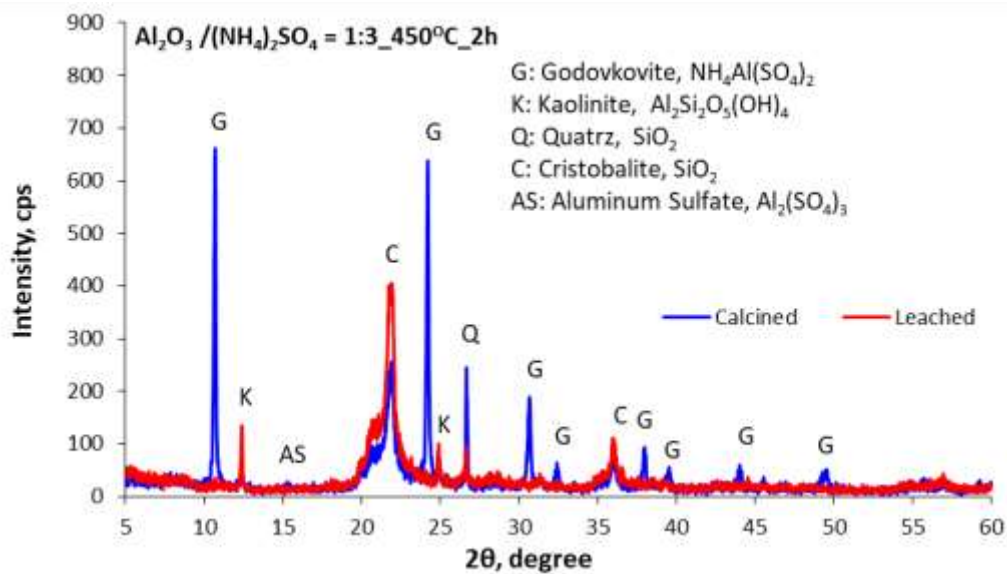
ανάκτηση Al από τον καολίνη, στις πειραματικές συνθήκες πύρωσης και εκχύλισης που εφαρμόστηκαν, είναι 1:16. Πρακτικά, αυτή η μοριακή αναλογία είναι εξαιρετικά υψηλή και απαιτεί υπερβολική ποσότητα θειικού αμμωνίου για να εφαρμοστεί παραγωγικά στην εξαγωγή Al από τον καολίνη.



Σχήμα 3.13. Ανάκτηση (%) Si από τον καολίνη, συναρτήσει του μοριακού λόγου $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$ στα μείγματα καολίνης – θειικού αμμωνίου

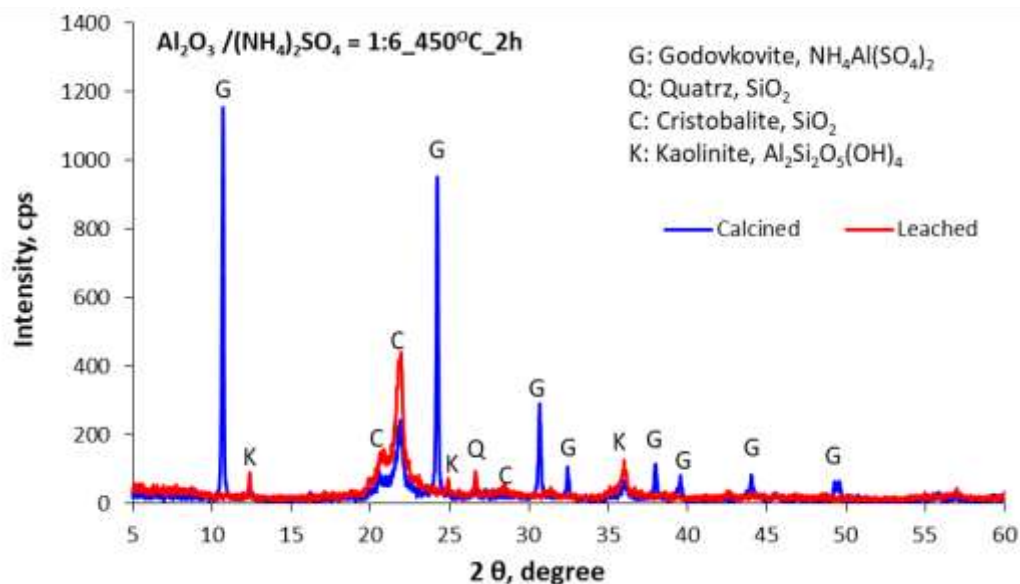
Σύμφωνα με το Σχήμα 3.13, η % ανάκτηση Si κατά την εκχύλιση των μειγμάτων καολίνης – θειικού αμμωνίου είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλή, μικρότερη από 2% και μάλιστα μειώνεται, καθώς αυξάνεται ο μοριακός λόγος $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$.

Το χαμηλό ποσοστό ανάκτησης Al που σημειώθηκε κατά την εκχύλιση του μείγματος με μοριακό λόγο $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$ ίσο με 1:3 οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την πύρωση του μείγματος ένα σημαντικό μέρος του καολινίτη δεν αντέδρασε με το θειικό αμμώνιο και παρέμεινε αμετάβλητο, όπως αποκάλυψε η ανάλυση XRD του μείγματος μετά την πύρωση και του στερεού μετά την εκχύλιση (Σχήμα 3.14).



Σχήμα 3.14. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:3 μετά τη θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)

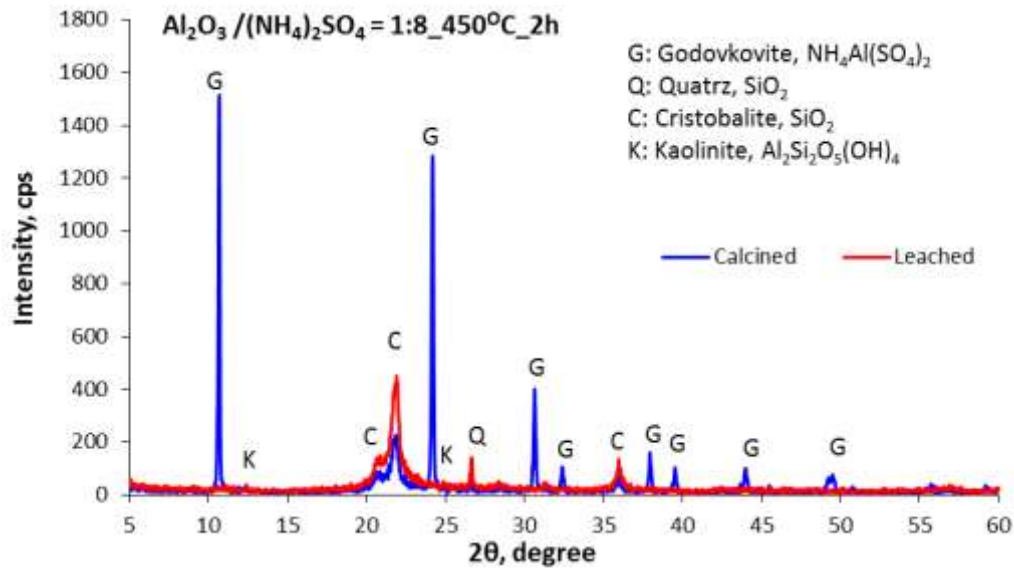
Υπολειμματικός καολινίτης προσδιορίστηκε επίσης, στο στερεό μετά την πύρωση, όπως και στο στερεό μετά την εκχύλιση, του μείγματος με μοριακό λόγο Al_2O_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσο με 1:6 (Σχήμα 3.15).



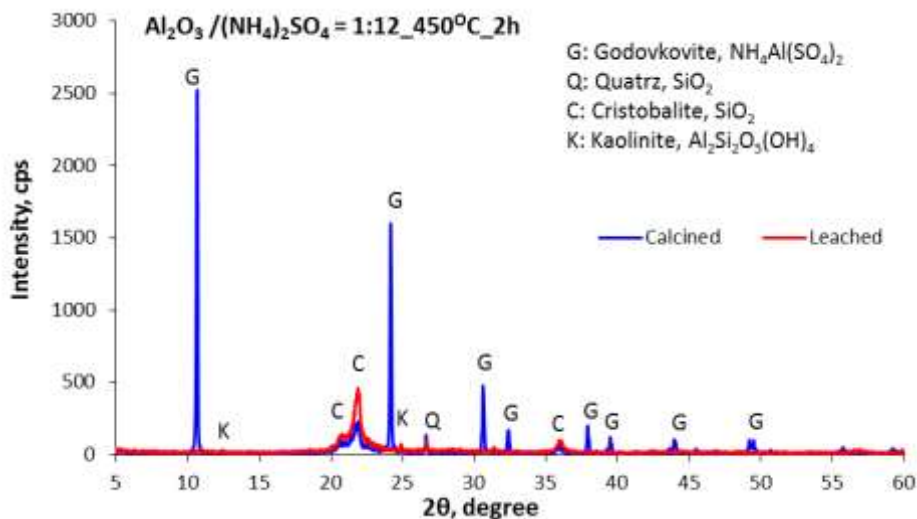
Σχήμα 3.15. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:6 μετά τη θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)

Πρακτικά, μια ποσότητα καολινίτη φαίνεται να μην αντιδρά με το θειικό αμμώνιο, σε κάθε περίπτωση μοριακού λόγου Al_2O_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ που εξετάστηκε. Η ποσότητα αυτή

μειώνεται με την αύξηση του μοριακού λόγου (Σχήματα 3.16 και 3.17). Ο υπολειμματικός καολινίτης, μετά τη θερμική επεξεργασία των μειγμάτων, είναι και η πλέον βασική αιτία της απόκλισης της ανάκτησης Al από το ποσοστό 100%.



Σχήμα 3.16. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:8 μετά τη θέρμανση στους 450 °C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)



Σχήμα 3.17. XRD ανάλυση του μείγματος καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ με μοριακό λόγο 1:12 μετά τη θέρμανση στους 450°C (μπλε) και μετά την εκχύλιση (κόκκινο)

Σύμφωνα με τα Σχήματα 3.14 – 3.17, φαίνεται ότι στο μείγμα καολίνη – θεικού αμμωνίου με μοριακή αναλογία $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίση και μεγαλύτερη από 1:8, ο καολινίτης μόλις ανιχνεύεται, ενώ δεν παρατηρείται ουσιαστική βελτίωση στην

ανάκτηση του Al. Επομένως, η μοριακή αναλογία **1:8**, η οποία συνεπάγεται εξαγωγή Al από τον καολίνη ίση με 77% αποτελεί βέλτιστη τιμή για τη συνέχιση της έρευνας στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

3.4. Επίδραση του χρόνου παραμονής κατά την πύρωση

Για τη μελέτη του χρόνου παραμονής κατά την πύρωση παρασκευάστηκαν μείγματα με μοριακή αναλογία $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$ ίση με 1:4 και 1:8, τα οποία πυρώθηκαν σε θερμοκρασία 450 °C και 550 °C, για διάφορους χρόνους. Οι χρόνοι, στους οποίους πραγματοποιήθηκαν οι πυρώσεις, ήταν 0,5 h, 2 h και 6 h. Στους παρακάτω Πίνακες 3.5 και 3.6 δίνονται οι απώλειες πύρωσης για κάθε μείγμα στις αντίστοιχες συνθήκες.

Πίνακας 3.5. Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μειγμάτων με μοριακό λόγο $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$ ίσο με 1:4 και 1:8 σε θερμοκρασία 450 °C

Χρόνος, h	Θερμοκρασία πύρωσης 450 °C	
	Απώλεια μάζας, % κ.β.	
	1:4	1:8
0,5	26,23	48,04
2	30,84	52,39
6	30,67	52,27

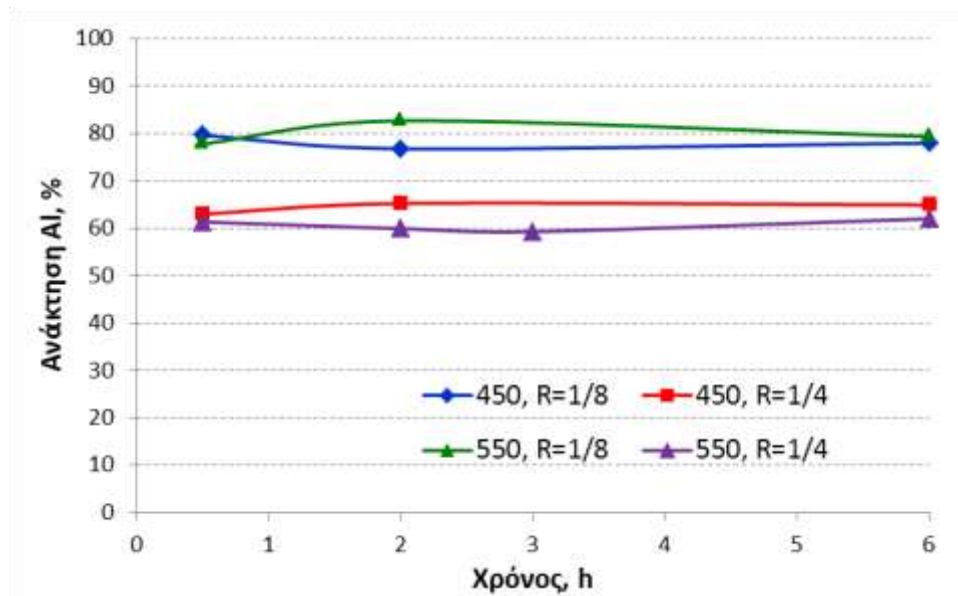
Πίνακας 3.6. Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μειγμάτων με μοριακό λόγο $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$ ίσο με 1:4 και 1:8 σε θερμοκρασία 550 °C

Χρόνος, h	Θερμοκρασία πύρωσης 550 °C	
	Απώλεια μάζας, % κ.β.	
	1:4	1:8
0,5	37,29	56,23
2	39,72	56,08
6	36,23	56,76

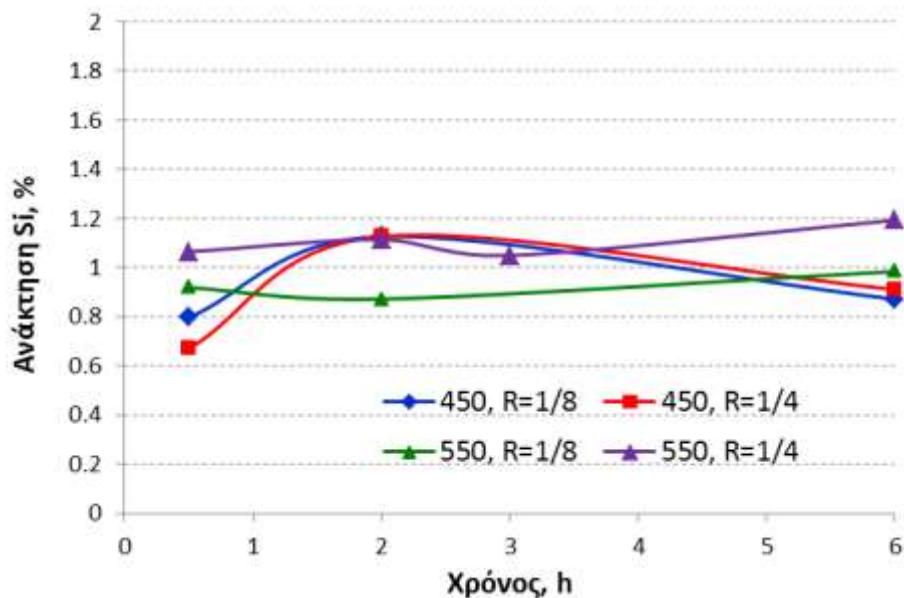
Στα ακόλουθα Σχήματα 3.16 και 3.17 παρουσιάζονται τα επί τοις εκατό ποσοστά ανάκτησης Al και Si που σημειώθηκαν κατά την εκχύλιση με απιονισμένο νερό, των μειγμάτων καολίνη – $(NH_4)_2SO_4$, μετά από πύρωση στις προαναφερόμενες θερμοκρασίες και για τους προαναφερόμενους χρόνους παραμονής.

Σύμφωνα με τα Σχήματα 3.18 και 3.19, η αύξηση του χρόνου παραμονής των μειγμάτων καολίνη-θεικού αμμωνίου κατά τη θερμική κατεργασία δεν βελτιώνει την απόδοση της διεργασίας. Πρακτικά, η αντίδραση του καολίνη (Al_2O_3) με το θεικό αμμώνιο, προς το σχηματισμό των ευδιάλυτων αλάτων του αλουμινίου, φαίνεται να

έχει ολοκληρωθεί στα πρώτα 30 min της διεργασίας. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η ανάκτηση Si από τον καολίνη.



Σχήμα 3.18. Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσεως του χρόνου και της θερμοκρασίας πύρωσης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$



Σχήμα 3.19. Ανάκτηση Si (%) από τον καολίνη, συναρτήσεως του χρόνου και της θερμοκρασίας πύρωσης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$

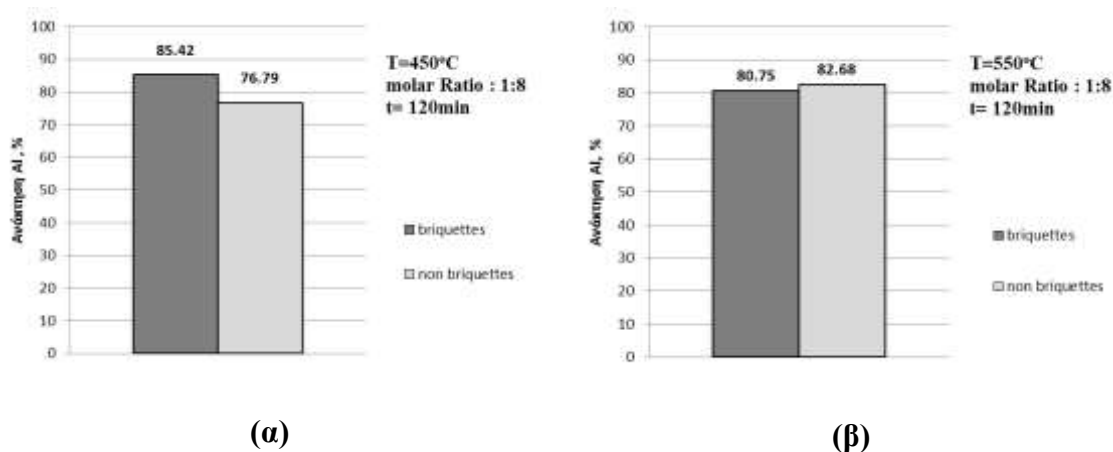
3.5. Επίδραση της μπρικετοποίησης του μείγματος καολίνης – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Για τη μελέτη αυτής της παραμέτρου, δηλαδή της επαφής των κόκκων των δύο στερεών, καολίνη και θεικού αμμωνίου μεταξύ τους, παρασκευάστηκαν 2 μείγματα μοριακής αναλογίας $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ίσης με 1 : 8, τα οποία μπρικετοποιήθηκαν σε πρέσα και κατεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασίες 450 °C και 550 °C, αντίστοιχα, για 2 h. Στον Πίνακα 3.7 φαίνεται η απώλεια πύρωσης των μπρικετοποιημένων μειγμάτων.

Πίνακας 3.7. Απώλεια μάζας κατά την πύρωση των μπρικετοποιημένων μειγμάτων με μοριακό λόγο $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 8$ σε θερμοκρασία 450 και 550 °C για 2 h

Θερμοκρασία, °C	Απώλεια μάζας κατά τη πύρωση, %
450	48,60
550	56,70

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται το ποσοστό % της ανάκτησης Al από τον καολίνη, κατά την εκχύλιση των μπρικετοποιημένων και μη μειγμάτων. Η εκχύλιση έγινε με απιονισμένο νερό.



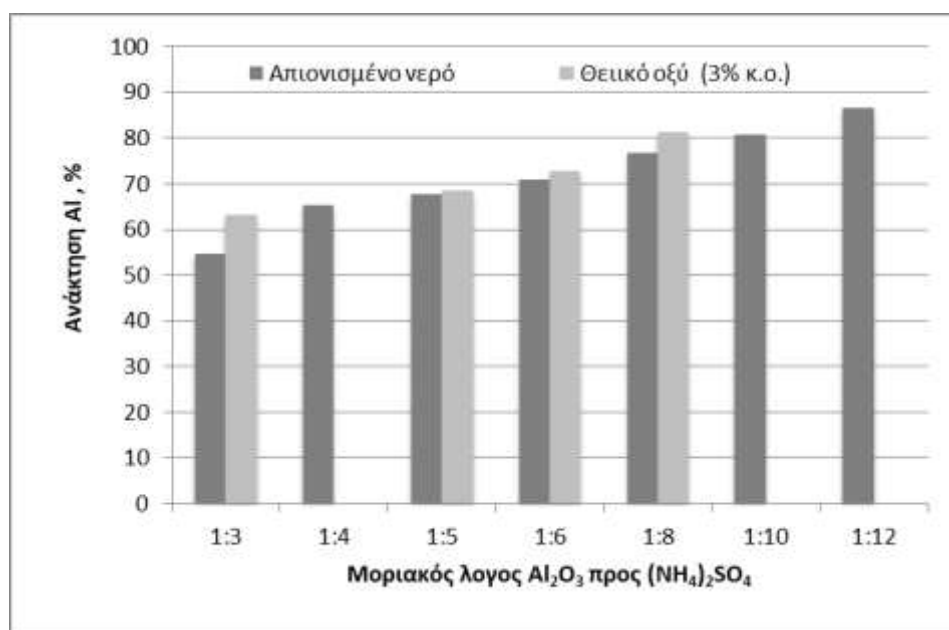
Σχήμα 3.20. Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη κατά την εκχύλιση μπρικετοποιημένων (briquettes) και μη μπρικετοποιημένων (non briquettes) μειγμάτων, μετά από πύρωση σε θερμοκρασία (α) 450 °C και (β) 550 °C

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.20, η μπρικετοποίηση του μείγματος, που πυρώθηκε στους 450 °C βελτίωσε την απόδοση της διεργασίας, αυξάνοντας κατά 10% την ανάκτηση του Al. Αντίθετα, η μπρικετοποίηση του μείγματος που πυρώθηκε στους 550 °C δεν

επέφερε καμία ουσιαστικά μεταβολή στην ανάκτηση του Al. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε ό,τι αφορά στην εξαγωγή του Si. Η μπρικετοποίηση του μείγματος που πυρώθηκε στους 450 °C αύξησε ελάχιστα την εξαγωγή του Si κατά την εκχύλιση, ενώ η μπρικετοποίηση του μείγματος που πυρώθηκε στους 550 °C δεν μετέβαλε την εξαγωγή Si κατά την εκχύλιση.

3.6. Επίδραση του μέσου εκχύλισης στην εξαγωγή Al

Στο Σχήμα 3.21 που ακολουθεί παρουσιάζεται η επίδραση του μέσου εκχύλισης στην εξαγωγή του Al από τα μείγματα καολίνη – θειικού αμμωνίου, που παρασκευάστηκαν με διαφορετικό μοριακό λόγο $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$. Η εκχύλιση των μειγμάτων αυτών μετά την πύρωση μελετήθηκε, εκτός από απιονισμένο νερό και με αραιό θειικό οξύ, 3% κ.ο.



Σχήμα 3.21. Ανάκτηση (%) Al από τον καολίνη, συναρτήσει του μέσου εκχύλισης, για διαφορετικούς μοριακούς λόγους $Al_2O_3 : (NH_4)_2SO_4$

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.21, η χρήση του διαλύματος θειικού οξέος δεν επέφερε σημαντική βελτίωση στην εκχύλιση του Al.

Κεφάλαιο 4^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με το παρόν κεφάλαιο ολοκληρώνεται η παρούσα Διπλωματική Εργασία. Σε αυτήν, μελετήθηκε η ανάκτηση αλουμινίου από καολίνη με συνδυασμό πυρο- και υδρο-μεταλλουργικών διεργασιών. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν με σκοπό τη βελτιστοποίηση της μεθόδου συνολικά, οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν κυρίως την πυρομεταλλουργική διεργασία, αλλά και την υδρομεταλλουργική.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, που εξάγονται από τη μελέτη αυτή είναι τα εξής:

1. Η ανάκτηση αλουμινίου από τον ακατέργαστο καολίνη είναι εφικτή, μετά από τη θερμική του κατεργασία με θεικό αμμώνιο και την εκχύλιση του στερεού που προκύπτει με νερό.
2. Από τις δύο διεργασίες, που λαμβάνουν χώρα κατά την πραγματοποίηση της παραπάνω μεθόδου, πυρομεταλλουργική και υδρομεταλλουργική, η πρώτη θεωρείται περισσότερο σημαντική για την συνολική απόδοση της μεθόδου.
3. Σύμφωνα με την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA) των μειγμάτων, σε θερμοκρασία μεταξύ 370 και 470 °C σχηματίζεται το διπλό θεικό άλας αλουμινίου – αμμωνίου $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ που είναι υδατοδιαλυτό, επιτρέποντας υψηλή εξαγωγή αλουμινίου κατά την εκχύλιση με νερό. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, μεταξύ 470 και 585 °C, σχηματίζεται θεικό αλουμίνιο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ που είναι επίσης υδατοδιαλυτό, επιτυγχάνοντας εξίσου υψηλή εξαγωγή Al κατά την εκχύλιση με νερό.
4. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν σε ό,τι αφορά στην πυρομεταλλουργική διεργασία, ήταν η θερμοκρασία πύρωσης, ο μοριακός λόγος $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ο χρόνος παραμονής και η μπρικετοποίηση (briquetting) των μειγμάτων πριν την πύρωση. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα:
 - i. η θερμοκρασία πύρωσης των μειγμάτων καολίνη – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ αποδείχτηκε η πλέον κρίσιμη παράμετρος για την απόδοση της διεργασίας. Πρακτικά, η θερμοκρασία αυτή καθορίζει το προϊόν που θα σχηματιστεί και θα χρησιμοποιηθεί στο επόμενο στάδιο, της εκχύλισης.
 - ii. η αύξηση του μοριακού λόγου $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ στα μείγματα καολίνη - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ αυξάνει την εξαγωγή του Al με μικρή ταχύτητα.
 - iii. ο χρόνος παραμονής δεν επηρεάζει τη διεργασία, που ολοκληρώνεται από τα πρώτα κιάλας 30 min.

- iv. Η μπρικετοποίηση των μειγμάτων είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ανάκτησης του αλουμινίου κατά 10%.
 - v. Σε κάθε περίπτωση συνθηκών που μελετήθηκαν, η εκχύλιση του πυριτίου από τον καολίνη ήταν πολύ μικρή, μικρότερη από 2% κ.β.
5. Σε ό,τι αφορά στην υδρομεταλλουργική κατεργασία, οι τιμές που επιλέχθηκαν αρχικά για τις διάφορες παραμέτρους, οδήγησαν σε βελτιστοποιημένα αποτελέσματα για την εξαγωγή του Al κατά την εκχύλιση. Η μόνη παράμετρος που εξετάστηκε επιπλέον, ήταν το εκχυλιστικό μέσο, όπου εκτός από απιονισμένο νερό, χρησιμοποιήθηκε αραιό διάλυμα θεικού οξέος. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, η εκχύλιση με το διάλυμα αυτό δεν επέφερε αξιόλογη βελτίωση στην εκχύλιση του Al.
6. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα της Διπλωματικής Εργασίας, οι βέλτιστες συνθήκες για την εξαγωγή αλουμινίου από τον ακατέργαστο καολίνη της Μήλου με τη μέθοδο της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας με θεικό αμμώνιο και της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας με νερό είναι οι παρακάτω:

Μοριακή Αναλογία Al_2O_3 : $(NH_4)_2SO_4$	1:8
Θερμοκρασία (°C)	450
Χρόνος (h)	2
Μπρικετοποίηση	ναι

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Πάνιας Δ., Μεταλλουργία Αλουμινίου, <http://slideplayer.gr/slide/2480131/> (10/10/2017)
- [2] IMERYS Βιομηχανικά Ορυκτά Ελλάδα Α.Ε. <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com/> (10/10/2017)
- [3] INTERBETON Δομικά Υλικά Α.Ε., <http://www.interbeton.gr/> (10/10/2017)
- [4] Abdul Wahab A. Al-Ajeed and Suad I. Al-Sindy, Alumina recovery from Iraqi kaolinitic clay by hydrochloric acid route, Iraqi Bulletin of Geology and Mining Vol. 2, No. 1, 2006 pp 67 - 76
- [5] A. A. Al-Zahrani and M. H. Abdul-Majid: Extraction of alumina from local Clays by Hydrochloric Acid Process, Eng. Sci. 2009, Vol. 20 No.2, pp 29-41.
- [6] 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, Clays and Clay Minerals, Vol. 50, No. 3, 401–405, 2002.
- [7] Fernando G. Colina, Maria N. Abellan, and Ivan Caballero, High – Temperature Reaction of Kaolin with Ammonium Sulfate, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (2), pp 495–502.
- [8] M.F.R. Fouda, R.S. Amin & M.M. Abd – Elzaher, Characterization of Product of Interaction Between Kaolin Ore and Ammonium Sulphate, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1993, 56, pp 195-202
- [9] G. Bayer, G. Kahr and M Mueller-Vonmoos, Reaction of alumina sulphates with kaolinite and other silicate and oxide minerals Clay Minerals, 1982, vol 17, pp 271-283
- [10] Fernando G. Colina, Santiago Esplugas and Jose Costa, High – Temperature Reaction of Kaolin with Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, pp 4168-4173
- [11] B. Grob and W. Richarz, Chlorination of Alumina in Kaolinitic Clay, METALLURGICAL TRANSACTIONS B VOLUME 15B, SEPTEMBER 1984— pp 529

- [12] T. Nagaushi, S. Ishiyama, M. Matsumoto and J.Yoshinaga, Reaction of Ammonium Sulphate with Aluminium Oxide, Journal of Thermal Analysis, Vol. 23, 1982, pp 201-- 207
- [13] Ιστοσελίδα Orykta.gr, <http://www.orykta.gr/oryktes-protes-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/58-kaolinitis> (10/10/2017)
- [14] NIST Web book, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7783202&Type=IR-SPEC> (10/10/2017).