



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΥΛΙΚΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη της μετατροπής Ντοσονίτη (Dawsonite) σε ένυδρη Αλουμίνα»

Φοιτήτρια: Ανδριανή Μανατάκη  
Αριθμός μητρώου: mm15092  
Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Πάνιας

Αθήνα, Οκτώβριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ  
ΥΛΙΚΩΝ

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη της μετατροπής Ντοσονίτη (Dawsonite) σε ένυδρη Αλουμίνα»

Φοιτήτρια: Ανδριανή Μανατάκη  
Αριθμός μητρώου: mm15092  
Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Πάνιας

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 23/10/2020

Δημήτριος Πάνιας , Καθηγητής  
Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής  
Μαρία Ταξιάρχου, Επικ. Καθηγήτρια

Αθήνα, Οκτώβριος 2020

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την μετατροπή ενός σπάνιου στην φύση ορυκτού, του ντοσονίτη, σε ένα πολύτιμο για τις μέρες μας βιομηχανικό προϊόν για την παραγωγή του αλουμινίου, την αλουμίνα.

Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία έγινε αρχικά μια βιβλιογραφική αναφορά για τον ντοσονίτη, τις χρήσεις του ως ορυκτό και την ανάκτηση αλουμίνας από αυτόν. Στη συνέχεια, περιγράφηκε η παραγωγή συνθετικού ντοσονίτη, ο οποίος έπειτα χαρακτηρίστηκε με φυσικοχημικές αναλύσεις. Στην συνέχεια ακολούθησαν πυρώσεις προκειμένου να πραγματοποιηθεί η διάσπασή του. Μετά τα πειράματα αυτά ακολούθησαν αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων.

Ο ντοσονίτης, επομένως, μπορεί να θεωρηθεί μία εναλλακτική πηγή παραγωγής αλουμινίου. Σε κάποιες χώρες, άλλωστε, τα αποθέματα του ντοσονίτη και τα ποσοστά της αλουμίνας, που ανακτώνται από αυτόν είναι μεγαλύτερα από αυτά του βωξίτη και δεν αξίζει να μείνουν ανεκμετάλλευτα.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο Καθηγητή μου, κ. Δημήτριο Πάνια για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας, την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου και για την συνολική στήριξή του. Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τόσο την υποψήφια διδάκτορα (ΥΔ) κ. Δανάη Μαρίνου για την υποστήριξή της κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όσο και τον ΥΔ κ. Μιχάλη Βαφεία για την επικοινωνιακή συζήτηση.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει την μελέτη της χημικής συμπεριφοράς ενός ορυκτού, που δεν συναντάται συχνά στη φύση, του ντοσονίτη. Συγκεκριμένα, σκοπός της εργασίας αυτής αποτέλεσε η μελέτη της μετατροπής του ντοσονίτη σε ένυδρη αλουμίνα.

Παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά, οι κύριες χρήσεις καθώς και στοιχεία από κάποιες ενδιαφέρουσες έρευνες που αφορούν στον ντοσονίτη. Το πειραματικό μέρος εστιάζεται αρχικά στην παραγωγή του ντοσονίτη, ενώ στη συνέχεια το παραγόμενο υλικό χαρακτηρίζεται με φυσικοχημικές αναλύσεις, προκειμένου να γίνει η ταυτοποίησή του. Με τη χρήση της χημικής ανάλυσης XRF έγινε ο προσδιορισμός των ποσοτήτων των χημικών ενώσεων και στοιχείων του παραγόμενου εργαστηριακά ντοσονίτη. Επιπλέον, με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου (ATR-IR) και περίθλασης ακτίνων X (XRD) προσδιορίστηκαν οι περιεχόμενες φάσεις. Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), όπου παρατηρήθηκε η πορώδης δομή του. Από όλα τα παραπάνω προέκυψε το συμπέρασμα ότι πράγματι το παραγόμενο υλικό είναι ντοσονίτης. Έπειτα, προσδιορίστηκαν οι δύο θερμοκρασίες της θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη μέσω ανάλυσης TG, στις οποίες ακολούθησαν πυρώσεις. Μετά από τις πυρώσεις και στις δύο θερμοκρασίες, τα προϊόντα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με φυσικοχημικές αναλύσεις ATR-IR και XRD. Τα προϊόντα της πρώτης θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη, που πραγματοποιήθηκε σε 2 ώρες, στους 360 °C ήταν το ανθρακικό νάτριο και κάποια άμορφη φάση αλουμινίου που δεν ήταν ορατή στα διαγράμματα ATR-IR και XRD. Επίσης είχε παραμείνει και κάποια ποσότητα ντοσονίτη που δεν διασπάστηκε πλήρως. Αυτό πιθανώς δείχνει ότι οι 2 ώρες δεν ήταν αρκετές προκειμένου να ολοκληρωθεί η θερμική διάσπαση. Μετά πραγματοποιήθηκε έκπλυση με άφθονο νερό προκειμένου να διαλυθεί το ανθρακικό νάτριο και να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ανιόντα, αφήνοντας ένυδρη αλουμίνα στη μορφή του βαιμίτη καθώς και ίχνη μπαγερίτη και άμορφου υδροξειδίου του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα. Κατά τη δεύτερη πυρώση σε θερμοκρασία 700°C, η διάσπαση του ανθρακικού νατρίου δεν πραγματοποιήθηκε πλήρως, έτσι ώστε να δημιουργήσει αρκετό αργιλικό νάτριο και επίσης, η άμορφη φάση αλουμινίου που είχε προλάβει να σχηματιστεί στους 360°C πιθανώς κρυσταλλώθηκε, δίνοντας μπαγερίτη και γιββσίτη.

## ABSTRACT

The current thesis focusses on the conversion of dawsonite, a mineral, which is not often found in nature, into hydrated alumina.

General characteristics of dawsonite, its usages and information regarding its processing and other aspects of interest are presented first. The experimental part focusses on dawsonite production and, then, the produced material is characterized using physical analyses for full identification. With the use of XRF the quantification and the chemical compounds of dawsonite were identified. Furthermore, using ATR-IR and XRD analyses the phases included were determined. Finally, the porosity of the material was closely monitored using scanning electron microscopy (SEM). The analyses concluded that the produced material is indeed dawsonite. Then, using the TG analysis the exact temperatures for the thermal decomposition of dawsonite were identified. After the thermal decomposition in both temperatures, the final products were analyzed with ATR-IR and XRD methods. The products of the first thermal decomposition of dawsonite after a 2h stay at 360°C were sodium carbonate and an amorphous aluminum phase, which was not visible on the ATR-IR and XRD diagrams. Additionally, a dawsonite residue was left untransformed. This shows most probably that the 2h duration is insufficient for a full thermal decomposition. After the pyrolysis, washing with plenty of water took place in order to dissolve the sodium carbonate and to remove the carbon anions, leaving alumina hydrated in form of boehmite, bayerite traces and amorphous phase of aluminum hydroxide carbonate. During the second pyrolysis at 700°C the decomposition of sodium carbonate was again not full. Thus, not enough sodium aluminate was formed and the amorphous aluminum phase, which occurred at 360°C might have been crystallized leading to bayerite and gibbsite.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ.....	vii
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	8
1.1. Ντοσονίτης (Dawsonite).....	8
1.1.1. Χαρακτηριστικά ντοσονίτη.....	8
1.1.2. Εμφάνιση ντοσονίτη.....	9
1.2. Βιβλιογραφική επισκόπηση.....	14
1.2.1. Χρήσεις.....	14
1.2.2. Έρευνες για την ανάκτηση της αλουμίνας από τον ντοσονίτη.....	16
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	17
2.1. Εισαγωγή.....	17
2.2. Μεθοδολογία – Πειράματα.....	17
2.2.1. Βήμα 1 <sup>ο</sup> - Παραγωγή ντοσονίτη.....	17
2.2.2. Βήμα 2 <sup>ο</sup> - Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG.....	23
2.2.3. Βήμα 3 <sup>ο</sup> – Θερμική διάσπαση.....	24
2.2.4. Βήμα 4 <sup>ο</sup> - Έκπλυση.....	24
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	25
3.1. Χαρακτηρισμός ντοσονίτη.....	25
3.2. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG.....	30
3.3. Θερμική διάσπαση.....	31
3.4. Έκπλυση.....	36
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	39
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	40

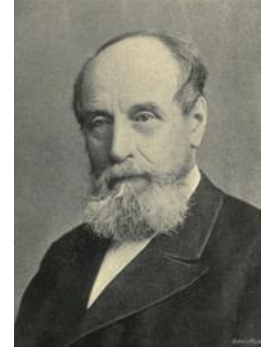
## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ-ΠΙΝΑΚΩΝ

Εικόνα 1: John William Dawson .....	8
Εικόνα 2: Ντοσονίτης (Dawsonite).....	8
Εικόνα 3: Περιοχή σταθερότητας του ντοσονίτη στο σύστημα Na-Ca-Si-Al-H- .....	8
Εικόνα 4: Περιοχές εμφάνισης του ντοσονίτη (mindat.org) .....	9
Εικόνα 5: Γεωλογική δέσμευση του CO <sub>2</sub> .....	13
Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής για την μέθοδο “sorbent enhanced water-gas shift (SEWGS)” (Lundvall, et al., 2019).....	14
Εικόνα 7: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία .....	18
Εικόνα 8: Ογκομετρική φιάλη 1 λίτρου .....	18
Εικόνα 9: Διάταξη διήθησης.....	18
Εικόνα 10: Ογκομετρικός κύλινδρος 1000 ml.....	18
Εικόνα 11: Αντιδραστήρας Καταβύθισης .....	19
Εικόνα 12: Διήθηση για διαχωρισμό υγρού-στερεού .....	20
Εικόνα 13: Μέθοδος Jones .....	20
Εικόνα 14: Γουδί λειοτριβήσης .....	21
Εικόνα 15: Μηχάνημα φθορισμού ακτινών X – XRF .....	21
Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο ATR-IR .....	22
Εικόνα 17: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Jeol6380LV .....	22
Εικόνα 18: Σύστημα Θερμοσταθμικής ανάλυσης TG.....	23
Εικόνα 19: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη.....	26
Εικόνα 20: Διάγραμμα ακτινών X κόνεως (XRD) του ντοσονίτη.....	28
Εικόνα 21: Απεικόνιση του ντοσονίτη με SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.....	29
Εικόνα 22: Καμπύλη θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη.....	30
Εικόνα 23: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 120 λεπτά στους 360°C.....	31
Εικόνα 24: Διάγραμμα ακτινών X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 360°C, για 120 λεπτά.....	32
Εικόνα 25: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 60 λεπτά στους 700°C.....	33
Εικόνα 26: Διάγραμμα ακτινών X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 700°C για 60 λεπτά.....	35
Εικόνα 27: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 120 λεπτά στους 360°C και από έκπλυση. ....	36
Εικόνα 28: Διάγραμμα ακτινών X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 360°C και έκπλυση με νερό .....	38
Πίνακας 1: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία.....	17
Πίνακας 2: Συνθήκες πειραμάτων καταβύθισης καταβύθισης ντοσονίτη .....	19
Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες.....	24
Πίνακας 4: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από ανάλυση XRF .....	25
Πίνακας 5: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα του ντοσονίτη .....	27
Πίνακας 6: Σύγκριση ποσοστών απώλειας μάζας.....	31
Πίνακας 7: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους 360°C.....	32
Πίνακας 8: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους 700°C.....	34
Πίνακας 9: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους 360°C και έκπλυση με νερό.....	37

# 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## 1.1. Ντοσονίτης (Dawsonite)

Ο ντοσονίτης είναι ένα ορυκτό με χημικό τύπο  $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ . Ο B.J. Harrington έδωσε στο ορυκτό το όνομα του John William Dawson, που ήταν καθηγητής γεωλόγος στο McGill University (Πανεπιστήμιο ΜακΓκιλ) στο Montreal του Καναδά, ο οποίος πρώτος ανακάλυψε το ορυκτό το 1874 κατά τη διάρκεια της κατασκευής του Μουσείου Redpath σε ένα ανάχωμα, στις εγκαταστάσεις του Πανεπιστημίου McGill (mindat.org).



Εικόνα 1: John William Dawson

### 1.1.1. Χαρακτηριστικά ντοσονίτη



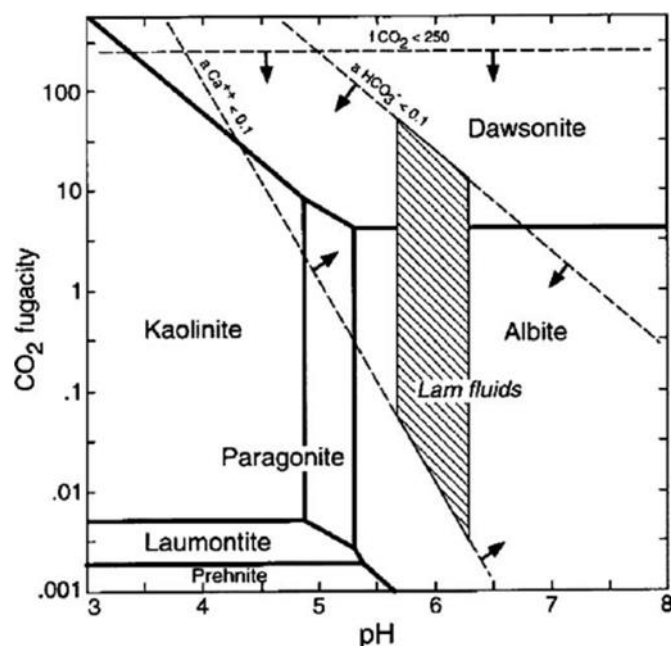
Εικόνα 2: Ντοσονίτης (Dawsonite)

Είναι ένα άχρωμο έως λευκό ορυκτό, έχει υαλώδη λάμψη, σχιστότητα, διαθέτει σκληρότητα 3 στη κλίμακα Mohs, και πυκνότητα  $2,43 \text{ g/cm}^3$ . Κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό σύστημα.

Επίσης ένα άλλο χαρακτηριστικό του είναι ότι είναι διαλυτό σε θερμά διαλύματα οξέων (mindat.org).

Η περιοχή σταθερότητας του ντοσονίτη στο σύστημα Na-Ca-Si-Al-H-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O απεικονίζεται στην διπλανή εικόνα (Εικόνα 3).

Εικόνα 3: Περιοχή σταθερότητας του ντοσονίτη στο σύστημα Na-Ca-Si-Al-H-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Worden, 2005)





## 1.1.2. Εμφάνιση ντοσονίτη

### 1.1.2.1 Συνθήκες εμφάνισης του ντοσονίτη

Ο ντοσονίτης εμφανίζεται σπάνια στη φύση. Παρασκευάζεται κυρίως σε εργαστηριακή κλίμακα για έρευνες και μελέτες (Kaszuba, Viswanathan, & Carey, 2011).

Στη φύση, πιθανώς σχηματίζεται από την αποσύνθεση πυριτικού αργιλίου (Britannica, Bhutia, & Young, 1998). Ακόμη, ντοσονίτης υδροθερμικής προέλευσης χαμηλής θερμοκρασίας, εμφανίζεται στο Μόντρεαλ του Καναδά, όπου και ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά.

Κάποιοι ερευνητές που ασχολήθηκαν με θερμοδυναμικούς υπολογισμούς κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του ντοσονίτη ευνοείται σε υψηλές πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) (Hellevang, Aagaard, Oelkers, & Kvamme, 2005). Τέτοιες περιπτώσεις είναι για παράδειγμα όταν εξαναγκάζουμε  $\text{CO}_2$  να παραμείνει ανάμεσα σε ψαμμιτικά πετρώματα. Αν η πίεση  $\text{CO}_2$  υποχωρήσει, το ορυκτό μπορεί να υποστεί διάφορες τροποποιήσεις με κύρια τη καθίζηση δευτερογενούς καολινίτη.

### 1.1.2.2. Τοποθεσίες που εμφανίζεται φυσικά ο ντοσονίτης



Εικόνα 4: Περιοχές εμφάνισης του ντοσονίτη (mindat.org)

Σύμφωνα με τον χάρτη που απεικονίζεται στην Εικόνα 4 (mindat.org), πηγές ντοσονίτη υπάρχουν σχεδόν σε όλον το κόσμο. Πιο συγκεκριμένα στην Αμερική, ντοσονίτης εμφανίζεται στον Καναδά, την Καλιφόρνια, το Κολοράντο, το Μεξικό, τη Βολιβία, το Περού και την Αργεντινή. Στην Αφρική, το ορυκτό παρατηρείται στην Τανζανία και την Μαυριτανία. Στην Ασία, ντοσονίτης υπάρχει στην Κίνα και την Ιαπωνία. Εμφανίζεται ακόμη στην Ρωσία, την Δανία, την Πολωνία, την Ουκρανία, την Ουγγαρία, την Σλοβακία, την Γερμανία το Βέλγιο, την Ελβετία, την Ιταλία και την Αλβανία. Τέλος ποσότητες ντοσονίτη παρατηρούνται και στην Αυστραλία.

Σημειώνεται ότι το σύμβολο που υπάρχει πάνω στο χάρτη δείχνει ότι σε εκείνες τις περιοχές εμφανίζεται το ορυκτό. Τα μπλε σύμβολα ωστόσο, απεικονίζουν τις εκτιμώμενες και όχι επιβεβαιωμένες εμφανίσεις ντοσονίτη. Τα νούμερα απεικονίζουν τον αριθμό των πιθανών εμφανίσεων που υπάρχουν σε αυτές τις περιοχές.

## ΑΜΕΡΙΚΗ

Μικροποσότητες ντοσονίτη είναι συχνότατα προϊόντα εξαλλοίωσης μητρικού πετρώματος και εμφανίζονται σε ρευστά εγκλείσματα σε φλέβες χρυσού – χαλαζία στο ορυχείο Oriental, στην Καλιφόρνια (Coveney & Kelly , 1971).

Ακόμη, ο ντοσονίτης είναι ένα υλικό, το οποίο στο Κολοράντο υπάρχει σε ποσότητα αρκετή, έτσι ώστε να καλύψει τις ανάγκες των Η.Π.Α. σε αλουμίνα για χιλιάδες χρόνια, αλλά και για να απελευθερωθεί η χώρα από εξαρτήσεις, από άλλες πηγές ( Keenan, Howatson, & Ward Smith, 1980).

Με βάση την εξέταση ενός πυρήνα σχιστολιθικού πετρελαίου, από το βόρειο τμήμα της λεκάνης του Piceance Creek, στο Κολοράντο, το 1967 υπολογίστηκε ότι το δυναμικό των αποθεμάτων της αλουμίνας από τον περιεχόμενο, στα σχιστολιθικά πετρώματα, ντοσονίτη είναι περίπου 42 εκατομμύρια τόνους ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο, ποσότητα μεγαλύτερη, ως προς την αλουμίνα, από τα γνωστά αποθέματα βωξίτη των Ηνωμένων Πολιτειών (Haas, Frank C.; Atwood, Mark T.;). Το 1974 υπολογίστηκε ότι τα συνολικά αποθέματα της προερχόμενης από τον ντοσονίτη αλουμίνας στο Parachute Creek, Μέλος του Green River Formation του Κολοράντο ήταν περίπου 6,5 δισεκατομμύρια τόνοι. Τέλος, το 1974, έγινε γνωστή η παρουσία περίπου 500 ποδιών σχιστολιθικού πετρελαίου που περιέχουν ντοσονίτη.

Εμφανίζεται επιπλέον, ντοσονίτης σε ηφαιστειακά πετρώματα της δεξαμενής υδρογονανθράκων Albian Castillo Formation, στην λεκάνη Golfo San Jorge, γειτονικά της λεκάνης Cañadón Asfalto στην Παταγονία. Αυτή είναι η πρώτη γνωστή εμφάνιση του ορυκτού στην Αργεντινή (Comerio, Morosi, Tunik, Paredes, & Zalba, 2014). Ο ντοσονίτης αντικαθιστά τους κρυστάλλους των παραπάνω πετρωμάτων ψευδομορφικά, και μπορεί επίσης να βρεθεί ως συνδετικό υλικό μαζί με άλλα ανθρακικά άλατα, τα οποία να προκαλέσουν απώλεια στο πορώδες του ξενιστή πετρώματος που τα φιλοξενεί.

## ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ

Ο ντοσονίτης μαζί με διάφορα άλλα ορυκτά όπως τα «alumo-hydrocalcite», νορνστρανδίτης (αλλόμορφο του γιββσίτη), «gorceixite» και ασβεστίτης συναντάται σε θαλάσσια στρώματα της λεκάνης του Σύδνεϋ, στη νοτιοανατολική Αυστραλία (Goldberg & Loughnan, 1977). Οι συγκεντρώσεις είναι προφανώς από αργή συγγενετική ή επιγενετική ανάπτυξη και είναι αποτέλεσμα δύο συγγενικών διαδικασιών: καθίζηση από διαλύματα πλούσια σε νάτριο, αλουμίνιο και ανθρακικά ιόντα και αντίδραση αυτών των διαλυμάτων με νεοσχηματισμένα ορυκτά, οδηγώντας στην ολοκληρωμένη ή μερική ανάπτυξη ψευδόμορφων ορυκτών.

Επίσης, ντοσονίτης φιλοξενείται σε σχηματισμούς σχιστολιθικού πετρελαίου (Prats, 1970).

## ΑΣΙΑ

Λεπτά φίλμ ντοσονίτη έχουν βρεθεί στα λιγνιτικά στρώματα της Ιουρασικής περιόδου της Κίνας (Yaojie coalfield, Minhe Basin, China) (Ming, et al., 2017). Ο πιθανότερος μηχανισμός σχηματισμού του ντοσονίτη βρίσκεται στην διεπιφάνεια υγρού και υπερκρίσιμου CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) επάνω σε στερεούς σχηματισμούς.

Ντοσονίτης εμφανίζεται ακόμη, σε σχιστολιθικά πετρώματα του γεωλογικού σχηματισμού Shahejie Dongying Sag της λεκάνης Bohai στη βορειοανατολική Κίνα (Li & Li, 2017).

Βρέθηκε ωστόσο και στα ψαμμιτικά πετρώματα του σχηματισμού Lam στην Υεμένη, σε συγκεντρώσεις έως και 8% του όγκου του βράχου, όπου αναπτύχθηκε σε βάρος των ορυκτών αστρίων, υπό συνθήκες αυξημένης μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> (Worden, 2005).

## ΕΥΡΩΠΗ

Στην λεκάνη Pannonian στην βορειοδυτική Ουγγαρία (Mihályi-Répcelak area), ο ντοσονίτης φαίνεται να αποτελεί ένα σημαντικό ορυκτό για την ασφαλή δέσμευση CO<sub>2</sub> (Király, et al., 2016).

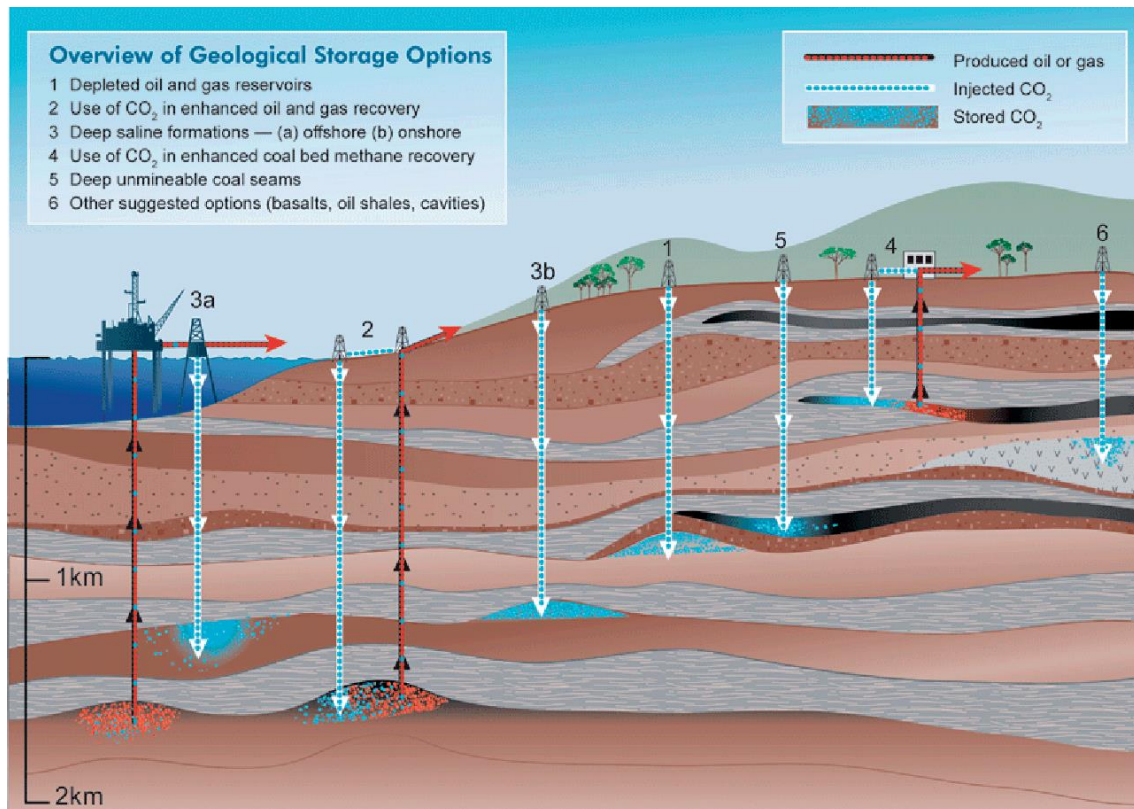
Εμφανίζεται ακόμη, κοντά στο Monte Amiata και τη Τοσκάνη, στην Ιταλία.

Είναι ωστόσο ενδιαφέρον το γεγονός ότι ο ντοσονίτης εμφανίζεται και σε πηγές κρυσταλλικού χαλαζία ως περιεχόμενο άλας σε ρευστά εγκλείσματα.

### 1.1.2.3. Τεχνητές γεωλογικές εμφανίσεις του ντοσονίτη

Κατά την τελευταία δεκαετία, μια άλλη σημαντική ερευνητική προσπάθεια επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό της σκοπιμότητας της απομόνωσης μεγάλων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> σε βαθείς, διαπερατούς γεωλογικούς σχηματισμούς για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα (Benezeth P. , Palmer, Anovitz, & Horita, 2007). Τα περισσότερα μοντέλα δείχνουν ότι η έγχυση CO<sub>2</sub> σε βαθείς ιζηματογενείς σχηματισμούς, μπορεί να προκαλέσει τον σχηματισμό διαφόρων ανθρακικών ορυκτών, συμπεριλαμβανομένων των κοινών φάσεων, ασβεστίτη (CaCO<sub>3</sub>), δολομίτη (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), μαγνησίτη (MgCO<sub>3</sub>), σιδηρίτη (FeCO<sub>3</sub>), και ντοσονίτη (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). Ωστόσο, η ισορροπία και η κινητική που ελέγχουν την καθίζηση σταθερών ενώσεων ανθρακικών ορυκτών είναι ελάχιστα κατανοητές, ενώ μέχρι στιγμής έχουν πραγματοποιηθεί λίγα μόνο πειράματα για την επικύρωση των μαθηματικών μοντέλων δέσμευσης του CO<sub>2</sub>.

Τέτοιου είδους προσπάθεια για την γεωλογική αποθήκευση του CO<sub>2</sub> προκειμένου να μειωθούν οι ρύποι στο περιβάλλον, γίνεται από τις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, όπου η εκπομπή CO<sub>2</sub> είναι μεγάλη (Aminu, AliNabavi, Rochelle, & Manovic, 2017). Ένας από τους τρόπους αποθήκευσης περιλαμβάνει και την δέσμευσή του από ορυκτά υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Στο πλαίσιο της διαδικασίας αυτής, το CO<sub>2</sub> διοχετεύεται σε θύλακες εντός θαλασσίων ιζηματογενών σχηματισμών (Εικόνα 5). Εκεί, με την πάροδο του χρόνου διαλύεται στο νερό και μετά από την αλληλεπίδρασή του με τα γύρω πετρώματα, καθιζάνει ως νεοσχηματιζόμενο επιγεννητικό ορυκτό, τον ντοσονίτη. Εμφανίσεις ντοσονίτη, που έχουν σχηματιστεί έχουν παρατηρηθεί σε Κίνα και Ιαπωνία (Okuyamaa, Funatsu, Fujii, & Take, 2013), ( Ming, et al., 2017).



**Εικόνα 5: Γεωλογική δέσμευση του CO<sub>2</sub>**  
**(Aminu, AliNabavi, Rochelle, & Manovic, 2017)**

Η ποσότητα του CO<sub>2</sub>, η οποία μπορεί να δεσμευτεί από πλούσια σε ντοσονίτη πετρώματα, έχει υπολογιστεί μέσω διάφορων μοντέλων. Πολλά, βέβαια, μοντέλα υποεκτιμούν την ποσότητα, που μπορεί να δεσμευτεί, υπολογίζοντάς την σε 0,004 τόνους CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> αποθεμάτων. Συγκριτικά η μετρούμενη ποσότητα ντοσονίτη και άλλων ανθρακικών ορυκτών σε δείγματα πετρωμάτων υποδεικνύουν ότι 0,02-0,18 τόνοι CO<sub>2</sub> έχουν δεσμευτεί σε κάθε ένα m<sup>3</sup> αποθεμάτων (Király, et al., 2017). Παρ' όλα αυτά όμως, η δυναμική του ντοσονίτη για δέσμευση CO<sub>2</sub> είναι αδιαμφισβήτητη.

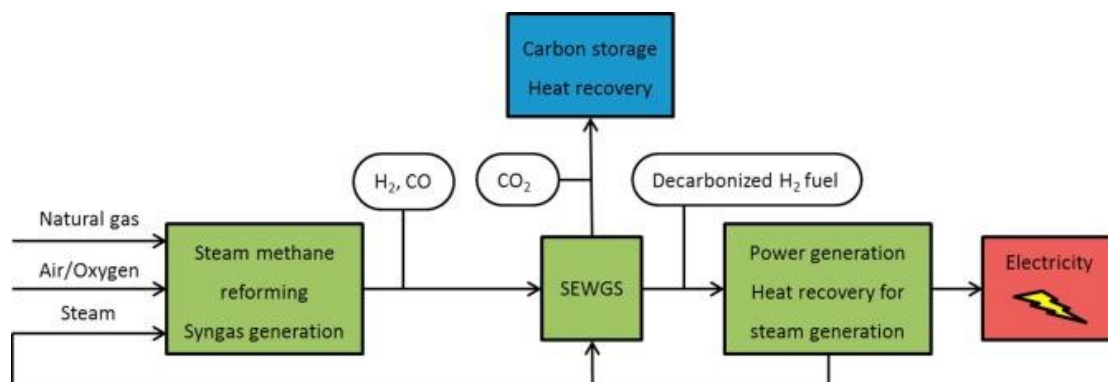
Σε μία άλλη βιβλιογραφική αναφορά, τα αποτελέσματα προέλευσης και διαπερατότητας της ανθρακικής σύστασης συνδετικής ύλης, δείχνουν πως ευθύνεται για την κακή ποιότητα στους ψαμμίτες, που υπάρχουν στον σχηματισμό Lam στην Υεμένη (Worden, 2005). Στη σωστή ανάπτυξη της συνδετικής ύλης του ψαμμίτη συμβάλει η ύπαρξη των ορυκτών, όπως ο σιδηρούχος ασβεστίτης, ο ντοσονίτης, ο σιδηρούχος δολομίτης και ο σιδηρίτης. Ο ντοσονίτης, αν και δεν είναι γνωστό ως διαγεννητικό ορυκτό σε ψαμμίτες, πρόσφατα άρχισε να θεωρείται ότι είναι μια καλή πηγή αποθήκευσης CO<sub>2</sub> για μείωση αερίων θερμοκηπίου. Ο ντοσονίτης μπορεί να είναι το αποτέλεσμα μιας μαζικής εισροής διοξειδίου του άνθρακα που υπήρχε σε μεγάλο βάθος και ώθησε τον σχηματισμό Lam στο πεδίο σταθερότητας του ντοσονίτη σε βάρος του αλβίτη.

## 1.2.Βιβλιογραφική επισκόπηση

### 1.2.1. Χρήσεις

Καθώς έγιναν γνωστές βασικές πληροφορίες για τον ντοσονίτη, αξίζει να αναφερθούν οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί.

Ο συνθετικός ντοσονίτης αποτελεί όπως φαίνεται μια εξαιρετική λύση για την δέσμευση του CO<sub>2</sub> που εκπέμπεται από τις βιομηχανίες παραγωγής ενέργειας, σύμφωνα με τη μέθοδο “sorbent enhanced water-gas shift (SEWGS)” (Lundvall, et al., 2019). Στις προαναφερθέντες βιομηχανίες παράγεται αέριο CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Ο συνθετικός ντοσονίτης, NaAl(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, προστίθεται προκειμένου να ροφήσει φυσικά το CO<sub>2</sub> και τελικά να παραμείνει μόνο το αέριο H<sub>2</sub> για παραγωγή ενέργειας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6.



Εικόνα 6: Διάγραμμα ροής για την μέθοδο “sorbent enhanced water-gas shift (SEWGS)” (Lundvall, et al., 2019)

Ο ντοσονίτης έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή καταλυτών εποξειδωσης (epoxidation catalysts) με πολύ ενθαρρυντικά αποτελέσματα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, τόσο για ντοσονίτες αμωνίου - γαλλίου (NH<sub>4</sub>-Ga-dawsonite), όσο και αλουμινίου (NH<sub>4</sub>-Al-dawsonite) (Stoica, Santiago, Jacobs, Perez-Ramirez, & Pescarmona, 2009).

Μια επιπρόσθετη εφαρμογή αποτελεί η αξιοποίηση μεσοπορώδους ντοσονίτη ο οποίος σχηματίστηκε μέσω μεταλλο-οργανικών πλαισίων (metal-organic frameworks (MOFs)) για τον καθαρισμό υγρών αποβλήτων και την απομάκρυνση του Cu(II) (Li, Zheng, Guo, & Dai, 2020).

Οι Hollingbery και Hull σε άρθρο τους υποστηρίζουν ότι η θερμική διάσπαση του  $\text{Al}(\text{OH})_3$  και του  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , σε θερμοκρασιακό εύρος, κοντινό με αυτό των κοινών πολυμερών, τα καθιστούν ως επιτυχημένα επιβραδυντικά πυρκαγιάς (Hollingbery & Hull, 2010), (Musselman & Greene, 1989). Μπορεί αυτά τα δύο να είναι τα πιο γνωστά, όμως υπάρχουν πολλά ορυκτά που επίσης μπορούν να έχουν την ίδια χρήση, μέσα στα οποία είναι και ο ντοσονίτης. Καθένα από τα ορυκτά αυτά διασπάται, απελευθερώνοντας  $\text{H}_2\text{O}$  ή  $\text{CO}_2$  ή και τα δύο και ταυτόχρονα απελευθερώνονται και υδροξείδια των αντίστοιχων μετάλλων, τα οποία δρουν ως επιβραδυντές πυρκαγιάς, απελευθερώνοντας υδρατμούς μέσα από την ενδόθερμη διάσπασή τους, αφήνοντας ένα θερμικά σταθερό υπόλειμμα.

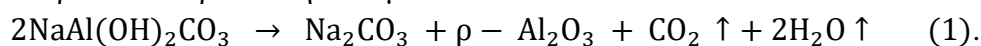
Συγκεκριμένα το υδροξείδιο του αργιλίου που αποτελεί προϊόν αποσύνθεσης του ντοσονίτη, αποτελεί το καλύτερο επιβραδυντικό πυρκαγιάς παγκοσμίως. Γι' αυτό τον λόγο ο ντοσονίτης ενσωματώνεται ως πρόσθετο υλικό, στα κύρια θερμοπλαστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλωδίων ως μονωτικά υλικά, τα οποία όμως είναι και εύφλεκτα υλικά (Li, Ye, Fan, Lin, & Ning, 2010).

### 1.2.2. Έρευνες για την ανάκτηση της αλουμίνας από τον ντοσονίτη

Η διεθνής βιβλιογραφία ως προς τον ντοσονίτη είναι σχετικά περιορισμένη. Διαθέσιμα άρθρα εστιάζουν είτε στην παραγωγή συνθετικού ντοσονίτη, είτε στον χαρακτηρισμό του, είτε στην ανάκτησή αλουμινίου από αυτόν. Οι περισσότερες έρευνες παρόλ' αυτά αφορούν στην ανάκτηση της αλούμινας από τον ντοσονίτη. Παρακάτω γίνεται επιγραμματική αναφορά στις σημαντικότερες εξ αυτών:

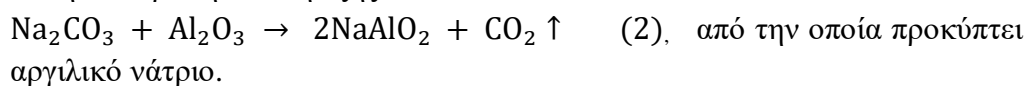
1) Μία βιβλιογραφική πηγή αναφέρει ότι μπορεί να γίνει όξινη ή αλκαλική εκχύλιση του ντοσονίτη με υδροχλωρικό οξύ (HCl) ή με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) αντίστοιχα και στη συνέχεια η μεταφορά του Al στο κυοφορούν διάλυμα, το οποίο έπειτα μπορεί να αναλυθεί με διάφορες τεχνικές (Nordstrand, 1969). Επόμενο βήμα θα αποτελούσε η θερμική διάσπαση στους 1149°C με αποτέλεσμα την παραγωγή της αλουμίνας. Η μέθοδος αυτή, ωστόσο, έχει μεγάλο κόστος όσον αφορά στις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται, ενώ ένα δεύτερο μειονέκτημα αποτελεί ο σχηματισμός ενός ζελατινώδους υδροξειδίου του αργιλίου, το οποίο είναι δύσκολο να διαχωριστεί και να πλυθεί.

2) Η ανάκτηση της αλουμίνας από τον ντοσονίτη υποστηρίζεται και σε μία ακόμη έρευνα (Keenan, Howatson, & Ward Smith, 1980). Τα αποτελέσματα των πειραματικών διεργασιών και των χημικών και φυσικοχημικών αναλύσεων που τα ακολούθησαν, έδειξαν ότι η θερμική διάσπαση του ντοσονίτη είναι μία διαδικασία που πραγματοποιείται σε δύο αντιδράσεις. Η πρώτη αντίδραση συμβαίνει στους 350°C και τα προϊόντα της είναι το ανθρακικό νάτριο και η αλουμίνα:



Το νερό και το CO<sub>2</sub> απομακρύνονται σε αυτή τη θερμοκρασία, ενώ για να απομακρυνθεί και το ανθρακικό νάτριο χρειάζεται έκπλυση με άφθονο νερό. Το προϊόν άρα από το στάδιο αυτό της θερμικής διάσπασης, μετά και από την έκπλυση είναι η ρ-αλουμίνα.

Το δεύτερο στάδιο της θερμικής διάσπασης πραγματοποιείται στους 650°C και η αντίδραση είναι η εξής:



Πολλές είναι οι έρευνες (Nordstrand, 1969), (Haas, Frank C.; Atwood, Mark T.;) που υποστηρίζουν παρόμοια διαδικασία για την αποσύνθεση του ντοσονίτη και την ανάκτηση αλουμίνας από αυτόν, με το κυρίως αμφιλεγόμενο θέμα για το οποίο αντιτίθενται, να είναι οι θερμοκρασίες διάσπασης του ντοσονίτη.



## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1.Εισαγωγή

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί η θερμική διάσπαση του ντοσονίτη προς αναζήτηση της μετατροπής του σε ένυδρη αλουμίνα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε η παραγωγή της απαιτούμενης ποσότητας συνθετικού ντοσονίτη, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί εν συνεχεία στην πειραματική διαδικασία. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της παραγόμενης ποσότητας με διαφορετικά όργανα, τα οποία αναφέρονται αναλυτικότερα παρακάτω. Επόμενο βήμα ήταν η ανάλυση TG για να γίνουν γνωστές οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιείται η θερμική διάσπαση του ντοσονίτη. Στις θερμοκρασίες αυτές λοιπόν έγιναν πυρώσεις, τις οποίες ακολούθησαν αναλύσεις IR και XRD για τον χαρακτηρισμό των προϊόντων που προέκυψαν.

### 2.2. Μεθοδολογία – Πειράματα

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφεί αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Η μεθοδολογία που θα περιγραφεί, χωρίζεται σε 4 βήματα:

1. τη παραγωγή του ντοσονίτη
2. τη θερμοβαρυτομετρική του ανάλυση
3. τις θερμικές διασπάσεις
4. την έκπλυση

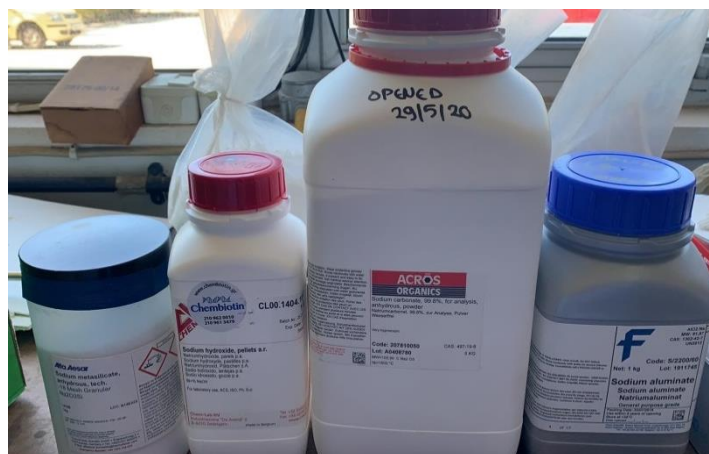
Σε όλα τα παραπάνω βήματα πραγματοποιήθηκαν και φυσικοχημικές αναλύσεις των προϊόντων, των οποίων τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν στην συνέχεια.

#### 2.2.1. Βήμα 1<sup>ο</sup>- Παραγωγή ντοσονίτη

Για να παραχθεί ο ντοσονίτης, δημιουργήθηκε ένα διάλυμα αποτελούμενο από τα αντιδραστήρια (Εικόνα 7) που απεικονίζονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) μαζί με τις αντίστοιχες ποσότητές τους.

**Πίνακας 1: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία**

Όνομα αντιδραστηρίου	Χημικός Τύπος	Ποσότητα g/L	Καθαρότητα
Μεταπυριτικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1,16	$\leq 100\%$
Υδροξείδιο του νατρίου	$\text{NaOH}$	18,78	99%
Ανθρακικό νάτριο	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	160,1	99,8%
Αργιλικό νάτριο	$\text{NaAlO}_2$	30,012	



**Εικόνα 7: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία**

Το διάλυμα που προκύπτει, ογκομετρείται στο 1L (Εικόνα 8) και διηθείται (Εικόνα 9), καθώς δεν είναι πλήρως διαυγές. Μετά τη διήθηση, δείγμα διαλύματος λαμβάνεται για ανάλυση με ατομική απορρόφηση προκειμένου να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις Al και Si. Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση του Al είναι 8,2g/L και η συγκέντρωση του Si είναι 0,017g/L. Έπειτα ογκομετρούνται 800ml (Εικόνα 10), τα οποία και χρησιμοποιούνται για το πείραμα καταβύθισης.



**Εικόνα 8: Ογκομετρική φιάλη 1 λίτρου**



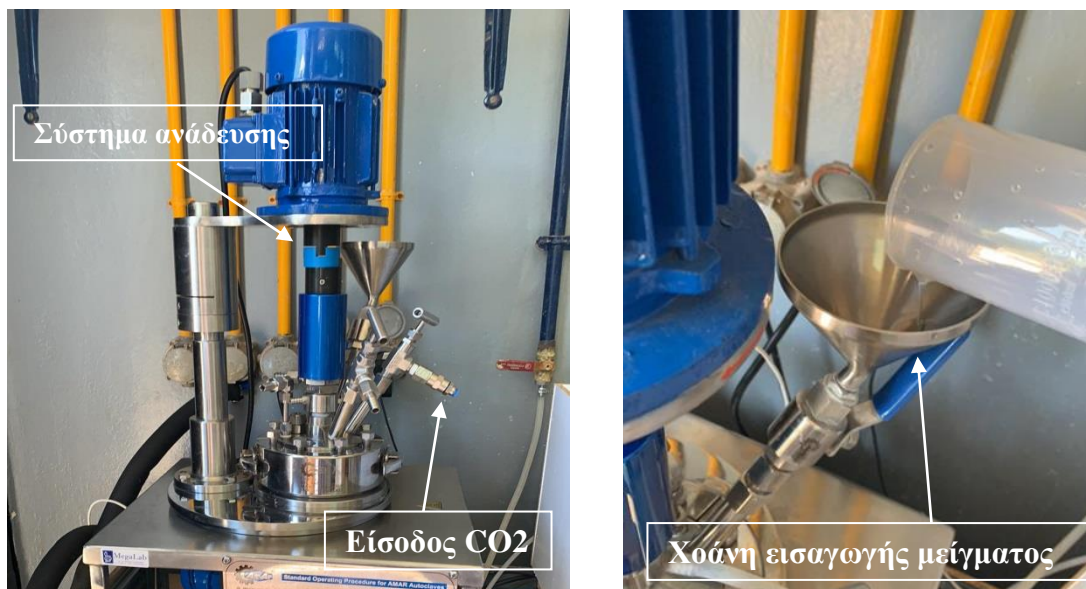
**Εικόνα 9: Διάταξη διήθησης**



**Εικόνα 10: Ογκομετρικός κύλινδρος 1000 ml**

Το διάλυμα είναι έτοιμο για να εισέλθει στον αντιδραστήρα καταβύθισης, ο οποίος είναι ένα προσαρμοσμένο σύστημα αυτόκλειστου από την εταιρεία AMAR (Εικόνα 11α). Ο αντιδραστήρας, όγκου 2 λίτρων, είναι κατασκευασμένος εξ ολοκλήρου από το υλικό Inconel 625 για αντοχή σε αλκαλικά διαλύματα και έχει μέγιστη λειτουργική χωρητικότητα 1,8L. Χρησιμοποιεί ηλεκτρική κεραμική ζώνη για θέρμανση και έναν

κινητήρα AC ¼ hr για ανάδευση που ελέγχεται από τον ελεγκτή. Ο αντιδραστήρας διαθέτει επίσης μια βαλβίδα στο κάτω μέρος για την απομάκρυνση του πολφού. Η κεφαλή του αντιδραστήρα έχει οπές για την είσοδο αερίου CO<sub>2</sub>, την έξοδο, τον αναδευτήρα και τη χοάνη για εισαγωγή στερεών ή υγρών δειγμάτων (Εικόνα 11β.) Καθαρό αέριο CO<sub>2</sub> χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα. Ο ρυθμός ροής αερίου ελέγχεται με ροόμετρο μάζας της εταιρείας Bronkhorst και είναι 200ml/min.



α.

β.

**Εικόνα 11: Αντιδραστήρας Καταβύθισης**

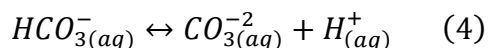
Συνολικά προστίθενται στον αντιδραστήρα, σε καθένα από τα πειράματα, 800 ml του διαλύματος που παρασκευάστηκε προηγουμένως. Όταν η θερμοκρασία του διαλύματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ισούται με 80°C, ξεκινά η προσθήκη του CO<sub>2</sub>. Η προσθήκη του αερίου σηματοδοτεί και την αρχή του πειράματος. Αφού προστεθεί και το αέριο, η διάρκεια παραμονής του υλικού μέσα στον αντιδραστήρα είναι 2 ώρες.

Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στα πειράματα καταβύθισης ντοσονίτη συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2):

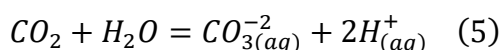
**Πίνακας 2: Συνθήκες πειραμάτων καταβύθισης καταβύθισης ντοσονίτη**

Μεταβλητή Πειράματος	Τιμή
Θερμοκρασία	80°C
Ανάδευση	200 rpm
Ροή αερίου CO <sub>2</sub>	200 ml/min
Εισερχόμενο δ/μα	800 ml
Ωρα παραμονής δ/τος στον αντιδραστήρα	2 h

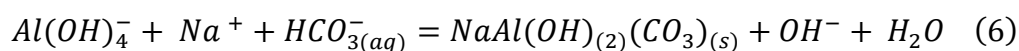
Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub>, μέσα στον αντιδραστήρα, πραγματοποιείται καταβύθιση του ντοσονίτη, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις.



Από τις παραπάνω αντιδράσεις (3) και (4) προκύπτει:



Δημιουργείται έτσι οξύ το οποίο μειώνει το pH και αυτό οδηγεί στην καταβύθιση του ντοσονίτη σύμφωνα με την αντίδραση (6):



**Εικόνα 12: Διήθηση για διαχωρισμό υγρού-στερεού**

Μετά το πέρας των δύο ωρών, ο πολφός διηθείται (Εικόνα 12) για να διαχωριστεί το διάλυμα που έχει απομείνει, από το στερεό που καταβυθίστηκε. Στη συνέχεια το στερεό ξηραίνεται στο πυραντήριο στους 100°C και έπειτα ζυγίζεται η ποσότητα που έχει παραχθεί, η οποία είναι περίπου 30g ανά πείραμα. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται σε όλα τα πειράματα, για να παραχθεί συνολική ποσότητα 300g ντοσονίτη, που θα χρησιμοποιηθεί στα επόμενα βήματα του πειραματικού μέρους.

### Ομογενοποίηση Ντοσονίτη

Είναι απαραίτητο να γίνει η ομογενοποίηση του υλικού και στη συνέχεια διαχωρισμός με την μέθοδο Jones (Εικόνα 13), έτσι ώστε να ληφθεί 20g δείγματος για τις χημικές αναλύσεις που πρέπει να γίνουν. Το δείγμα μπαίνει στο πυραντήριο, έπειτα στο ξηραντήριο και τέλος λειοτριβείται σε γουδί (Εικόνα 14).



**Εικόνα 13: Μέθοδος Jones**



Εικόνα 14: Γουδί λειοτριβήσης

### Χαρακτηρισμός ντοσονίτη

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται προκειμένου να γίνει ο χαρακτηρισμός του ντοσονίτη είναι όργανα διαφορετικών αναλύσεων, όπως ο φθορισμός ακτίνων X (XRF), η φασματοσκοπία υπερύθρων (IR), η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

### XRF

Το XRF (φθορισμός ακτίνων X) είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης των υλικών (ThermoFisher SCIENTIFIC).

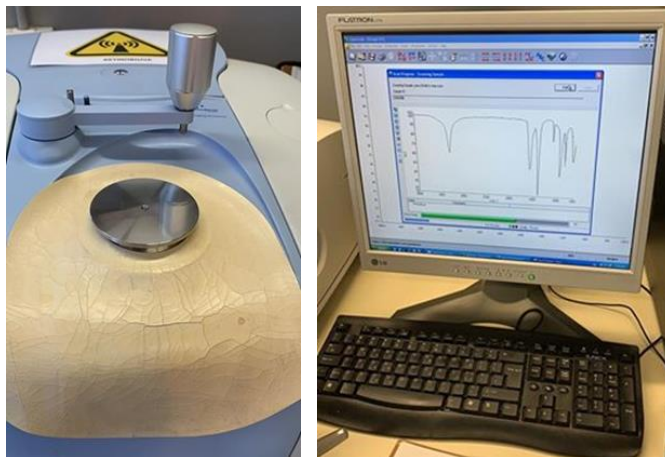
Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο XEPOS της εταιρείας Spectro (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: Μηχάνημα φθορισμού ακτίνων X – XRF

## ATR-IR

Με το όργανο ATR-IR γίνεται διερεύνηση της δομής μιας μοριακής ένωσης. Δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο (Λιοδάκης, 2001).



**Εικόνα 16: Φασματοφωτόμετρο ATR-IR**

Η φασματοσκοπία ATR-IR πραγματοποιείται με ένα φασματόμετρο PerkinElmer Spectrum 100 (Εικόνα 16), εξοπλισμένο με αξεσουάρ ολικής ανάκλασης με διαμάντι (ATR). Τα φάσματα αποκτούνται σε λειτουργία μετάδοσης, από  $4000\text{ cm}^{-1}$  έως  $650\text{ cm}^{-1}$  με ανάλυση  $4\text{ cm}^{-1}$  και 16 σαρώσεις ανά φάσμα.

## XRD

Το δείγμα αναλύεται με περίθλαση ακτίνων X (XRD) σε διαθλασίμετρο X'Pert Pro (PANalytical) με ακτινοβολία CuK $\alpha$ . Τα πρότυπα περίθλασης καταγράφονται μεταξύ  $10$  και  $70^\circ 2\theta$ , σε βήματα  $0,02^\circ$  και 2 δευτερόλεπτα ανά βήμα.

## SEM

Χρησιμοποιείται το σύστημα αναλυτικού ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης – SEM τύπου JEOL6380LV (Εικόνα 17) το οποίο περιλαμβάνει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) (Σχολή Μ.Μ.Μ.). Έχει δυνατότητα ονομαστικής μεγέθυνσης από 10 μέχρι 300.000 φορές και χρησιμεύει για τη μορφολογική παρατήρηση γεωλογικών, μεταλλουργικών, πολυμερών κλπ δειγμάτων.



**Εικόνα 17: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – Jeol6380LV**

### 2.2.2. Βήμα 2<sup>ο</sup> - Θερμοβαρτομετρική ανάλυση TG

Η θερμοβαρτομετρική ανάλυση στηρίζεται στην παρακολούθηση της μεταβολής της μάζας μιας ουσίας όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία της (Λιοδάκης , 2001), καταγράφεται, δηλαδή, η μάζα του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ( Καλοκαιρινός, 2003). Το όργανο που χρησιμοποιείται ονομάζεται θερμοζυγός (Εικόνα 18α, όλα τα μέρη του οργάνου και Εικόνα 18β το εσωτερικό του οργάνου που τοποθετείται ο δειγματοφορέας) και αποτελείται από το φούρνο πύρωσης, το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της λειτουργίας του φούρνου και το σύστημα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων ανάλυσης. Το όργανο αυτό πέρα από την καμπύλη TG, δίνει ακόμη και την πρώτη της παράγωγο που ονομάζεται καμπύλη διαφορικής ανάλυσης dTG και απεικονίζει το ρυθμό αύξησης ή μείωσης του βάρους του δείγματος υπό μορφή κορυφών (Λιοδάκης , 2001).

Το όργανο με το οποίο γίνεται η ανάλυση είναι της γαλλικής εταιρείας Setaram.



α.

β.

**Εικόνα 18: Σύστημα Θερμοσταθμικής ανάλυσης TG**

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται η ανάλυση είναι οι εξής:

- α) 20-100°C με βήμα 10°C/min και κρατώντας απόβαρο,
- β) 100-100°C με σταθερή θερμοκρασία για 1 ώρα, χωρίς απόβαρο,
- γ) 100-1000°C με βήμα 5°C/min και κρατώντας απόβαρο,
- δ) 1000-25°C με βήμα 25°C/min, χωρίς απόβαρο.

Η θερμοκρασία φτάνει μέχρι τους 1000°C/min και η ανάλυση διαρκεί περίπου 4 ώρες.

Στη πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιείται η θερμοβαρτομετρική ανάλυση TG προκειμένου να μελετηθούν με ακρίβεια οι μετασχηματισμοί που λαμβάνουν χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας, στο προς μελέτη υλικό. Η ανάλυση θα βοηθήσει στο σχεδιασμό των πειραμάτων στα επόμενα στάδια.

### 2.2.3. Βήμα 3<sup>ο</sup> – Θερμική διάσπαση

Αφού γίνεται η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG, η οποία δείχνει ότι η θερμοκρασία διάσπασης του ντοσονίτη είναι στους 342°C, το δείγμα εισέρχεται σε εργαστηριακό κλίβανο σε κοντινή θερμοκρασία, δηλαδή στους 360°C και σε διάφορους χρόνους για να ελεγχθεί και ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της διάσπασης. Μία δεύτερη διάσπαση πραγματοποιείται στους 661°C, σύμφωνα με την ανάλυση TG που απεικονίζεται παρακάτω (Εικόνα 22). Επομένως, για να επιβεβαιωθεί η θερμική αυτή διάσπαση κρίνεται απαραίτητο να γίνει ένα ακόμα πείραμα σε μία κοντινή, στους 700°C, θερμοκρασία.

Τα πειράματα και οι συνθήκες, στις οποίες αυτά έγιναν, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3).

**Πίνακας 3: Πειραματικές συνθήκες**

	Θερμοκρασία	Χρόνος
1 <sup>ο</sup> Πείραμα	360°C	15 λεπτά
2 <sup>ο</sup> Πείραμα	360°C	30 λεπτά
3 <sup>ο</sup> Πείραμα	360°C	45 λεπτά
4 <sup>ο</sup> Πείραμα	360°C	60 λεπτά
5 <sup>ο</sup> Πείραμα	360°C	120 λεπτά
6 <sup>ο</sup> Πείραμα	700°C	60 λεπτά

Οι αντιδράσεις που εκτιμάται ότι λαμβάνουν χώρα στις παραπάνω θερμοκρασιακές συνθήκες, σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία (Keenan, Howatson, & Ward Smith, 1980) είναι οι εξισώσεις (1), (2) (βλ. σελ. 16 ) που παρατίθενται ξανά παρακάτω προς διευκόλυνση:

$2\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \rho - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ , η οποία πραγματοποιείται στους 360°C.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \rho - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ , η οποία πραγματοποιείται στους 650°C.

Μετά το πέρας των πυρώσεων τα προϊόντα χρειάστηκαν λειοτρίβηση, ώστε να αποκτήσουν την κατάλληλη μορφή για τις αναλύσεις ATR-IR και XRD που ακολούθησαν.

### 2.2.4. Βήμα 4<sup>ο</sup> - Έκπλυση

Μετά από τη θερμική διάσπαση του ντοσονίτη στους 360°C και αφού το δείγμα κρυσταλλωθεί και ζυγιστεί, γίνεται έκπλυση με ζεστό απιονισμένο νερό  $\approx 1,9\text{L/g}$  δείγματος σε διάταξη διήθησης προκειμένου να διαλυθεί το ανθρακικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) στο νερό και να απομακρυνθεί, αφήνοντας σε στερεή φάση ενώσεις υδροξειδίου του αλουμινίου. Στη συνέχεια το στερεό τοποθετείται στο φούρνο στους 100°C για 24 ώρες, ζυγίζεται και λειοτριβείται για να γίνει σκόνη και να μπορούν να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες αναλύσεις (ATR-IR και XRD) για την ταυτοποίηση του τελικού προϊόντος.



### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1. Χαρακτηρισμός ντοσονίτη

##### α. XRF

Η χημική ανάλυση με XRF έγινε σε δύο δείγματα του υλικού. Τα προς μέτρηση δείγματα συμπίεστηκαν στη μορφή παστίλιας (pressed pellets) για να επιτευχθεί ομογενοποίηση τους.

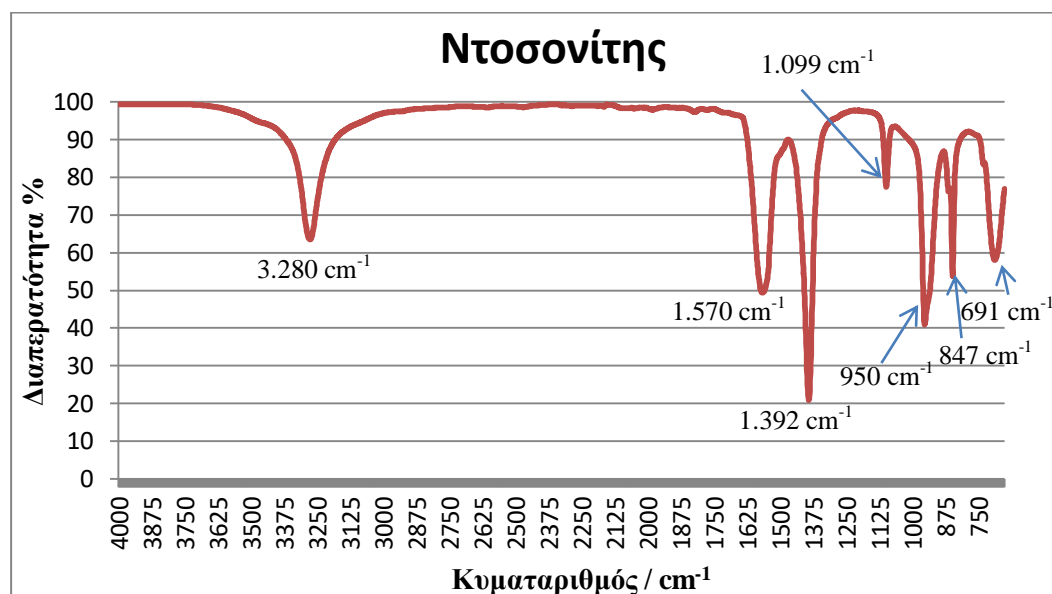
Τα μέταλλα ενδιαφέροντος για αυτή τη μέτρηση είναι το Al, το Si και το Na και οι συγκεντρώσεις που εκτιμήθηκαν με τη μέθοδο ανάλυσης με XRF παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4). Στην τελευταία γραμμή του ίδιου πίνακα παρουσιάζεται η συγκέντρωση Al και Na που αντιστοιχεί θεωρητικά στον καθαρό ντοσονίτη βάσει της στοιχειομετρίας του. Συγκρίνοντάς την με το μέσο όρο των τιμών των συγκεντρώσεων από τις δύο αναλύσεις, παρατηρείται ότι θα έπρεπε η συγκέντρωση του Al να είναι μεγαλύτερη. Όμως η διαφορά αυτή οφείλεται στο ποσοστό του πυριτίου, που φυσιολογικά δεν υπάρχει στον ντοσονίτη. Η συγκέντρωση του Na σχεδόν συμπίπτει με την αναμενόμενη.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων από ανάλυση XRF

Χημικό Στοιχείο	Συγκέντρωση στη 1 <sup>η</sup> παστίλια	Συγκέντρωση στη 2 <sup>η</sup> παστίλια	Μέσος Όρος	Σε σχέση με τη στοιχειομετρία του ντοσονίτη
Al	15,93 %	16,22 %	16,075 %	18,75%
Si	0,66 %	0,65 %	0,66 %	
Na	>15,09 %	>15,37 %	>15,23 %	15,27%

## β. ATR-IR

Οι κορυφές που απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 19), είναι χαρακτηριστικές του ντοσονίτη.



Εικόνα 19: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη

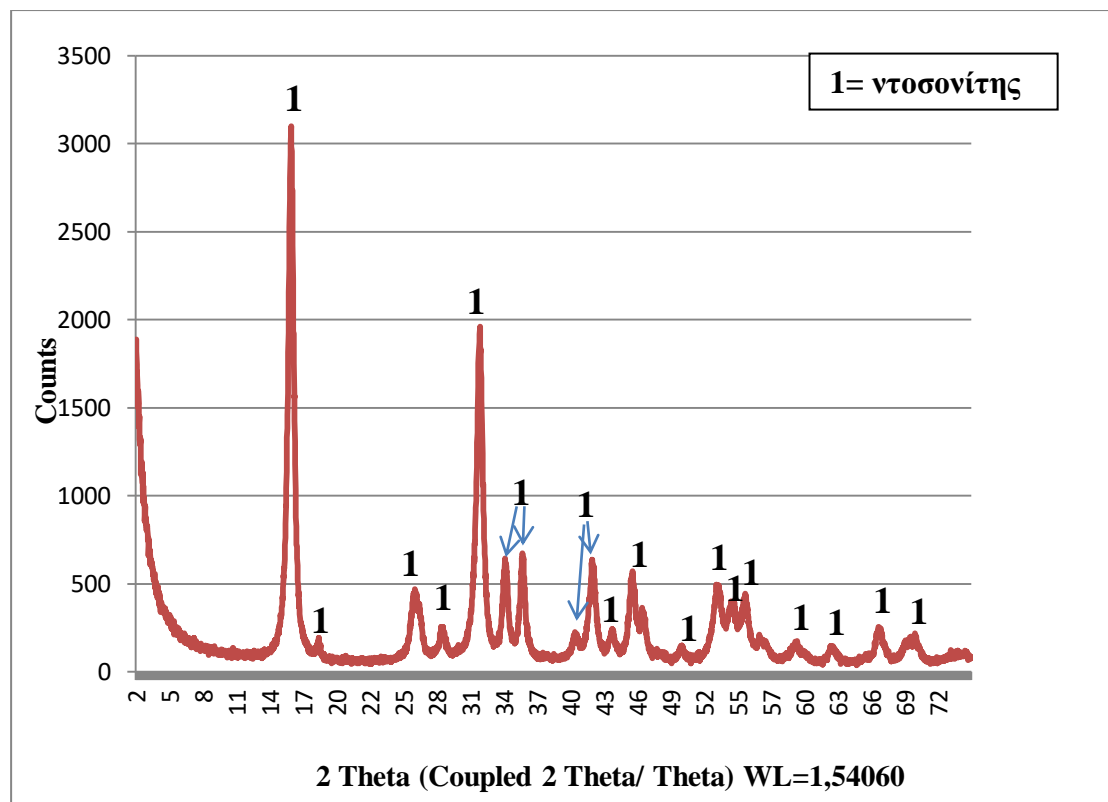
Πιο αναλυτικά περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5), σε ποιον κυματαριθμό αντιστοιχούν οι κορυφές αυτές, αλλά και ποιό δεσμό απεικονίζουν. Όλες οι κορυφές στην παραπάνω εικόνα αντιστοιχούν στον ντοσονίτη, όμως η κάθε μια σε διαφορετικό είδος δόνησης δεσμών. Στην κορυφή με κυματαριθμό 3280 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις τάσης του δεσμού O-H. Οι κορυφές με κυματαριθμούς 1570 cm<sup>-1</sup>, 1392 cm<sup>-1</sup>, 1099 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-O του CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Στις κορυφές με κυματαριθμούς 950 cm<sup>-1</sup> και 935 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις κάμψης του δεσμού Al-OH. Οι κορυφές 862 cm<sup>-1</sup>, 847 cm<sup>-1</sup> και 732 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης του δεσμού C-O του CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ενώ τέλος στην κορυφή με κυματαριθμό 691 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις τάσης του δεσμού Al-O.

**Πίνακας 5: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα του ντοσονίτη**

<b>Κυματαριθμός</b>	<b>Δεσμός</b>	<b>Φάση</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
3280	O-H (δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
1570	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
1392	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
1099	C-O (συμμετρική δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
950	Al-OH (δόνηση κάμψης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
935	Al-OH (δόνηση κάμψης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
862	C-O (δόνηση κάμψης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
847	C-O (δόνηση κάμψης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
732	C-O (δόνηση κάμψης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
691	Al-O (δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly , 1967), (Serna , Garcia-Ramos, & Pena, 1985)

### γ. XRD

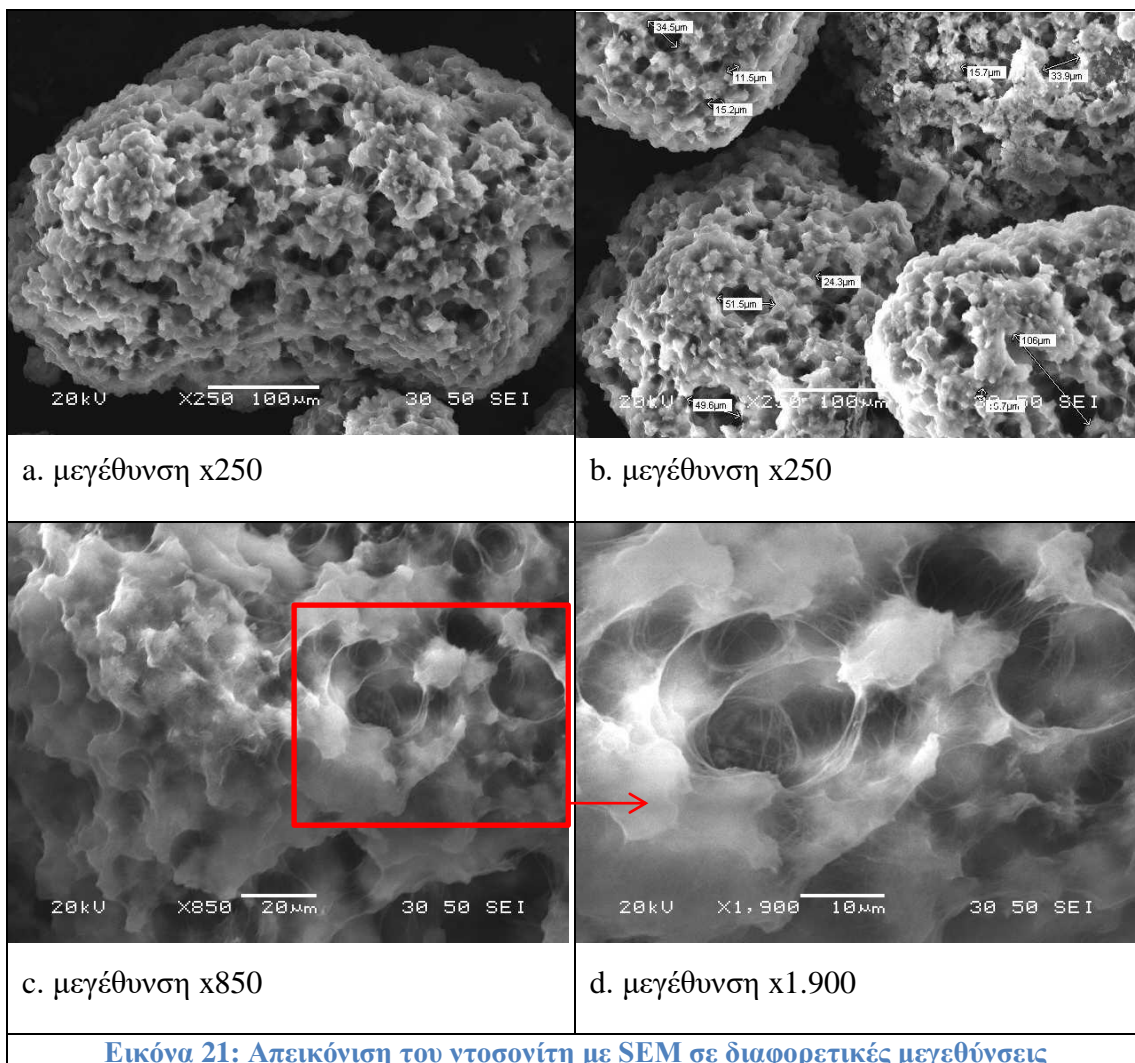
Το διάγραμμα που προέκυψε από την ανάλυση XRD του παραγόμενου ντοσονίτη απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 20). Όλες οι κορυφές του διαγράμματος αντιστοιχούν στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της ορυκτολογικής φάσης του ντοσονίτη. Συνεπώς, και η ανάλυση με XRD επιβεβαιώνει ότι επιτύχαμε την παραγωγή ντοσονίτη.



Εικόνα 20: Διάγραμμα ακτίνων X κόνεως (XRD) του ντοσονίτη

#### δ. SEM

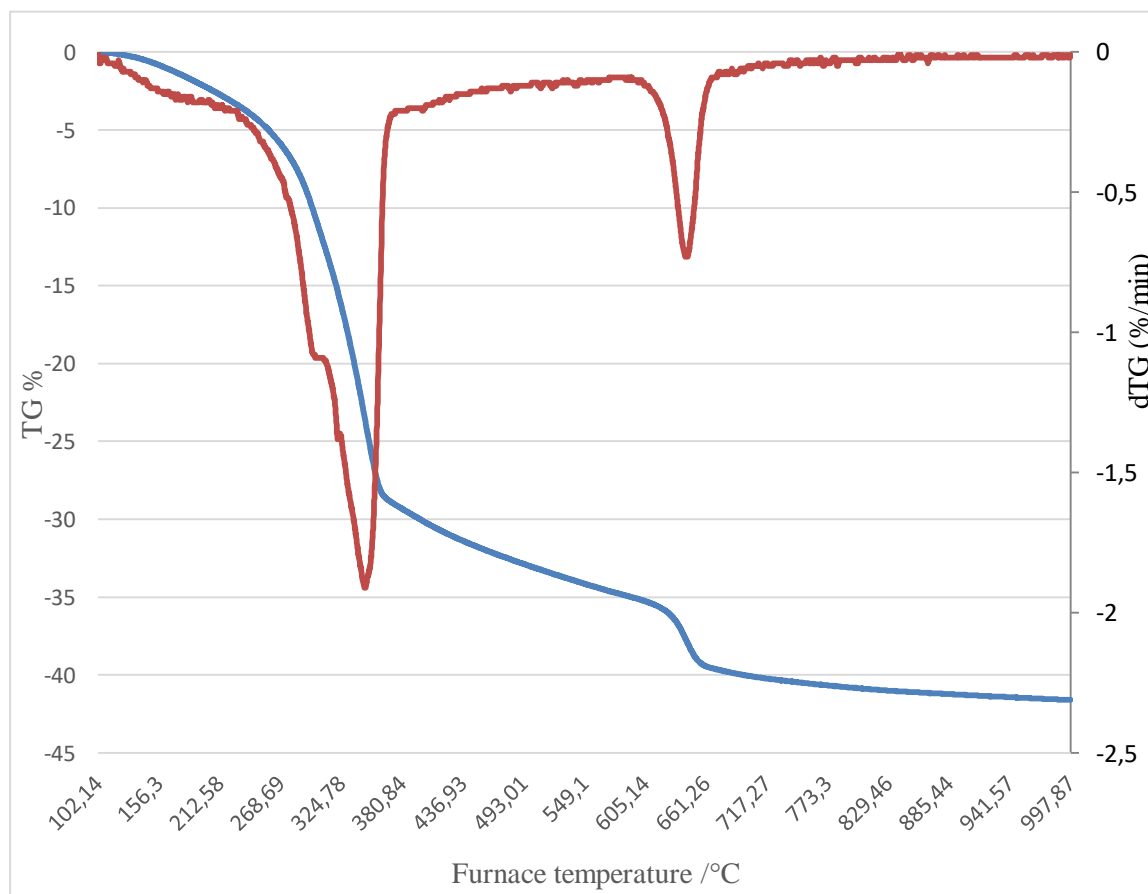
Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 21) απεικονίζεται ο παραγόμενος ντοσονίτης με ανάλυση SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Στην πρώτη φωτογραφία παρατηρείται η δομή ενός κόκκου ντοσονίτη με έντονο χαρακτηριστικό πορώδες και μεγέθυνση x250. Η δεύτερη φωτογραφία είναι ίδια με τη πρώτη, με επιπλέον καταγραφή των μεγεθών των πόρων. Οι πόροι κυμαίνονται σε μέγεθος από 11,5µm έως 106µm. Η τρίτη φωτογραφία είναι ακόμη πιο μεγεθυμένη x850, ενώ στην τέταρτη απεικονίζονται μερικοί πόροι της τρίτης φωτογραφίας (κόκκινο πλαίσιο), με μεγέθυνση x1.900.

### 3.2. Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TG

Στην συγκεκριμένη ανάλυση το δείγμα παρουσιάζει, κατά την θέρμανση, μεταβολή βάρους που οφείλεται στην θερμική διάσπαση. Επομένως από την ανάλυση αυτή προσδιορίζεται η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η θερμική διάσπαση του δείγματος. Στην Εικόνα 22 απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος (καμπύλη TG) και ο ρυθμός μεταβολής της μάζας του δείγματος (καμπύλη DTG) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 22: Καμπύλη θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, υπάρχουν δύο περιοχές θερμικής διάσπασης. Η πρώτη θερμική διάσπαση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 226 έως 382°C με απώλεια μάζας 28% και δίνει ένα ενδόθερμο «peak» στη θερμοκρασία 342°C. Η δεύτερη θερμική διάσπαση γίνεται σε θερμοκρασίες από 682 έως 700°C με απώλεια μάζας 39% και δίνει ένα ενδόθερμο «peak» στη θερμοκρασία 661°C. Παρακάτω (Πίνακας 6) αναφέρονται οι πραγματικές απώλειες βάρους που προέκυψαν μετά τα πειράματα, σε σύγκριση με τις τιμές που προέκυψαν από το TG. Διαπιστώνεται ότι οι διαφορές στα ποσοστά αυτά, είναι πολύ μικρές και πιθανόν οφείλονται στην ύπαρξη πυριτίου στον αρχικό ντοσονίτη και στο αρχικό ποσοστό βάρους που χάνεται στο TG έως τους 100°C.

Πίνακας 6: Σύγκριση ποσοστών απώλειας μάζας

Θερμοκρασία – χρόνος	360°C - 120 min	700°C - 60 min
Απώλεια μάζας (πειραματική)	31,92%	41,06%
Απώλεια μάζας (από TG)	28%	39%

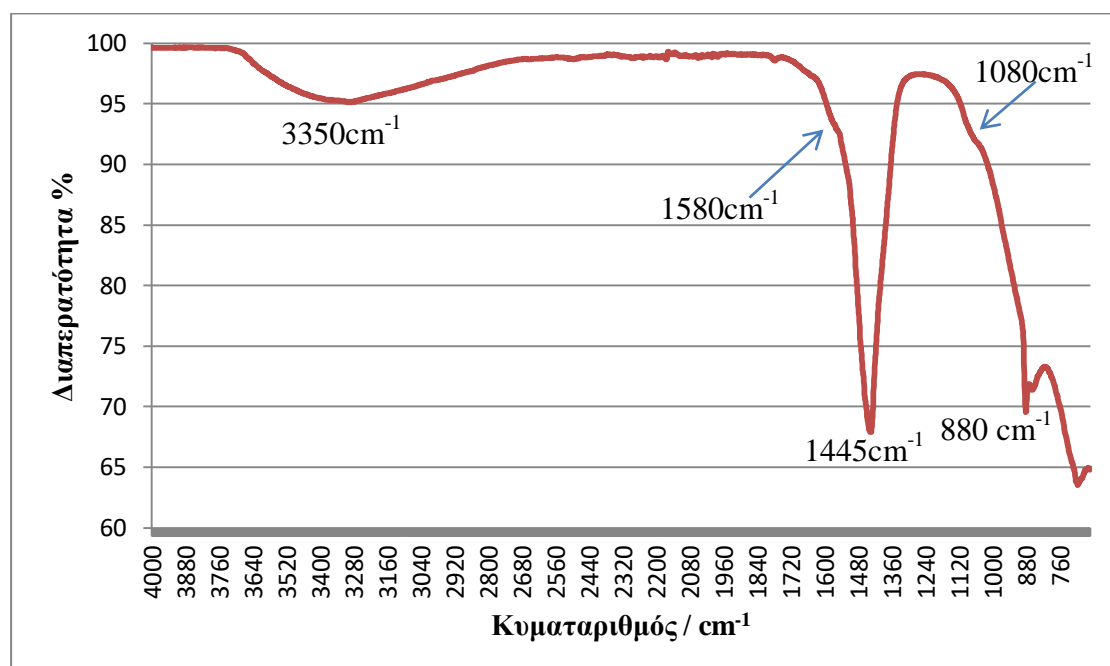
### 3.3. Θερμική διάσπαση

Μετά την θερμοβαρτομετρική ανάλυση, από την οποία βρέθηκαν οι θερμοκρασίες θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη, πραγματοποιήθηκαν σε αυτές πυρώσεις, των οποίων τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με ATR-IR και XRD.

#### Χαρακτηρισμός προϊόντων μετά από πύρωση στους 360°C

##### α. ATR-IR

Παρακάτω (Εικόνα 23) απεικονίζεται το διάγραμμα του φάσματος στο μέσο υπέρυθρο που προέκυψε μετά από τη πύρωση του δείγματος στους 360°C.



Εικόνα 23: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 120 λεπτά στους 360°C.

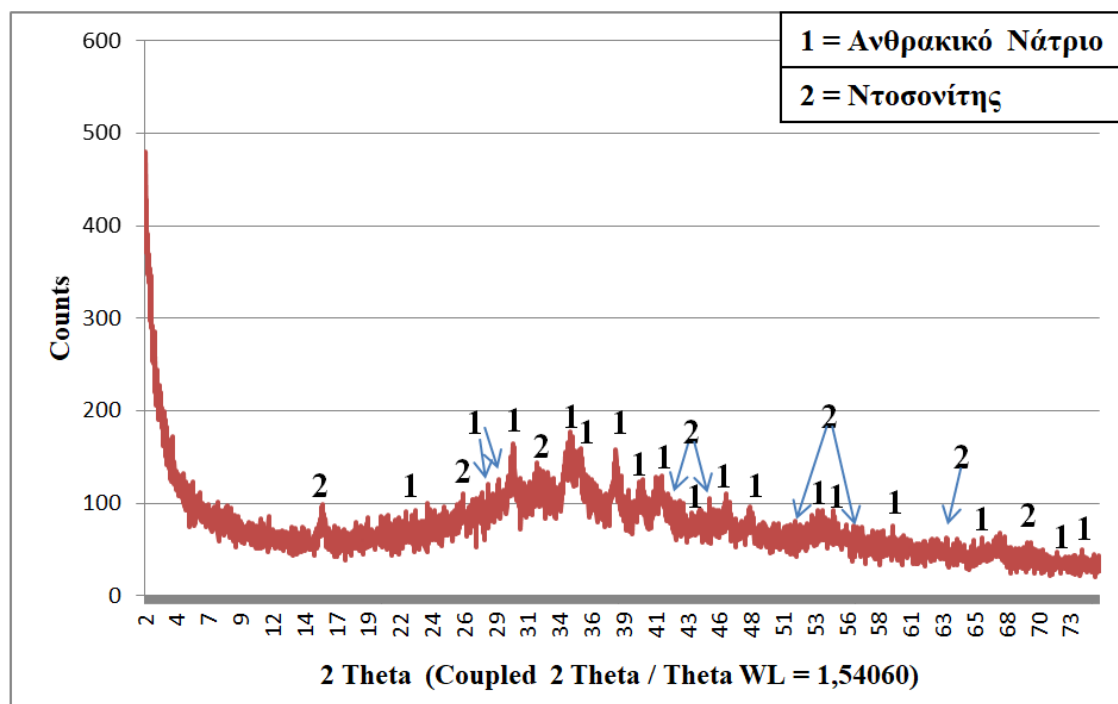
Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7) παρουσιάζονται οι φάσεις και οι δεσμοί που αντιστοιχούν σε κάθε κυματαριθμό. Στη κορυφή 3350 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις τάσης του δεσμού O-H στη φάση του προσροφούμενου νερού, η οποία είναι ενδεικτική άμορφων φάσεων. Οι κορυφές 1445 και 880 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε μη συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-O στο ανθρακικό νάτριο. Οι κορυφές 1580 και 1080 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν σε μη συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-O του CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> στη φάση του ντοσονίτη.

**Πίνακας 7: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους 360°C**

Κυματαριθμός	Δεσμός	Φάση	Βιβλιογραφία
3350	O-H (δόνηση τάσης)	Προσροφούμενο ύδωρ	(SCHOLTZ, FELDKAMP, WHITE, & HEM, 1983), (Nail, White, & Hem, 1975)
1580	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly, 1967), (Serna, Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
1445	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ανθρακικό Νάτριο	(Huang & Kerr, 1960), (Joshi, Kalyanasundaram, & Balasubramanian)
1080	C-O (συμμετρική δόνηση τάσης)	Ντοσονίτης	(Frueh, & Golightly, 1967), (Serna, Garcia-Ramos, & Pena, 1985)
880	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ανθρακικό Νάτριο	(Huang & Kerr, 1960), (Joshi, Kalyanasundaram, & Balasubramanian)

## β. XRD

Το διαγράμματα XRD απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 24). Η επεξεργασία του διαγράμματος προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του λογισμικού DIFFRAC EVA version 5,1, κάνοντας χρήση της βάσης δεδομένων COD.



**Εικόνα 24: Διάγραμμα ακτίνων X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 360°C, για 120 λεπτά**

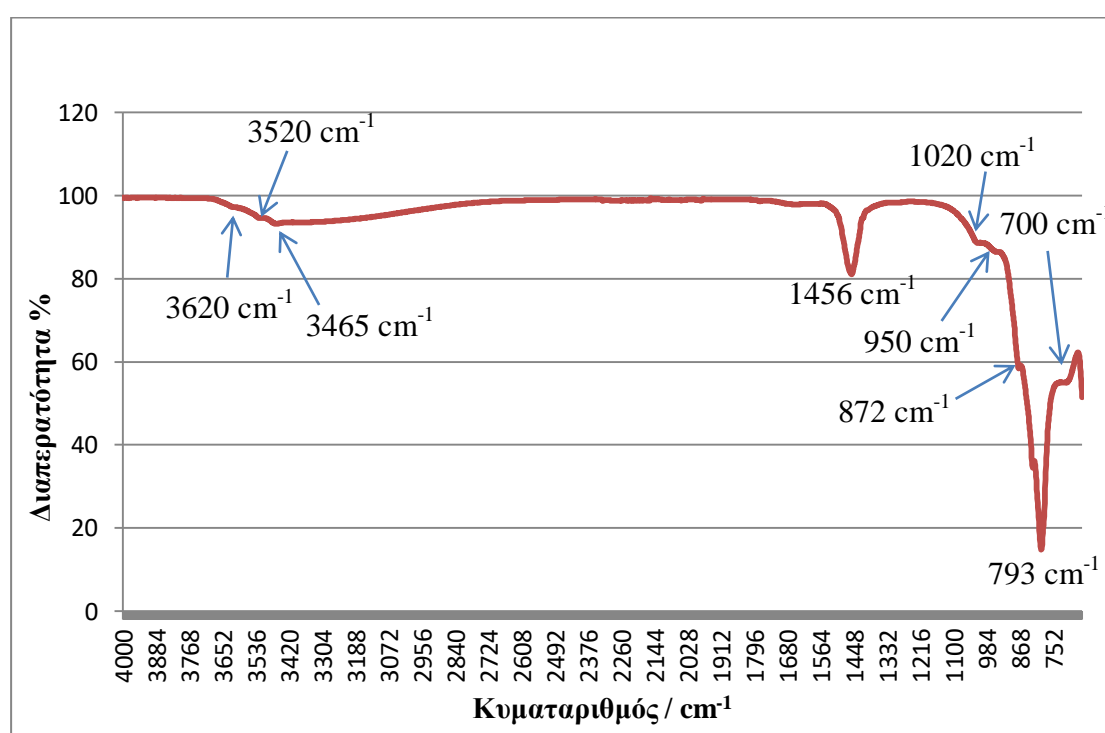


Παρατηρείται η ύπαρξη ντοσονίτη και ανθρακικού νατρίου. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι 2 ώρες πύρωσης στους 360°C ενδεχομένως δεν ήταν αρκετές για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση. Μπορούμε ωστόσο να υποθέσουμε, γνωρίζοντας την ύπαρξη ελεύθερων ανθρακικών, κάποια άμορφη φάση αλουμινίου, που όμως δεν είναι εμφανής στα παραπάνω διαγράμματα, η οποία έχει σχηματιστεί από τη μερική διάσπαση του ντοσονίτη.

### Χαρακτηρισμός προϊόντων μετά από πύρωση στους 700°C

#### α. ATR-IR

Το ακόλουθο διάγραμμα (Εικόνα 25) απεικονίζει το φάσμα μέσου υπερύθρου, μετά από τη πύρωση του δείγματος στους 700°C.



Εικόνα 25: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 60 λεπτά στους 700°C.

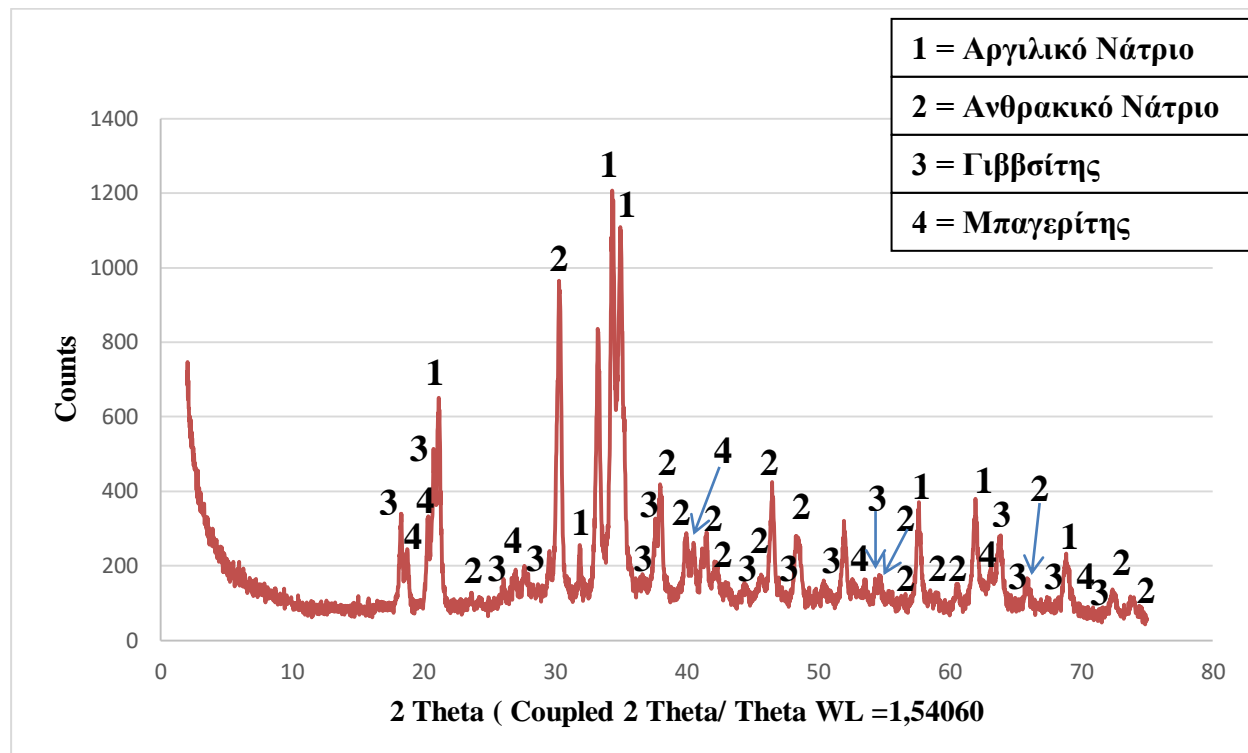
Στην συνέχεια ο Πίνακας 8 αποτυπώνει τις φάσεις που ανήκουν σε κάθε κυματαριθμό καθώς και τους δεσμούς που υπάρχουν. Στις κορυφές 3620 cm<sup>-1</sup>, 3520 cm<sup>-1</sup>, και 3465 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις τάσης του δεσμού O-H και αντιστοιχούν οι δύο πρώτες στη φάση του γιββσίτη και η τελευταία στον μπαγερίτη. Η κορυφή 1456 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης του δεσμού C-O στο ανθρακικό νάτριο. Στις κορυφές 1020 cm<sup>-1</sup>, 950 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν δονήσεις κάμψης του δεσμού O-H στον μπαγερίτη και τον γιββσίτη. Στη κορυφή 872 cm<sup>-1</sup> αντιστοιχούν μη συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-O στη φάση του ανθρακικού νατρίου. Στις κορυφές 793 cm<sup>-1</sup> και 700 cm<sup>-1</sup> απεικονίζεται το αργιλικό νάτριο, στο οποίο αντιστοιχούν δονήσεις τάσης Al<sup>iv</sup> και μη συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού Al(OH)<sub>4</sub>, αντίστοιχα.

**Πίνακας 8: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους 700°C**

<b>Κυματαριθμός</b>	<b>Δεσμός</b>	<b>Φάση</b>	<b>Βιβλιογραφία</b>
3620	O-H (δόνηση τάσης)	Γιββσίτης	(Nail, White, & Hem, 1975)
3520	O-H (δόνηση τάσης)	Γιββσίτης	(Nail, White, & Hem, 1975)
3465	O-H (δόνηση τάσης)	Μπαγερίτης	(Balan, Blanchard, Hochepped, & Lazzeri, 2008), (ELDERFIELD & HEM)
1456	C-O (δόνηση τάσης)	Ανθρακικό Νάτριο	(Huang & Kerr, 1960), (Joshi, Kalyanasundaram, & Balasubramanian)
1020	O-H (δόνηση κάμψης)	Μπαγερίτης + Γιββσίτης	(Balan, Blanchard, Hochepped, & Lazzeri, 2008), (ELDERFIELD & HEM), (Nail, White, & Hem, 1975)
950	O-H (δόνηση κάμψης)	Μπαγερίτης + Γιββσίτης	(Balan, Blanchard, Hochepped, & Lazzeri, 2008), (ELDERFIELD & HEM), (Nail, White, & Hem, 1975)
872	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Ανθρακικό Νάτριο	(Huang & Kerr, 1960), (Joshi, Kalyanasundaram, & Balasubramanian)
793	Al <sup>iv</sup> (δόνηση τάσης)	Αργιλικό νάτριο	(Keenan, Howatson, & Ward Smith, 1980), (Cherikkallinmel, et al., 2015)
700	Al(OH) <sub>4</sub> (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Αργιλικό νάτριο	(Keenan, Howatson, & Ward Smith, 1980), (Cherikkallinmel, et al., 2015)

## β. XRD

Το διαγράμματα XRD απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 26).



**Εικόνα 26:** Διάγραμμα ακτίνων X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 700°C για 60 λεπτά

Από τα παραπάνω διαγράμματα, ενώ θεωρητικά περιμέναμε να υπάρχει μόνο αργιλικό νάτριο, τελικά παρατηρούνται και οι ορυκτολογικές φάσεις του ανθρακικού νατρίου, του γιββσίτη και του μπαγερίτη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δεύτερο στάδιο της θερμικής διάσπασης του ντοσονίτη που πραγματοποιήθηκε σε 1 ώρα στους 700°C, δεν πραγματοποιήθηκε εξ ολοκλήρου. Έτσι, παρέμεινε κάποιο ανθρακικό νάτριο, ενώ το υπόλοιπο που διασπάστηκε οδήγησε στον σχηματισμό του αργιλικού νατρίου και η άμορφη φάση του αλουμινίου που είχε σχηματιστεί στους 360° C, κρυσταλλώθηκε και μετατράπηκε σε γιββσίτη και μπαγερίτη.

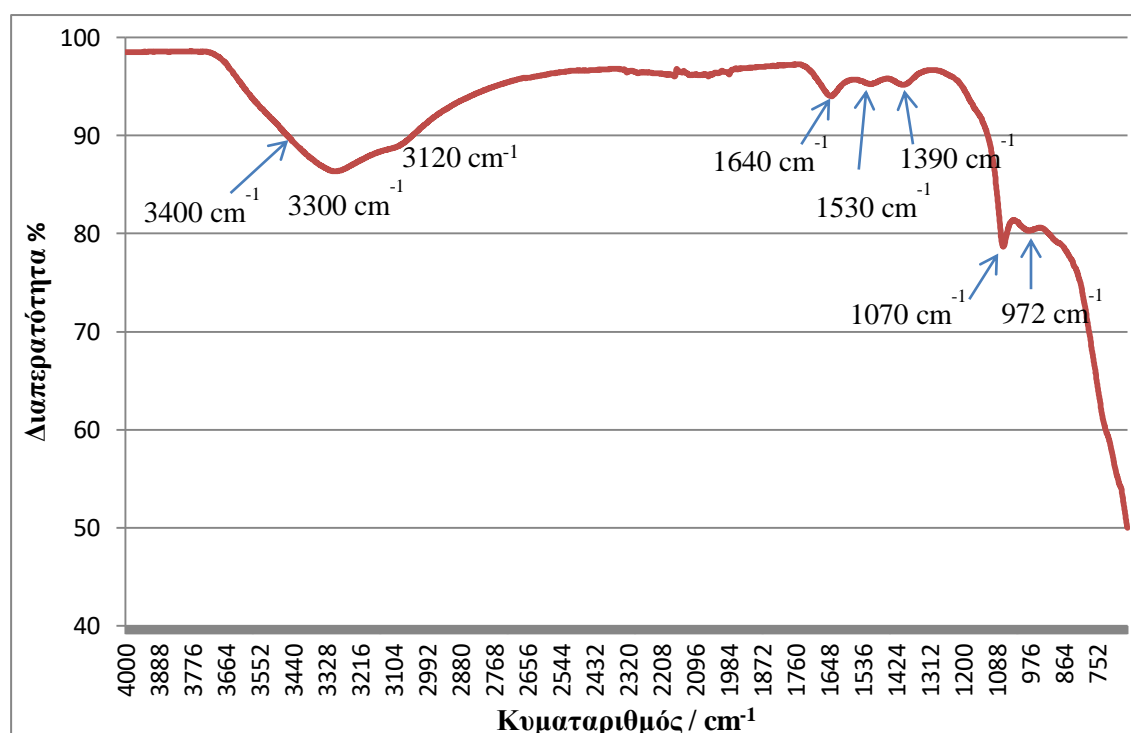
### 3.4. Έκπλυση

Μετά τη θερμική διάσπαση στους 360°C, στα προϊόντα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έκπλυση με άφθονο νερό, προκειμένου να διασπαστεί το ανθρακικό νάτριο. Στα τελικά προϊόντα μετά την έκπλυση έγιναν αναλύσεις, των οποίων τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω.

#### Χαρακτηρισμός προϊόντων μετά από την έκπλυση

##### α. ATR-IR

Το φάσμα στο μέσο υπέρυθρο του υλικού μετά από την έκπλυση με νερό, παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 27).



**Εικόνα 27: ATR-IR φάσμα του ντοσονίτη μετά από 120 λεπτά στους 360°C και από έκπλυση.**

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 9) φαίνονται οι κυματαριθμοί στους οποίους αντιστοιχούν οι κορυφές καθώς και ποιους δεσμούς απεικονίζουν. Στην κορυφή 3400  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης του δεσμου O-H σε δύο φάσεις, του άμορφου υδροξειδίου του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα και του προσροφούμενου νερού. Οι κορυφές 3300  $\text{cm}^{-1}$  και 3120  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε δονήσεις τάσης, μη συμμετρική και συμμετρική αντίστοιχα, του δεσμου O-H στην φάση του βαμίτη. Στην κορυφή 1640  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν δονήσεις κάμψης του δεσμού H-O-H στο προσροφούμενο νερό. Οι κορυφές 1530  $\text{cm}^{-1}$  και 1390  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε μη συμμετρικές δονήσεις τάσης του δεσμού C-O του  $\text{CO}_3^{2-}$  στο

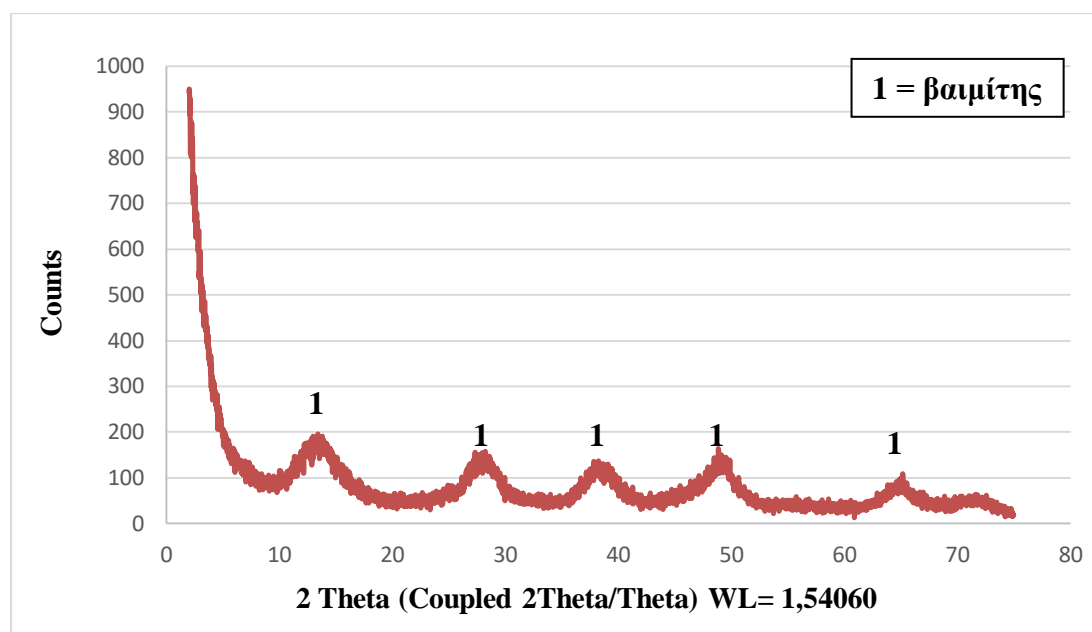
άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα. Η κορυφή  $1070\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του δεσμού O-H στον βαιμίτη, ενώ η κορυφή  $972\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του δεσμού O-H στον μπαγερίτη.

**Πίνακας 9: Ταυτοποίηση δονήσεων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα των διάφορων προϊόντων, μετά από πύρωση στους  $360^{\circ}\text{C}$  και έκπλυση με νερό**

Κυματαριθμός	Δεσμός	Φάση	Βιβλιογραφία
3400	O-H (δόνηση τάσης)	Άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα + Προσροφούμενο ύδωρ	(SCHOLTZ, FELDKAMP, WHITE, & HEM, 1983), (Nail, White, & Hem, 1975)
3300	O-H (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Βαιμίτης	(KISS, KERESZTURY, & FARKAS, 1980), (Russell, Farmer, & Lewis, 1978)
3120	O-H (συμμετρική δόνηση τάσης)	Βαιμίτης	(KISS, KERESZTURY, & FARKAS, 1980), (Russell, Farmer, & Lewis, 1978)
1640	H-O-H (δόνηση κάμψης)	Προσροφούμενο ύδωρ	(SCHOLTZ, FELDKAMP, WHITE, & HEM, 1983)
1530	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα	(SCHOLTZ, FELDKAMP, WHITE, & HEM, 1983), (Nail, White, & Hem, 1975)
1390	C-O (μη συμμετρική δόνηση τάσης)	Άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα	(SCHOLTZ, FELDKAMP, WHITE, & HEM, 1983), (Nail, White, & Hem, 1975)
1070	O-H (δόνηση κάμψης)	Βαιμίτης	(KISS, KERESZTURY, & FARKAS, 1980), (Russell, Farmer, & Lewis, 1978)
972	O-H (δόνηση κάμψης)	Μπαγερίτης	(Balan, Blanchard, Hochepped, & Lazzeri, 2008), (ELDERFIELD & HEM)

## β. XRD

Ακολουθεί η ανάλυση XRD προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι διάφορες ορυκτολογικές φάσεις των προϊόντων που προέκυψαν. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 28), όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στα διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα του βαιμίτη.



**Εικόνα 28: Διάγραμμα ακτίνων X κόνεως (XRD) των προϊόντων μετά από πύρωση στους 360°C και έκπλυση με νερό**

Το άμορφο υδροξείδιο του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα δε μπορεί να ταυτοποιηθεί στο διάγραμμα XRD, λόγω της άμορφης φύσης του. Ο μπαγερίτης είναι σε μικρή περιεκτικότητα και γι' αυτό δεν μπορούμε να τα παρατηρήσουμε στο παραπάνω διάγραμμα. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι το XRD δεν έχει τόσο μεγάλη διακριτική ικανότητα, όσο το ATR-IR. Ο ντοσονίτης, το ανθρακικό νάτριο και το gel που είχαν προκύψει μετά τη πύρωση στους 360°C, τώρα, μετατράπηκαν κυρίως σε βαιμίτη αλλά και σε ίχνη άμορφου υδροξειδίου του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα και μπαγιερίτη. Το γεγονός πως ο ντοσονίτης, που είχε παραμείνει από την ατελή θερμική διάσπαση, μπόρεσε να μετατραπεί σε υδροξείδια του αλουμινίου κατά την έκπλυση, απαιτεί περαιτέρω μελέτη και τεκμηρίωση.

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- 1) Αναφορικά με την παραγωγή του ντοσονίτη, παρατηρούμε ότι δημιουργώντας ένα διάλυμα με μεγάλη ποσότητα ανθρακικού νατρίου (160g/L), υδροξειδίου του νατρίου και αργιλικού νατρίου και κάνοντας εξουδετέρωση με αέριο διοξείδιο του άνθρακα, καταβυθίζεται ο ντοσονίτης.
- 2) Το TG μας υπέδειξε δύο περιοχές θερμικής διάσπασης, η πρώτη πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 226 έως 382°C και έχει ποσοστό απώλειας μάζας 28%, ενώ η δεύτερη πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 682 έως 700°C και έχει ποσοστό απώλειας μάζας 39%.
- 3) Όσον αφορά στα προϊόντα που προκύπτουν από τη θερμική διάσπαση του ντοσονίτη:  
στους 360°C, η αντίδραση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι:  
$$2\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \rho - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow,$$
 και τα προϊόντα είναι το ανθρακικό νάτριο και η ρ-αλουμίνα. Πειραματικά, τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης, που συνέβη στους 360°C για 2 ώρες, ήταν το ανθρακικό νάτριο και κάποια άμορφη φάση αλουμινίου που δεν ήταν ορατή στα διαγράμματα ATR-IR και XRD. Επίσης, είχε παραμείνει και κάποια ποσότητα ντοσονίτη που δεν διασπάστηκε πλήρως. Αυτό πιθανώς δείχνει ότι οι 2 ώρες δεν ήταν αρκετές προκειμένου να ολοκληρωθεί η θερμική διάσπαση.  
Στους 650°C η αντίδραση, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι:  
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \rho - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaAlO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow,$$
 και προϊόν είναι το αργιλικό νάτριο. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στους 700°C για 1 ώρα, το στερεό προϊόν αποτελούταν από ανθρακικό νάτριο, μπαγερίτη, γιββσίτη και αργιλικό νάτριο. Αυτό πιθανώς συνέβη διότι δεν ήταν αρκετή η 1 ώρα για να πραγματοποιηθεί εξ ολοκλήρου η θερμική διάσπαση του ντοσονίτη. Επομένως, η διάσπαση του ανθρακικού νατρίου επίσης δεν πραγματοποιήθηκε πλήρως. Το μερικώς διασπώμενο ανθρακικό νάτριο, οδήγησε στον σχηματισμό του αργιλικού νατρίου, ενώ η άμορφη φάση του αλουμινίου που είχε σχηματιστεί στους 360°C, κρυσταλλώθηκε και μετατράπηκε σε γιββσίτη και μπαγερίτη.
- 4) Σχετικά με τα προϊόντα που προέκυψαν μετά την έκλυση των προϊόντων της θερμικής διάσπασης στους 360°C, ο ντοσονίτης, το ανθρακικό νάτριο και το gel που είχαν προκύψει μετά τη πύρωση στους 360°C, μετατράπηκαν κυρίως σε ένυδρη αλουμίνα στη μορφή του βαιμίτη, αλλά και σε ίχνη άμορφου υδροξειδίου του αλουμινίου με προσροφημένα ανθρακικά ανιόντα και μπαγερίτη. Το γεγονός πως ο ντοσονίτης, που είχε παραμείνει από την ατελή θερμική διάσπαση, μπόρεσε να μετατραπεί σε υδροξείδια του αλουμινίου κατά την έκλυση απαιτεί περαιτέρω μελέτη και τεκμηρίωση.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ming, X.-R., Liu, L., Yu, L., Bai, H.-G., Yu, Z.-C., Liu, N., . . . Li, B.-X. (2017). Thin-film dawsonite in Jurassic coal measure strata of the Yaojie coalfield, Minhe Basin, China: A natural analogue for mineral carbon storage in wet supercritical CO<sub>2</sub>. *International Journal of Coal Geology*(180), σσ. 83–99.
- Καλοκαρινός, Α. (2003). ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ. ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ – ΕΛΕΓΧΟΣ.
- Aminu, M., AliNabavi, S., Rochelle, C., & Manovic, V. (2017, 12 15). A review of developments in carbon dioxide storage. *Applied Energy*, σσ. 1389-1419.
- Balan, E., Blanchard, M., Hochepped, J.-F., & Lazzeri, M. (2008). Surface modes in the infrared spectrum of hydrous minerals:the OH stretching modes of bayerite. *Phys Chem Minerals*, 35, σσ. 279–285.
- Benezeth, P., Palmer, D., Anovitz, L., & Horita, J. (2007, July 18). Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, σσ. 4438–4455.
- Benezeth, P., Palmer, D., Anovitz, L., & Horita, J. (2007). *Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO<sub>2</sub>*. Geochimica et Cosmochimica Acta. Elsevier .
- Britannica, T. E., Bhutia, T. K., & Young, G. (1998, Ιουλίου 20 ).
- Cherikkallinmel, S., Gopalakrishnan, A., Yaakob, Z., Ramakrishnan, R., Sugunan, S., & Narayanan, B. (2015). Sodium aluminate from waste aluminium source as catalyst for the transesterification of Jatropha oil. *Royal Society of Chemistry*.
- Comerio, M., Morosi, M., Tunik, M., Paredes, J., & Zalba, P. (2014, June). THE ROLE OF TELOGENETIC INJECTION OF MAGMATICALLY DERIVED CO<sub>2</sub> IN THE FORMATION OF DAWSONITE FROM THE CASTILLO FORMATION, CHUBUT GROUP, PATAGONIA ARGENTINA. *The Canadian Mineralogist*, 52(3), σσ. 513–531.
- Coveney, R., & Kelly, W. (1971). Dawsonite as a daughter Mineral in Hydrothermal Fluid Inclusions. *Contr. Mineral and Petrol.*(32), σσ. 334--342.
- Duan, R., Kaszuba, J., & Carey, J. (2005). *Mineral Chemistry and Precipitation Kinetics of Dawsonite in the Geological Sequestration of CO<sub>2</sub>*. American Geophysical Union.
- ELDERFIELD, H., & HEM, J. (n.d.). The development of crystalline structure in aluminium hydroxide polymorphs on ageing. *MINERALOGICAL MAGAZINE*, 39, σσ. 89-96.
- Faisal, M., Rehman, Z., Aein, Q., & Saeed, A. (2019, June). Terpyridine-Pr-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@boehmite nanoparticles; a novel and highly effective magnetic nanocatalyst for preparation of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides under solventless conditions. *Materials Chemistry and Physics*, 231, σσ. 272-280.
- Frueh, A., & Golightly, J. (1967, January). THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF DAWSONITE NaAl(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>. (M. U. Crystallographic Laboratory, Επ.μ.) *THE CANADIAN MINERALOGIST*, σσ. 51-56.
- Goldbery, R., & Loughnan, F. C. (1977, August). Dawsonite, alumohydrocalcite, nordstrandite and gorceixite in Permian marine strata of the Sydney Basin, Australia. *SEDIMENTOLOGY*.



- Haas, Frank C.; Atwood, Mark T.; (n.d.). RECOVERY OF ALUMINA FROM DAWSONITIC OIL SHALES. (T. o. Corporation, Επιμ.) Golden, Colorado, U.S.: Quarterly of the Colorado School of Mines.
- Haberko, K., Lach, R., Bućko, M., & Grabowski, G. (2015, Νοέμβριος). Alumina/YAG 20 vol% composites prepared by the dawsonite thermal decomposition. *Ceramics International*(41), σσ. 10488-10493.
- Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E., & Kvamme, B. (2005, September 21). Can Dawsonite Permanently Trap CO<sub>2</sub>? *Environmental Science & Technology*, 39(21), 8281–8287.
- Hollingbery, L., & Hull, T. (2010). The Fire Retardant Behaviour of Huntite and Hydromagnesite – A Review.
- Huang, C. K., & Kerr, P. F. (1960). INFRARED STUDY OF THE CARBONATE MINERALS. (N. Y. Columbio Liniaersity, Επιμ.) *THE AMERICAN MINERALOGIST*, 45.
- Huggins, C., & Green, T. (1973). Thermal Decomposition of Dawsonite. (B. o. College Park Metallurgy Research Center, Επιμ.) *American Mineralogist*(58), σσ. 548-550.
- Jackson, J., Huggins, C., & Ampian, S. (1972). *Synthesis and Characterization of Dawsonite*. Bureau of mines, United States Department of the Interior, U.S.
- Joshi, S., Kalyanasundaram, S., & Balasubramanian, V. (n.d.). Quantitative Analysis of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Solid Mixtures Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). (I. G. Radiological Safety Division, Επιμ.) σσ. 841-845.
- Karr, C., & Estep, P. (1968, January-February). THE INFRARED SPECTRUM OF DAWSONITE. (U. D. Bureau of Mines, Επιμ.) *THE AMERICAN MINERALOGIST*, 53.
- Kaszuba, J., Viswanathan, H., & Carey, J. (2011). *Relative stability and significance of dawsonite and aluminum*. The American Geophysical Union.
- Keenan, F., Howatson, J., & Ward Smith, J. (1980). *Thermal behavior of dawsonite*. Technical Information Center, Derpartment of Energy.
- Király, C., Szabó, Z., Szamosfalvi, Á., Kónya, P., Szabó, C., & György Falus. (2017, 9). How much CO<sub>2</sub> is trapped in carbonate minerals of a natural CO<sub>2</sub> occurrence? *Energy Procedia*, σσ. 527-534.
- Kiraly, C., Sendula, E., Szamosfalvi, Á., Káldos, R., Kónya, P., Kovacs, I., . . . Falus, G. (2016). The relevance of dawsonite precipitation in CO<sub>2</sub> sequestration in the Mihályi-Répcelak area, NW Hungary. Στο *Reservoir Quality of Clastic and Carbonate Rocks: Analysis, Modelling and Prediction* (Τόμ. 435). London: Geological Society, London, Special Publications.
- KISS, A., KERESZTURY, G., & FARKAS, L. (1980). Raman and ix. spectra and structure of boehmite (γ-AlOOH).Evidence for the recently discarded D17-2h space group. (E. a. Research, Επιμ.) *Spectrochimica Acta*, 36, σσ. 653-658.
- Lanc, S., Filmore, C., & Maxwell, L. (1968, 01-02). THE INFRARED SPECTRUM OF DAWSONITE. *THE AMERICAN MINERALOGIST*, (53).
- Lee, H.-W., Park, B.-K., Tian, M.-Y., & Lee, J.-M. (2006). Relationships between Properties of Pseudo-Boehmite and its Synthetic Conditions. *12*(2).
- Li, B., Zheng, J.-Q., Guo, J.-Z., & Dai, C.-Q. (2020). A novel route to synthesize MOFs-derived mesoporous dawsonite and application in elimination of Cu(II) from wastewater. *Chemical Engineering Journal*(383).
- Li, F., Diao, H., & Li, W. (2020). Mineral trapping of CO<sub>2</sub>: Hydrothermal experimental system and thermodynamic simulation on interaction between

- CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-dawsonite bearing sandstone with the pH of 4–9, temperature of 80–140 °C, and increasing pCO<sub>2</sub>. *Marine and Petroleum Geology*(111), σσ. 588-602.
- Li, F., & Li, W. (2017, September). Petrological record of CO<sub>2</sub> influx in the Dongying Sag, Bohai Bay Basin, NE China. *Applied Geochemistry*, 84, 373-386.
- Li, X., Ye, J., Fan, L., Lin, Y., & Ning, G. (2010). Synergistic Flame-Retarded Effect of Synthetic Dawsonite on an EVA/Magnesium Hydroxide System. (S. o. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Επιμ.) *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, σσ. 861-866.
- Lundvall, F., Kalantzopoulos, G. N., Wragg, D. S., Arstad, B., Blom, R., Sjøstad, A. O., & Fjellvåg, H. (2019). Characterization and evaluation of synthetic Dawsonites as CO<sub>2</sub> sorbents. *FUEL*(236), σσ. 747–754.
- mindat.org. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.mindat.org/min-1240.html>.
- Musić, S., Dragčević, D., Popović, S., & Vdović, N. (1999, April 30). Chemical and microstructural properties of Al-oxide phases obtained from AlCl<sub>3</sub> solutions in alkaline medium. *Materials Chemistry and Physics*, 59, σσ. 12-19.
- Musselman, L., & Greene, H. (1989).
- Nail, S. L., White, J. L., & Hem, S. L. (1975). Comparison of IR Spectroscopic Analysis and X-Ray Diffraction of Aluminum Hydroxide Gel. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 64(7), σσ. 1166-1169.
- Nordstrand, R. A. (1969). *Ευρεσιτεχνία Αρ. 3,459,502*. New York.
- Nugteren, H., & Álvarez-Ayuso, E. (2005). *Synthesis of dawsonite: A method to treat the etching waste streams of the aluminium anodising industry*. Delft University of Technology, Department of Chemical Technology, Faculty of Applied Sciences. The Netherlands: Elsevier.
- Okuyama, Y., Funatsu, T., Fujii, T., & Take, S. (2013). Dawsonite and other carbonate veins in the Cretaceous Izumi Group, SW Japan: a natural support for fracture self-sealing in mudstone caprock in CGS? *Procedia Earth and Planetary Science*(7), σσ. 636 – 639.
- Prats, M. (1970, March 24). U.S.A.
- Russell, J., Farmer, V., & Lewis, D. (1978). Lattice vibrations of boebmite (γ-AlOOH): evidence for a C12,2v, rather than a D17,2h space group. *Spectrochimica Acta*, 34A, σσ. 1151-1153.
- SCHOLTZ, E., FELDKAMP, J., WHITE, J., & HEM, S. (1983, July). Properties of Carbonate-Containing Aluminum Hydroxide Produced by Precipitation at Constant pH. (W. L. Departments of \*Industrial and Physical Pharmacy and Agronomy Purdue University, Επιμ.) *Journal of pharmaceutical Sciences*, 73(7), σσ. 967-973.
- Serna, C., Garcia-Ramos, J., & Pena, M. (1985). Vibrational study of dawsonite type compounds MAI(OH)2CO<sub>3</sub> (M = Na, K, NH<sub>4</sub>). *Spectrochimica Acta*, 41A(5), σσ. 697-702.
- Serna, C., White, J., & Hem, S. (1978, August). Nature of Amorphous Aluminum Hydroxycarbonate. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 67(8).
- Shu-hua, M., Shi-li, Z., Hong-bin, X., & Yi, Z. (2007). Spectra of sodium aluminate solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, σσ. 853-857.
- Stoica, G., Groen, J., Abelló, S., Manchanda, R., & Perez-Ramirez, J. (2008, May 30). Reconstruction of Dawsonite by Alumina Carbonation in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Requisites and Mechanism. (Institute of Chemical Research of Catalonia

- (ICIQ), Delft University of Technology, & Catalan Institution for Research & Advanced Studies, Επιμ.) *Chemistry of materials*.
- Stoica, G., Santiago, M., Jacobs, P., Perez-Ramirez, J., & Pescarmona, P. (2009). Epoxidation catalysts derived from aluminium and gallium dawsonites. *Applied Catalysis A: General*.
- Su, C., & Suarez, D. (1997). In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides. (U. o. Lincoln, Επιμ.) *Clays and Clay Minerals*, 45, σσ. 814-825.
- ThermoFisher SCIENTIFIC. (n.d.).
- Triboni, E., Pinheiro da Silva, M., Finco, A., Rodrigues, M., Demets, G.-F., Dyszy, F., . . . Politi, M. (2010, Oct.-Dec.). Synthesis and properties of new paramagnetic hybrid bayerite from Al(0)/naphthalene dianhydride reaction. *Materials Research*, 13(4).
- Worden, R. H. (2005). Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO<sub>2</sub> storage for greenhouse gas reduction. (U. o. Department of Earth and Ocean Sciences, Επιμ.) *Marine and Petroleum Geology*(23), σσ. 61–77.
- Α.ΚΑΝΑΠΙΤΣΑΣ. (2013). “ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΙΚΗΣ-ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”. Τ.Ε.Ι. ΣΤΕΡΕΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ, ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ, Λαμία.
- Λιοδάκης, Σ. (2001). Αναλυτική Χημεία, Θέματα και Προβλήματα. Αθήνα, Ελλάδα: Παπασωτηρίου.
- Σχολή Μ.Μ.Μ. (n.d.). Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM. Ανάκτηση από [https://www.metal.ntua.gr/?page\\_id=2968](https://www.metal.ntua.gr/?page_id=2968).