



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

«Μετασχηματισμός Αιματίτη σε Μαγνητίτη»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ειρηναίος Μουτσογκλάβα

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021



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

«Μετασχηματισμός Αιματίτη σε Μαγνητίτη»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ειρηναίος Μουτσογκλάβα

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ΗΗ/ΜΜ/2021

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής, (Υπογραφή)
Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής, (Υπογραφή)
Μαρία Ταξιάρχου, Αναπ. Καθηγητής, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει ως θέμα τον «Μετασχηματισμό Αιματίτη σε Μαγνητίτη» και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος «Μεταλλουργία Μη - Σιδηρούχων Μετάλλων» της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών. Η ερευνητική μελέτη διήρκησε από τον Ιούνιο του 2020 έως τον Φεβρουάριο του 2021 και διεξήχθη στο εργαστήριο Πυρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών.

Πρόκειται για μια καινοτόμο έρευνα πάνω στην μεταλλουργία του αλουμινίου, και κατ' επέκταση, εμμέσως, του σιδήρου. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του μετασχηματισμού του αιματίτη, που βρίσκεται στον βωξίτη, σε μαγνητίτη με σκοπό την μετέπειτα απομάκρυνσή του, εκμεταλλευόμενοι τις μαγνητικές του ιδιότητες, μέσω μαγνητικού διαχωρισμού.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επιβλέπων Καθηγητή της εργασίας αυτής, κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, καθώς και για την καθοδήγηση και υποστήριξη του καθ' όλη την διάρκεια. Η επιτυχημένη ολοκλήρωση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας οφείλεται στην επιστημονική βοήθειά του.

Επίσης, ευχαριστώ θερμά την Υποψήφια Διδάκτορα Σεβαστή Κούτσουπα για το ενδιαφέρον, τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για τη συνεχή καθοδήγησή της σε κάθε βήμα μου.

Θα ήθελα να εκφράσω ακόμη, τις ευχαριστίες μου στην Ερευνήτρια Σταυρούλα Κουταλίδη για την βοήθειά της κατά την εκτέλεση του Πειραματικού Μέρους, τις χρήσιμες συμβουλές, το ενδιαφέρον, τις παρατηρήσεις της και την συμπαράστασή της κατά την σύνταξη αυτής της προσπάθειας.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υπεύθυνο του εργαστηρίου Πυρομεταλλουργίας Απόστολο Κούρτη για την άμεση βοήθεια του σε ό,τι χρειαζόμουν, κατά τη διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς, τόσο τον οικογενειακό όσο και φιλικό περίγυρό μου, για την κατανόηση και ψυχική υποστήριξή τους όλους αυτούς τους μήνες, βοηθώντας με να ξεπεράσω τις δυσκολίες που προέκυψαν.

Πίνακας Περιεχομένων

Εισαγωγή	1
1. Θεωρητικό Μέρος.....	3
1.1. Γενικά για το αλουμίνιο	3
1.1.1. Πρώτη ύλη (Βωξίτης)	4
1.1.2. Μέθοδος Bayer	5
1.1.2.1. Προετοιμασία βωξίτη (Bauxite Preparation)	6
1.1.2.2. Εκχύλιση υπό πίεση (Digestion)	7
1.1.2.3. Διαχωρισμός (Clarification).....	7
1.1.2.4. Καταβύθιση (Precipitation)	7
1.1.2.5. Θερμική διάσπαση (Calcination)	8
1.1.3. Παραπροϊόν (Ερυθρά ιλύς).....	8
1.2. Ο σίδηρος και τα οξειδιά του	10
1.2.1. Αιματίτης.....	10
1.2.2. Μαγνητίτης.....	10
1.3. Μετασχηματισμός αιματίτη σε μαγνητίτη μέσω υδροθερμικής αναγωγής	11
1.3.1. Θερμοδυναμική ανάλυση του μετασχηματισμού σιδηρούχων φάσεων σε αλκαλικό περιβάλλον	11
1.3.1.1. Επίδραση αλκαλικότητας.....	14
1.3.1.2. Επίδραση θερμοκρασίας	16
1.3.1.3. Επίδραση χρονικής διάρκειας.....	17
1.3.2. Θεωρητικά συμπεράσματα	19
2. Πειραματικό Μέρος.....	20
2.1. Προγραμματισμός πειραμάτων	20
2.2. Πρώτες ύλες	21
2.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	21
2.3.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X - Ray Diffraction, XRD)	23

2.3.2. Φασματοσκοπία Raman	24
3. Αποτελέσματα	26
3.1. Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)	26
3.1.1. Επίδραση συγκέντρωσης καυστικού νατρίου	26
3.1.2. Επίδραση θερμοκρασίας	32
3.1.3. Επίδραση χρονικής διάρκειας	38
3.1.4. Επίδραση ποσότητας μεταλλικού σιδήρου	42
3.2. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	44
4. Συμπεράσματα	47
Βιβλιογραφία	49

Περίληψη

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία ερευνά τον μετασχηματισμό του αιματίτη σε μαγνητίτη με υδροθερμική αναγωγή σε αλκαλικό περιβάλλον, συνθήκες παρόμοιες με αυτές που επικρατούν στο στάδιο της υπό πίεση εκχύλισης της μεθόδου Bayer. Βασικό στόχο, αποτελεί η εφαρμογή της αναγωγής σε μεταλλεύματα βωξίτη κατά την παραγωγή πρωτογενούς αλούμινας με την μέθοδο Bayer. Αυτό θα μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή ενός ακόμη σταδίου στη μέθοδο, μετά από την μηχανική προπαρασκευή του βωξίτη και πριν από την εκχύλιση υπό πίεση, όπου ο περιεχόμενος αιματίτης, θα μετασχηματίζεται σε μαγνητίτη κι έπειτα θα απομακρύνεται με μαγνητικό διαχωρισμό. Αυτό θα έχει ως συνέπεια το μέταλλευμα βωξίτη, που συνεχίζει στη μέθοδο, να έχει αυξημένη περιεκτικότητα σε φάσεις του αλουμινίου και μειωμένη σε φάσεις του σιδήρου. Εάν κάτι τέτοιο μπορέσει να υλοποιηθεί τότε τα οφέλη θα είναι πολυδιάστατα, τόσο στην μεταλλουργία του αλουμινίου, όσο και του σιδήρου. Ειδικότερα, μελετάται η επίδραση τεσσάρων παραγόντων που αφορούν τον μετασχηματισμό, της αλκαλικότητας του διαλύματος, της θερμοκρασίας, της χρονικής διάρκειας παραμονής καθώς και της συγκέντρωσης του μεταλλικού σιδήρου ως αναγωγικό μέσο. Ο χαρακτηρισμός των στερεών καταλοίπων έγινε ποιοτικά, μέσω δύο αναλυτικών μεθόδων, της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) και της φασματοσκοπίας Raman. Η ανάλυση του στερεού προϊόντος της διεργασίας, έδειξε ότι η υδροθερμική αναγωγή του αιματίτη με την παρουσία μεταλλικού σιδήρου, είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες 160 - 250 °C με διάλυμα 120 - 220 g/L Na₂O. Συγκεκριμένα, μετά το πέρας των πειραμάτων, παρατηρήθηκε στο στερεό υπόλειμμα η συνύπαρξη μαγνητίτη, αιματίτη και μεταλλικού σιδήρου. Το γεγονός ότι εντοπίζεται μεταλλικός σίδηρος και αιματίτης στα στερεά κατάλοιπα, υποδεικνύει ότι δεν αντέδρασαν πλήρως. Ακόμη, ο μαγνητίτης φαίνεται να σχηματίζεται επιφανειακά στον κόκκο του αιματίτη και πιθανώς αυτό να ευθύνεται για την διακοπή του μετασχηματισμού. Τέλος, μία πιθανή τεχνολογική πρόταση για μελλοντική βελτιστοποίηση του συστήματος ώστε να αυξηθεί η απόδοση της αναγωγής, είναι η προσθήκη μεταλλικών σφαιρών στον αντιδραστήρα με στόχο την μηχανική αποκόλληση του στρώματος του μαγνητίτη και αύξηση της ελεύθερης διεπιφάνειας του αιματίτη, προς αντίδραση με τον μεταλλικό σίδηρο.

Abstract

The present Diploma Thesis investigates the transformation of hematite into magnetite by hydrothermal reduction in an alkaline environment, conditions similar to those prevailing in digestion on the Bayer method. The main objective is the application of reduction to bauxite ores during the production of primary alumina by the Bayer method. This can be accomplished by introducing another step into the process, after the mechanical preparation of the bauxite and before the digestion, where the hematite contained is transformed into magnetite and then removed by magnetic separation. This will result in the bauxite ore continuing in the process having an increased aluminum phases and a reduced iron phases. If this can be done then the benefits will be multidimensional, both in the metallurgy of aluminum and iron. In particular, the effect of four factors concerning the transformation, the alkalinity of the solution, the temperature, the residence time as well as the amount of metallic iron as a reducing agent is studied. The characterization of the solid residues was done qualitatively, through two analytical methods, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The analysis of the solid product of the process demonstrated that the hydrothermal reduction of hematite in the presence of metallic iron, is possible to perform at temperatures 160 - 250 °C with a solution of 120 - 220 g/L Na₂O. Specifically, after the end of the experiments, the coexistence of magnetite, hematite and metallic iron was observed in the solid residue. The fact that iron and hematite are found in the solid residues, indicates that they did not react completely. Furthermore, the magnetite appears to form superficially on the grain of hematite and this may be responsible for stopping the transformation. Finally, a possible technological proposal for future optimization of the system to increase the reduction efficiency is the addition of metallic spheres to the reactor in order to mechanically detach the magnetite layer and increase the free surface of the hematite, in order to react with metallic iron.

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1 Παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου για το 2020, ανά ήπειρο, σε εκ. μετρικούς τόνους [1].....	3
Εικόνα 1.2 Τυπικό διάγραμμα ροής πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου, μέσω μεθόδου Bayer [8]	5
Εικόνα 2.1 Η πειραματική διάταξη του αυτοκλείστου	22
Εικόνα 2.2 Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων Χ στα κρυσταλλικά επίπεδα.....	24
Εικόνα 2.3 Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μη ελαστικής σκέδασης (Stokes και AntiStokes).....	24
Εικόνα 3.1 Μικρογραφία μικροσκοπίου στερεών καταλοίπων του πειράματος #7 (2H25012).....	44

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Τυπική σύσταση βωξίτη [7]	4
Πίνακας 1.2 Τυπική σύσταση καταλοίπων βωξίτη [6]	9
Πίνακας 1.3 Πιθανές αντιδράσεις σιδηρούχων ενώσεων σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα [12]	12
Πίνακας 2.1 Το σύνολο των πειραμάτων με τις παραμέτρους που τροποποιήθηκαν	20

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον στους 373 K (a) και στους 553 K (b) [12].....	12
Σχήμα 1.2 Διάγραμμα XRD από σιδηρούχες ενώσεις σε διάλυμα καυστικού νατρίου με συγκέντρωση ($\rho(\text{Na}_2\text{O})$) 280 g/L στους 553 K για 60 min: (a) 20 g/L Fe, (b) 100 g/L Fe_2O_3 , (c) 20 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3	13
Σχήμα 1.3 Σχέση βαθμού μετατροπής του Fe και Fe_2O_3 συναρτήσει της αλκαλικότητας για 10 g/L Fe και 100g/L Fe_2O_3 σε θερμοκρασία 553 K για χρόνο 60 min [12].....	15
Σχήμα 1.4 Συσχέτιση των βαθμών μετατροπής των Fe και Fe_2O_3 και της θερμοκρασίας με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3 αντιδρώντας για 60 min [12]	16
Σχήμα 1.5 Συσχέτιση βαθμού απόδοσης των Fe και Fe_2O_3 και της χρονικής διάρκειας με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3 και 220 g/L Na_2O [12].....	17
Σχήμα 1.6 Διάγραμμα XRD των στερών καταλοίπων της αντίδρασης των Fe και Fe_2O_3 σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα στους 533 K και για διαφορετικούς χρόνους με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3 και 220 g/L Na_2O [12].....	18
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	26
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	27
Σχήμα 3.3 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	28
Σχήμα 3.4 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	29
Σχήμα 3.5 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	30
Σχήμα 3.6 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L	31
Σχήμα 3.7 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για τρεις θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ και (c) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	32
Σχήμα 3.8 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για τρεις θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ και (c) $T=250\text{ }^\circ\text{C}$	33
Σχήμα 3.9 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	34
Σχήμα 3.10 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	35
Σχήμα 3.11 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για τρεις θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ και (c) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	36
Σχήμα 3.12 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^\circ\text{C}$	37

Σχήμα 3.13 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=160$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h.....	38
Σχήμα 3.14 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=200$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h.....	39
Σχήμα 3.15 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=160$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h.....	40
Σχήμα 3.16 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220$ g/L, $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=200$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h.....	41
Σχήμα 3.17 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120$ g/L, $t=2$ h και $T=200$ °C για τρεις τιμές συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου (a) $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L και (b) $\text{C}_{\text{Fe}}=12$ g/L.....	42
Σχήμα 3.18 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220$ g/L, $t=2$ h και $T=200$ °C για τρεις τιμές συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου (a) $\text{C}_{\text{Fe}}=5$ g/L, (b) $\text{C}_{\text{Fe}}=8$ g/L και (c) $\text{C}_{\text{Fe}}=10$ g/L.....	43
Σχήμα 3.19 Διάγραμμα Raman της σκούρας γκρί διεπιφάνειας γύρω από τη λευκή περιοχή.....	45
Σχήμα 3.20 Διάγραμμα Raman για τη λευκή περιοχή.....	46

Εισαγωγή

Το πρόβλημα που τίγεται στην παρούσα Διπλωματική Εργασία είναι ο διαχωρισμός των φάσεων του αλουμινίου (Al) από αυτές του σιδήρου (Fe), που εμπεριέχονται στον βωξίτη. Ένας τρόπος να επιτευχθεί αυτό, είναι μέσω χημικών διεργασιών (χημικός εμπλουτισμός του μεταλλεύματος βωξίτη), παρόμοιες με αυτές που αυτές συναντώνται στο στάδιο της εκχύλισης υπό πίεση, στη μέθοδο Bayer. Οι διεργασίες αυτές, θα χρησιμοποιηθούν για τον μετασχηματισμό του περιεχόμενου αιματίτη (Fe_2O_3) σε μαγνητίτη (Fe_3O_4), ώστε στη συνέχεια, αξιοποιώντας τις μαγνητικές του ιδιότητες, να πραγματοποιηθεί μαγνητικός διαχωρισμός.

Επομένως, βασικό στόχο αποτελεί η τροποποίηση της μεθόδου Bayer, με την εισαγωγή ενός ακόμη σταδίου ανάμεσα στην προετοιμασία του βωξίτη και της εκχύλισης υπό πίεση. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα, να δημιουργηθεί ένας πολφός με μειωμένη περιεκτικότητα σιδήρου, ο οποίος θα τροφοδοτήσει τις επόμενες διεργασίες της προαναφερθείσας μεθόδου. Με αυτόν τον τρόπο, το όφελος θα είναι πολλαπλό.

Τα πλεονεκτήματα της υδροθερμικής κατεργασίας του βωξίτη είναι αρχικά η αύξηση της αποδοτικότητας της μεθόδου Bayer, λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας των φάσεων του αλουμινίου στη μάζα του βωξίτη. Το γεγονός αυτό, θα έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση αντιδραστηρίων, ηλεκτρικής ενέργειας αλλά ταυτόχρονα την αύξηση της παραγωγικότητας με την υπάρχουσα γραμμή παραγωγής. Κατά δεύτερον, θα επιτευχθεί μείωση της μάζας της ερυθράς ιλύος, μιας και θα έχουν απομακρυνθεί σε κάποιον βαθμό φάσεις του σιδήρου οι οποίες μένουν αναλλοίωτες μετά το πέρας της Bayer. Αυτό θα συμβάλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος απόθεσής της που αντιμετωπίζουν οι βιομηχανίες πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου σήμερα, παγκοσμίως. Και τρίτον, θα είναι εφικτή η αξιοποίηση του μαγνητίτη για άλλες εφαρμογές, είτε άμεσα είτε έμμεσα, όποτε και πάλι έχει επιτευχθεί αύξηση του κέρδους με ταυτόχρονη μείωση της ποσότητας σιδήρου που μένει ανεκμετάλλευτος στην επιφάνεια πλανήτη, όντας εξορυγμένος.

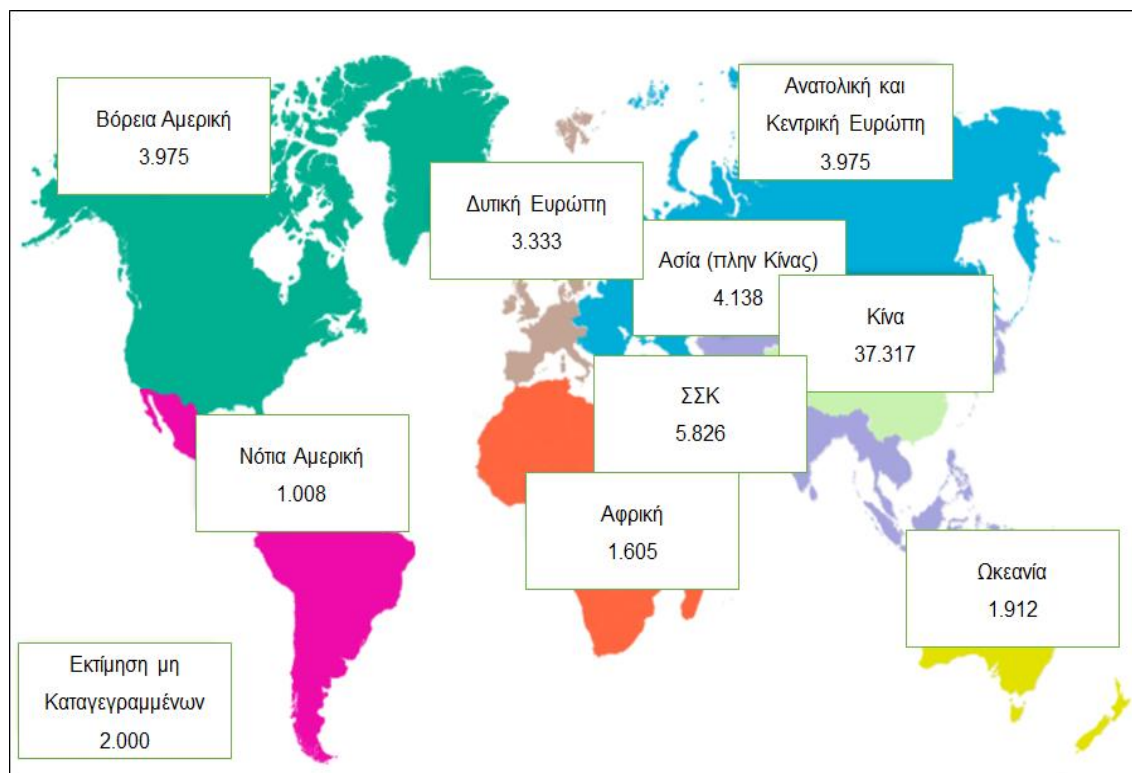
Η μελέτη του μετασχηματισμού του περιεχόμενου αιματίτη στον βωξίτη, είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα, λόγω της ποικιλίας ορυκτών που συνυπάρχουν. Γι' αυτό, κρίνεται σημαντικό να εστιαστεί η έρευνα σε ένα απλούστερο σύστημα, όπως

είναι ο μετασχηματισμός καθαρού αιματίτη σε μαγνητίτη και αφού επιβεβαιωθεί ότι είναι εφικτός, να εφαρμοστεί στον βωξίτη σε μεταγενέστερη έρευνα.

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Γενικά για το αλουμίνιο

Το αλουμίνιο ή αργίλιο είναι το μέταλλο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο φλοιό της Γης και συνολικά τρίτο σε αφθονία χημικό στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Ωστόσο είναι πολύ δραστικό χημικά, ώστε να βρίσκεται στην φύση ως ελεύθερο μέταλλο, και αντ' αυτού αποτελεί συστατικό πολλών ορυκτών. Κύρια πηγή του είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα, ο βωξίτης. Είναι ένα από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα μέταλλα παγκοσμίως μαζί με τον σίδηρο, και αυτό αποτυπώνεται στην ετήσια παγκόσμια πρωτογενή παραγωγή του, όπου για το 2020 ανέρχεται στους 65 εκ. μετρικούς τόνους [1]. Στην *Εικόνα 1.1* παρουσιάζεται η συμβολή της κάθε ηπείρου στην πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου.



Εικόνα 1.1 Παγκόσμια πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου για το 2020, ανά ήπειρο, σε εκ. μετρικούς τόνους [1]

Οι σχετικά καλές μηχανικές ιδιότητες του αλουμινίου, σε συνδυασμό με τις έμφυτες φυσικοχημικές ιδιότητες του όπως η χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή ανακλαστική ικανότητα και η αντίσταση στη διάβρωση, εξηγούν το σημερινό ευρύ φάσμα εφαρμογών του [2]. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του αλουμινίου επιτυγχάνεται με τη δημιουργία κραμάτων, και

υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι να επιτευχθεί αυτό. Ο πρώτος, είναι με την προσθήκη διάφορων στοιχείων κατά την διάρκεια της παραγωγής, πριν τη χύτευσή του δημιουργώντας στερεά διαλύματα, είτε αντικατάστασης είτε παρεμβολής. Ο δεύτερος τρόπος επιτυγχάνεται μέσω θερμομηχανικών διεργασιών. Έτσι, προκύπτουν οι δύο μεγάλες κατηγορίες κραμάτων, με τα πρώτα να αποτελούν τα κράματα χύτευσης και τα δεύτερα τα κράματα διαμόρφωσης [3].

Σχετικά με την παραγωγή του, χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, την παραγωγή από ανακύκλωση και την πρωτογενή από μεταλλεύματα (κυρίως μέσω της εξόρυξης βωξίτη). Όσον αφορά το κομμάτι της πρωτογενούς παραγωγής, η βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η Bayer, που βασίζεται στην μετατροπή του βωξίτη σε μεταλλουργική αλούμινα (Al_2O_3) και στην συνέχεια με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται σε μεταλλικό αλουμίνιο [4].

Συνεπώς, το αλουμίνιο και ιδίως τα κράματά του αποτελούν σήμερα ένα από τα βασικά δομικά υλικά στην στον κατασκευαστικό τομέα καθώς και σε άλλες σύγχρονες εφαρμογές, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική, στη διαστημική, στη συσκευασία αλλά και σε πολλές ακόμη εφαρμογές [5].

1.1.1. Πρώτη ύλη (Βωξίτης)

Πάνω από το 95% της αλούμινας που παράγεται παγκοσμίως προέρχεται από τον βωξίτη με την μέθοδο Bayer και έχει ως παραπροϊόν την ερυθρά ιλύ [6]. Η χημική σύσταση του πετρώματος διαφέρει ανάλογα την περιοχή προέλευσης του όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1.

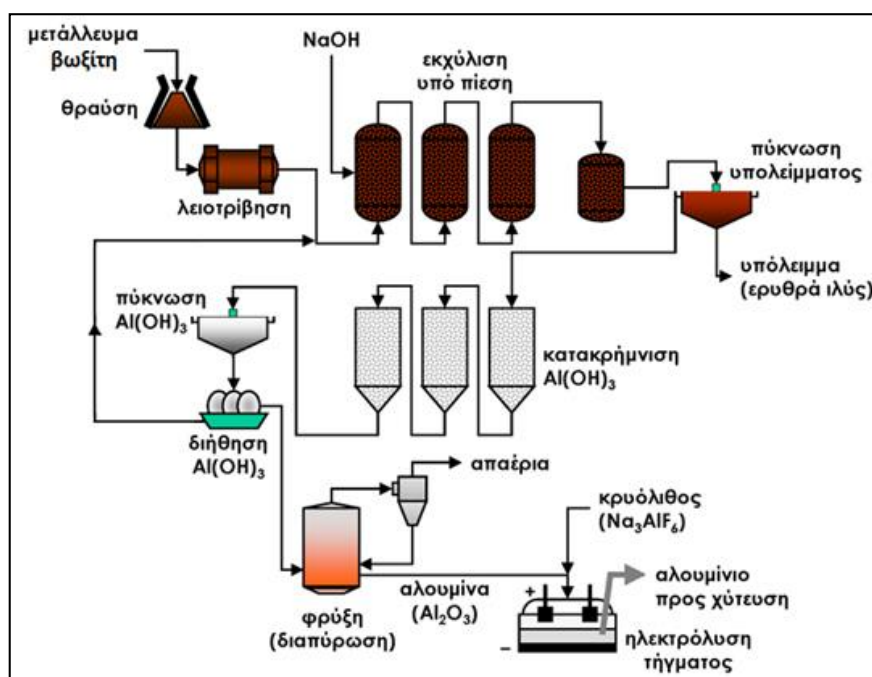
Πίνακας 1.1 Τυπική σύσταση βωξίτη [7]

Χημική ένωση	% κ.β
Al_2O_3	30 - 60
Fe_2O_3	1 - 30
SiO_2	0.5 - 10
TiO_2	0.5 - 10
CaO	0.1 - 2
P_2O_5	0.02 - 1
Οργανικός Άνθρακας	0.02 - 0.4

Το μέταλλευμα του βωξίτη είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμο και περιέχει υδροξείδια αργιλίου όπως τον γιββσίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$), το διάσπορο ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) και τον βαιμίτη ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) σε περιεκτικότητες μεταξύ 30 και 60 %. Επιπλέον, περιέχει υδροξείδια και οξείδια του σιδήρου, μεταξύ άλλων, τον γκαιπίτη ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) και τον αιματίτη (Fe_2O_3), τα οποία παραμένουν πρακτικά αδρανή κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στην μέθοδο Bayer. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως σε αυτά τα ορυκτά κάποια άτομα αλουμινίου αντικαθίστανται από άτομα σιδήρου, με αποτέλεσμα αυτή η ποσότητα να μην εξάγεται κατά το στάδιο της εκχύλισης υπό πίεση της μεθόδου Bayer. Τέλος, στον βωξίτη περιέχονται οξείδια του τιτανίου όπως ο ανατάσης (TiO_2) και το ρουτίλιο (TiO_2), αλλά και διάφορες πυριτικές ενώσεις. Οι τρέχουσες εκτιμήσεις αποθεμάτων του ανέρχονται σε περίπου 30 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους και εξορύσσεται σε πολλές χώρες συμπεριλαμβανόμενης της Αυστραλίας, Βραζιλίας, Κίνας, Γκάνας, Ελλάδας, Γουινέας, Γουιάνας, Ουγγαρίας, Ινδίας, Ινδονησίας, Σιέρα Λεόνε, Τζαμάικας, Βενεζουέλας και Βιετνάμ [6].

1.1.2. Μέθοδος Bayer

Η μέθοδος Bayer, αποσκοπεί στην απομόνωση των φάσεων του αλουμινίου από τον βωξίτη. Ένα τυπικό διάγραμμα ροής, που συμπεριλαμβάνει διεργασίες της μεθόδου, για την παραγωγή του ενδιάμεσου προϊόντος (μεταλλουργική αλούμινα), που φαίνεται στην *Εικόνα 1.2*.



Εικόνα 1.2 Τυπικό διάγραμμα ροής πρωτογενούς παραγωγής αλουμινίου, μέσω μεθόδου Bayer [8]

Τελικό προϊόν της είναι η μεταλλουργική αλούμινα, η οποία αποτελεί ενδιάμεσο προϊόν για την παρασκευή καθαρού αλουμινίου. Πάνω από το 90 % της αλουμίνας που παράγεται στον κόσμο χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου, γνωστή και ως μεταλλουργική αλούμινα ή αλούμινα τήξης (SGA). Το υπόλοιπο ονομάζεται μη μεταλλουργική αλούμινα (NMGA) [6]. Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου από βωξίτη, συνδυάζει υδρομεταλλουργία (εκχύλιση υπό πίεση), πυρομεταλλουργία (πύρωση) και ηλεκτρομεταλλουργία (ηλεκτρόλυση τήγματος).

Η πλειοψηφία των εργοστασίων που εφαρμόζουν τη μέθοδο Bayer, για την ανάκτηση μεταλλουργικής αλούμινας, αποτελούνται από ένα κύκλωμα διεργασιών που συνοψίζεται στα ακόλουθα πέντε στάδια [4], [9].

1.1.2.1. Προετοιμασία βωξίτη (Bauxite Preparation)

Το πρώτο στάδιο της προετοιμασίας, είναι η μηχανική προπαρασκευή του μεταλλεύματος και περιέχει δύο φάσεις. Αρχικά, το μέταλλευμα θραύεται, ώστε να έχουμε αποδέσμευση/διαχωρισμό των διάφορων ορυκτολογικών φάσεων που περιέχονται σε αυτό. Έπειτα ακολουθεί η λειοτριβήσή του με σκοπό την απόκτησης κατάλληλης κοκκομετρίας που θα έχει την απαιτούμενη επιφάνεια επαφής για το επόμενο στάδιο της εκχύλισης και ταυτόχρονα πετυχαίνουμε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό αποδέσμευσης των φάσεων αλουμινίου από τις υπόλοιπες και κυρίως από τις πυριτικές φάσεις.

Ειδικότερα, το μέταλλευμα πρέπει να αποκτήσει κοκκομετρία μικρότερη των 1.5 mm. Ύστερα έχουμε την ανάμειξη με το διάλυμα καυστικού νατρίου, παράγοντας έναν πολφό περιεκτικότητας 35 - 40 % w/v σε στερεά. Στο σημείο αυτό λαμβάνει χώρα και μια αρχική αποπυριτίωση του βωξίτη.

Η πυριτία (SiO_2) γενικά είναι αδιάλυτη σε καυστικά διαλύματα. Όμως η έκθεση του μεταλλεύματος στο αλκαλικό περιβάλλον οδηγεί σε χημική προσβολή με συνέπεια την διάλυση των ευδιάλυτων πυριτικών φάσεων (π.χ. καολίνης). Επιπλέον, σε υψηλές θερμοκρασίες, το καυστικό διάλυμα προσβάλλει και την πυριτία. Όμως, η διαλυμένη πυριτία δεν είναι σταθερή, με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται ακαριαία εξαιτίας της αντίδρασης της με το καυστικό νάτριο και το διαλυμένο αλουμίνιο. Με την ολοκλήρωση του σταδίου προετοιμασίας και την

απομάκρυνση του προϊόντος αποπυριτίωσης (Desilication Product), το μέταλλευμα οδηγείται στο επόμενο στάδιο της εκχύλισης υπό πίεση.

1.1.2.2. Εκχύλιση υπό πίεση (Digestion)

Σε αυτό το στάδιο, ο πολφός θα υποστεί υπό πίεση εκχύλιση με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH), η οποία πραγματοποιείται σε αυτόκλειστα κάτω από συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Στο σημείο αυτό, έχουμε την πρώτη κύρια δράση της μεθόδου Bayer, δηλαδή την εκλεκτική διαλυτοποίηση του αλουμινίου, το οποίο βρίσκεται στο μέταλλευμα με τη μορφή υδροξειδίου $Al(OH)_3$.

Το υδροξείδιο του αλουμινίου έχει επταμφοτερίζουσες ιδιότητες και διαλύεται σε υδατικό διάλυμα, είτε σε πολύ χαμηλές, είτε σε πολύ υψηλές τιμές pH. Η μέθοδος Bayer, εκμεταλλεύεται τη διαλυτότητα του υδροξειδίου σε αλκαλικά διαλύματα, ενώ τα περισσότερα εκ των άλλων μεταλλικών στοιχείων του μεταλλεύματος, ιδιαίτερα ο σίδηρος, παραμένουν πρακτικά αδιάλυτα κάτω από αυτές τις συνθήκες. Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης, ο πολφός διέρχεται από μια σειρά μεγάλων δοχείων για να εξασφαλιστεί η σταδιακή αποσυμπύεση του διαλύματος.

1.1.2.3. Διαχωρισμός (Clarification)

Το κυοφορούν μεταλλοφόρο διάλυμα διαχωρίζεται από τις δυσδιάλυτες ακαθαρσίες στους παχυντές και οδηγείται στο στάδιο της καταβύθισης. Το διάλυμα αυτό ψύχεται, διηθείται και τα τεμάχια μεγέθους μεγαλύτερα των 100 μm απομακρύνονται. Οι ακαθαρσίες συγκεντρώνονται στον πάτο των παχυντών, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από λεπτή άμμο, οξείδια σιδήρου και ιχνοστοιχείων όπως το τιτάνιο και είναι ευρέως γνωστά ως ερυθρά ιλύς. Η ερυθρά ιλύς αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της μεθόδου Bayer.

1.1.2.4. Καταβύθιση (Precipitation)

Αμέσως μετά την ψύξη του, το μεταλλοφόρο διάλυμα οδηγείται σε μια σειρά δεξαμενών καταβύθισης. Στο στάδιο αυτό επιδιώκεται η δεύτερη κύρια δράση της μεθόδου Bayer, δηλαδή η ανάκτηση του περιεχόμενου στο διάλυμα αλουμινίου με τη μορφή $Al(OH)_3$.

Η διεργασία που λαμβάνει χώρα σε αυτό το στάδιο είναι η ακριβώς αντίστροφη του σταδίου της εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα, η ψύξη και αποσυμπύεση που έχει προηγηθεί έχει οδηγήσει το διάλυμα στη μετασταθή περιοχή. Στη

συγκεκριμένη θερμοκρασία και συγκέντρωση, το αργιλικό διάλυμα της εκχύλισης θεωρείται υπέρκορο σε $Al(OH)_3$, αλλά δεν έχει ακόμα αρχίσει η διάσπασή του. Με περαιτέρω ψύξη, το διάλυμα αρχίζει αυθόρμητα να διασπάται καταβυθίζοντας ένυδρη αλουμίνα. Παράλληλα, γίνεται και προσθήκη φύτρων γιββσίτη που οδηγεί σε καταβύθιση μέσω του ταχύτερου μηχανισμού της ετερογενούς πυρηνοποίησης σχηματίζοντας σταδιακά συσσωματώματα κόκκων μεγάλου μεγεθούς (χονδρομερή τριένυδρη αλούμινα).

Με αυτό τρόπο επιτυγχάνεται και η παραγωγή κόκκων μεγέθους διαχωρίσιμου για μετέπειτα επεξεργασία καθώς, όταν η καταβυθισμένη $Al(OH)_3$ εμφανίζει πολλή μικρή κοκκομετρία, δεν είναι κατάλληλη για περαιτέρω μεταλλουργική επεξεργασία και ειδικά για παραγωγή αλουμινίου με ηλεκτρόλυση. Τέλος, με το σωστό έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων (ταχύτητα καταβύθισης, θερμοκρασία και ποσότητα φύτρων) αποτρέπεται ο εγκλεισμός οξειδίου του νατρίου στην καταβυθισμένη αλούμινα και αποφεύγεται η επιμόλυνσή της με νάτριο.

1.1.2.5. Θερμική διάσπαση (Calcination)

Στο τελευταίο στάδιο το $Al(OH)_3$ ξεπλένεται, διηθείται και διασπάται στη μορφή αλούμινας (Al_2O_3) μέσω της πρόσδοσης θερμότητας. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1100 °C. Το στάδιο της θερμικής διάσπασης απαιτεί το 25 % της συνολικής ενέργειας της μεθόδου. Τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης αλούμινας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από αυτά της ένυδρης αλούμινας που παράγεται κατά την καταβύθιση γιατί ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης είναι τοποτακτικός. Η θερμική διάσπαση διεξάγεται σε περιστροφικές καμίνους ή σε καμίνους ρευστοστερεής κλίνης.

1.1.3. Παραπροϊόν (Ερυθρά ιλύς)

Η ερυθρά ιλύς παράγεται από την ανάπτυξη της βιομηχανίας του αλουμινίου και της αλούμινας από τα τέλη του δέκατου ένατου αιώνα, με την ευρεία εφαρμογή της μεθόδου Bayer. Ονομάστηκε έτσι από το έντονο κόκκινο χρώμα της το οποίο οφείλεται στα περιεχόμενα οξείδια του σιδήρου, τα οποία μπορεί να ανέρχονται σε ποσοστό έως και 60 % της μάζας της.

Είναι ένα από τα μεγαλύτερα βιομηχανικά παραπροϊόντα στην σύγχρονη κοινωνία και αξίζει να αναφερθεί ότι ανάλογα με την ποιότητα της πρώτης ύλης, δηλαδή του βωξίτη, που υφίσταται κατεργασία παράγονται περίπου 1 έως 2.5

μετρικοί τόνοι ερυθράς ιλύος για κάθε 1 τόνο παραγόμενης αλουμίνας. Το pH της ερυθράς ιλύος είναι περίπου 12 λόγω του υπολειπόμενου καυστικού νατρίου (NaOH).

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της ερυθράς ιλύος καθορίζονται από τα περιεχόμενα ορυκτά του βωξίτη. Αποτελείται κυρίως από τα στερεά σωματίδια του βωξίτη που δεν αντέδρασαν κατά την εκχύλιση καθώς και από τα αδιάλυτα προϊόντα που δημιουργούνται κατά την διαδικασία αποπυριτίωσης. Η τυπική σύσταση των στερεών καταλοίπων βωξίτη παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.2 [6].

Πίνακας 1.2 Τυπική σύσταση καταλοίπων βωξίτη [6]

Χημική ένωση	% κ.β
Fe ₂ O ₃	20 - 45
Al ₂ O ₃	10 - 22
SiO ₂	5 - 30
Na ₂ O	2 - 8
CaO	0 - 14
TiO ₂	4 - 20

Η ανάπτυξη και η εφαρμογή αποτελεσματικών διεργασιών απόθεσης και αξιοποίησης των βωξιτικών κατάλοιπων είναι αναγκαία καθώς αυξάνεται η παραγωγή τους περίπου 140 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως, ενώ ταυτόχρονα σημαντικότερη κρίνεται η μείωσή τους. Τα βωξιτικά κατάλοιπα απορρίπτονται σε τεράστιους χώρους απόθεσης αποτελώντας έναν σημαντικό κίνδυνο.

Η προτιμώμενη μέθοδος διαχείρισης της ερυθράς ιλύος είναι η ξηρή απόθεση της σε ειδικά σχεδιασμένους χώρους μετά από αφυδάτωσή της με χρήση φιλτροπρεσσών και την μετατροπή τους στα επονομαζόμενα κατάλοιπα βωξίτη. Η απόθεση στη θάλασσα είναι πλέον μια τεχνική η οποία απαγορεύεται εκ του νόμου και έχει σταματήσει παγκοσμίως.

Μακροπρόθεσμα η απόθεση των κατάλοιπων βωξίτη θα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα [10], γι' αυτό υπάρχει άμεση ανάγκη για ανάπτυξη τεχνολογιών αξιοποίησής τους.

1.2. Ο σίδηρος και τα οξειδιά του

Ο σίδηρος αποτελεί το σπουδαιότερο μέταλλο από πλευράς παραγωγής και τεχνολογικών εφαρμογών. Από πλευράς εμφάνισης στο στερεό φλοιό της Γης, έρχεται τέταρτος μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο. Η μέση σύσταση της γης σε Fe υπολογίζεται σε 4.15 % περίπου. Συναντάται σε μικρές ποσότητες σε όλα τα γαιώδη υλικά και σε μεγάλες στα σιδηρομεταλλεύματα, όπου ευρίσκεται κυρίως υπό τη μορφή οξειδίων, Fe_2O_3 και Fe_3O_4 , αλλά και ως θειούχο ορυκτό FeS_x , ως ανθρακικό $FeCO_3$ και υπό την μορφή πολλών άλλων ορυκτών δευτερευούσης σημασίας.

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει αρκετός σίδηρος και στον βωξίτη (έως και 30 %), ο οποίος βρίσκεται κυρίως με τη μορφή οξειδίων, με συνηθέστερο και σε μεγαλύτερο ποσοστό τον αιματίτη. Γι' αυτό τον λόγο, η συγκεκριμένη Διπλωματική Εργασία, έχει εστιαστεί η έρευνα στον μετασχηματισμό αυτού του αιματίτη σε μαγνητίτη [11].

1.2.1. Αιματίτης

Ο αιματίτης (Fe_2O_3), είναι ένα από τα πολλά οξειδία του σιδήρου και περιέχει 70 % περίπου Fe και 30 % O. Το χρώμα του κυμαίνεται από ερυθρό μέχρι γκρίζο ή μαύρο και ειδικό βάρος 4.9 - 5.3 g/cm³. Ο σίδηρος, στον αιματίτη βρίσκεται στην υψηλότερη βαθμίδα οξειδωσης. Ακόμη, ο αιματίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβοεδρικό σύστημα. Το κρυσταλλικό του πλέγμα περιέχει 18 ιόντα οξυγόνου, τοποθετημένα σε ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα, και 12 ιόντα Fe^{3+} τα οποία καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των οκταεδρικών, ενδιάμεσων θέσεων [11].

1.2.2. Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4 ή $FeO \cdot Fe_2O_3$) είναι ένα μεικτό οξείδιο του σιδήρου, αποτελούμενο από 72.4 % Fe και 27.6 % O. Έχει γκρίζο έως μαύρο χρώμα και ειδικό βάρος 5.0 g/cm³. Κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα, περιέχει 32 ιόντα οξυγόνου O^{2-} , 16 ιόντα Fe^{2+} και έχει 64 τετραεδρικά και 32 οκταεδρικά ενδιάμεσα διαστήματα μεταξύ ατόμων. Τα ιόντα οξυγόνου, σχηματίζουν, ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα και τα μικρότερα ιόντα Fe είναι κατανομημένα στα διαστήματα μεταξύ των ατόμων οξυγόνου. Σ' αυτή την αντίστροφη δομή σπινέλιου, 8 ιόντα Fe^{3+} βρίσκονται σε τετραεδρικές θέσεις, ενώ 8 Fe^{3+} καθώς και 8 Fe^{2+} σε οκταεδρικές [11].

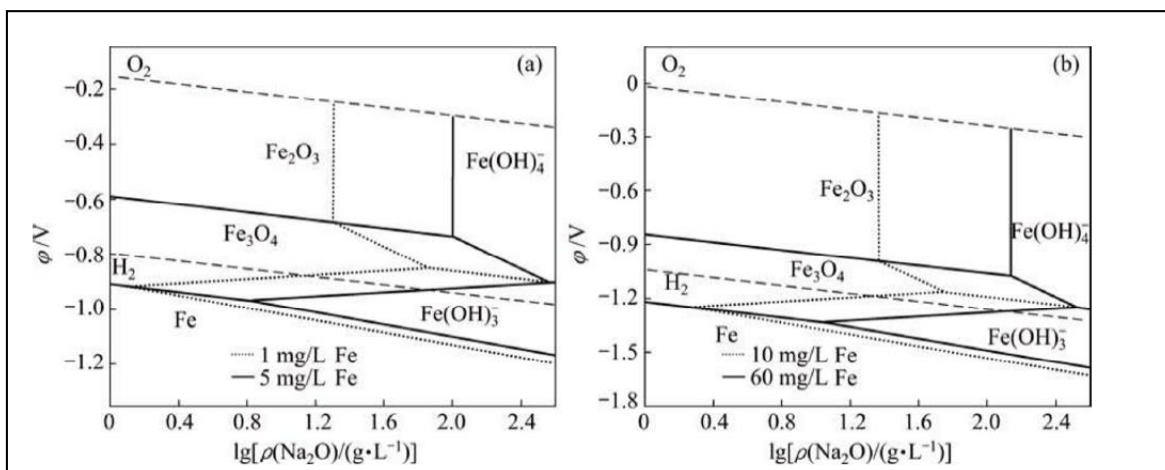
1.3. Μετασχηματισμός αιματίτη σε μαγνητίτη μέσω υδροθερμικής αναγωγής

Παρακάτω, θα αναλυθεί η εργασία, όπου βασίστηκε η παρούσα έρευνα. Η διάσπαση αλουμινούχων ορυκτών και η μετατροπή του αιματίτη σε μαγνητίτη ταυτόχρονα, κατά την διάρκεια του σταδίου εκχύλισης υπό πίεση στη Bayer, είναι ζωτικής σημασίας στους διασπορικούς βωξίτες, οι οποίοι έχουν υψηλή περιεκτικότητα σιδήρου, γιατί επιτρέπει την παράλληλη ανάκτηση σιδήρου βελτιώνοντας σημαντικά την οικονομικότητα της παραγωγής αλούμινας και κατ' επέκταση του αλουμινίου. Συνεπώς, θα εστιάσουμε στον μηχανισμό αναγωγής αιματίτη, με αναγωγικό μέσο τον μεταλλικό σίδηρο για την δημιουργία μαγνητίτη σε συνθήκες παρόμοιες με αυτές που συναντάμε κατά το στάδιο της εκχύλισης υπό πίεση στη Bayer [12].

1.3.1. Θερμοδυναμική ανάλυση του μετασχηματισμού σιδηρούχων φάσεων σε αλκαλικό περιβάλλον

Ο μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, μπορεί να λάβει χώρα, με την αναγωγή μερικών ιόντων Fe^{3+} σε Fe^{2+} και συνεπώς να σχηματιστεί ο μαγνητίτης υπό την επίδραση θερμότητας σε αλκαλικό διάλυμα. Η συγκέντρωση αλκαλίων επηρεάζει κατά πολύ την αντίδραση του αιματίτη. Σχετικά με τα ιόντα σιδήρου όπως τα Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_3^-$, $Fe(OH)_4^{2-}$, $Fe(OH)_2^+$, και $Fe(OH)^{2+}$, ενδέχεται να υπάρχουν στο διάλυμα αλλά τα $Fe(OH)_3^-$ και $Fe(OH)_4^-$ τα συναντάμε κυρίως σε πολύ αλκαλικά περιβάλλοντα, με pH μεγαλύτερα του 10 [13].

Η σχέση μεταξύ δυναμικού αναγωγής (ϕ) και της συγκέντρωσης του αλκαλικού διαλύματος καυστικού νατρίου ($\rho(Na_2O)$) φαίνονται στο *Σχήμα 1.1*. Όπως είναι φανερό, η περιοχή σταθερότητας του Fe_2O_3 και του Fe_3O_4 μερικώς επικαλύπτεται με τη περιοχή σταθερότητας του νερού (το δυναμικό αναγωγής ανάμεσα στη περιοχή που οριοθετούν οι γραμμές οξειδωσης και αναγωγής του νερού σε O_2 και H_2) σε κάθε θερμοκρασία, υποδεικνύοντας ότι τα Fe_2O_3 και Fe_3O_4 είναι σταθερές ενώσεις σε αλκαλικό περιβάλλον υπό το κατάλληλο δυναμικό αναγωγής. Από την άλλη, η περιοχή σταθερότητας του Fe βρίσκεται κάτω από τη περιοχή σταθερότητας του νερού. Αυτό σημαίνει ότι σε μέτρια αναγωγικές συνθήκες ο Fe είναι ασταθής θερμοδυναμικά σε περιβάλλον υδατικού αλκαλικού διαλύματος, πιθανώς αντιδρώντας με το νερό για να σχηματίσει Fe_3O_4 ή $Fe(OH)_3^-$ [12].



Σχήμα 1.1 Θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων του σιδήρου σε αλκαλικό περιβάλλον στους 373 K (a) και στους 553 K (b) [12]

Τώρα, σύμφωνα με τη περιοχή σταθερότητας των Fe_2O_3 , Fe_3O_4 και Fe , όπως φαίνονται στον Πίνακα 1.3, η σταθερή φάση του σιδήρου σε αλκαλικά υδροθερμικά συστήματα εξαρτάται από το δυναμικό αναγωγής, που σημαίνει ότι η μετατροπή του Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας το δυναμικό αναγωγής στο σύστημα του διαλύματος.

Πίνακας 1.3 Πιθανές αντιδράσεις σιδηρούχων ενώσεων σε υδατικά αλκαλικά διαλύματα [12]

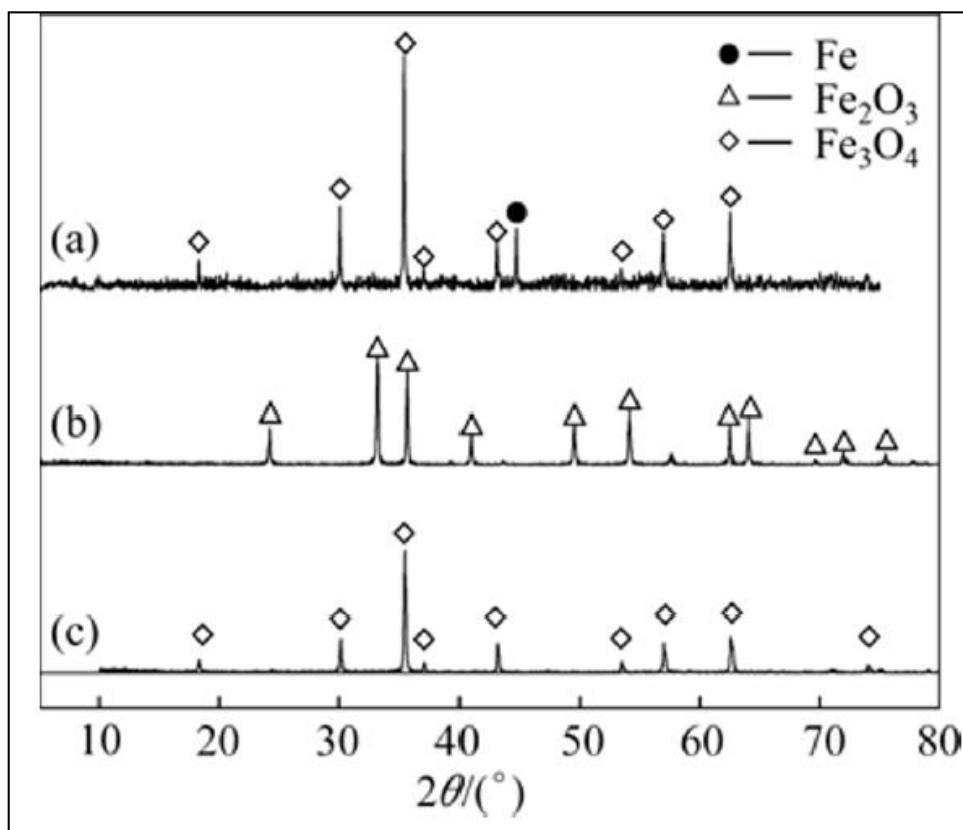
#	Αντίδραση	$\Delta_r G^\circ_{373 \text{ K}}$ (Kj/mol)	$\Delta_r G^\circ_{553 \text{ K}}$ (Kj/mol)
1	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	174.57	232.25
2	$4\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e$	100.86	-69.82
3	$\text{Fe} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 2e$	-173.01	-240.86
4	$3\text{Fe}(\text{OH})_3^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- + 2e$	-268.78	-347.23
5	$3\text{Fe} + 8\text{OH}^- = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 8e$	-787.81	-1069.81
6	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{OH}^-$	135.08	194.97
7	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	65.07	76.54
8	$3\text{Fe}(\text{OH})_4^- + e = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	-30.06	-17.32
9	$\text{Fe}(\text{OH})_4^- + e = \text{Fe}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^-$	79.57	109.97

Ακόμη, φανερώνονται οι συγκεντρώσεις ισορροπίας των $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ στο διάλυμα, τα οποία εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση αλκαλίων του διαλύματος. Η συγκέντρωση ισορροπίας του εκάστοτε ιόντος σιδήρου αυξάνεται με την αύξηση είτε της θερμοκρασίας είτε της αλκαλικότητας στο διάλυμα. Για καθορισμένη θερμοκρασία και αλκαλικότητα, η συγκέντρωση τους σχετίζεται από το δυναμικό αναγωγής του διαλύματος. Το $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ είναι το κύριο δισθενές ιό σιδήρου σε διάλυμα χαμηλού δυναμικού

αναγωγής, συμμετέχοντας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ισορροπίας τόσο με τον Fe όσο και με τον Fe_3O_4 στο διάλυμα.

Από την άλλη, το $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ είναι το κύριο τρισθενές ιόν σιδήρου το οποίο απαντάται σε ισορροπία με τον Fe_2O_3 σε σχετικά υψηλά δυναμικά ενώ βρίσκεται σε ισορροπία με τον μαγνητίτη σε ενδιάμεσα δυναμικά αναγωγής.

Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι ο Fe_3O_4 μπορεί να σχηματιστεί στα ενδιάμεσα δυναμικά αναγωγής και σε υψηλή αλκαλικότητα μέσω ενός ομογενούς μηχανισμού αντίδρασης των ιόντων τρισθενούς σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ και δισθενούς σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ επειδή ο Fe_3O_4 είναι η μόνη στερεή σταθερή φάση σε αυτές τις συνθήκες και προφανώς έχει την χαμηλότερη διαλυτότητα. Τα ιόντα τρισθενούς και δισθενούς σιδήρου $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ παράγονται στο υδατικό διάλυμα ανάλογα από την διάλυση των Fe_2O_3 και Fe. Στην προαναφερθείσα εργασία, έγιναν δοκιμές με διάλυμα καυστικού νατρίου με συγκέντρωση ($\rho(\text{Na}_2\text{O})$) 280 g/L στους 553 K για 60 min και οι αναλύσεις των στερεών καταλοίπων που προκύπτουν παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2.

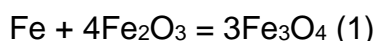


Σχήμα 1.2 Διάγραμμα XRD από σιδηρούχες ενώσεις σε διάλυμα καυστικού νατρίου με συγκέντρωση ($\rho(\text{Na}_2\text{O})$) 280 g/L στους 553 K για 60 min: (a) 20 g/L Fe, (b) 100 g/L Fe_2O_3 , (c) 20 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3

Όπως είναι διακριτό, στην περίπτωση που στο διάλυμα συνυπάρχουν ο Fe και ο Fe₂O₃ παρατηρείται η εμφάνιση του Fe₃O₄ και μόνο. Αυτό σημαίνει πως ο Fe₂O₃ μετασχηματίστηκε πλήρως στο αλκαλικό διάλυμα με την παρουσία του Fe.

Στην πρώτη περίπτωση που έχει προστεθεί μόνο ο Fe, παρατηρούμε ότι έχει μετασχηματιστεί στο αλκαλικό διάλυμα σε Fe₃O₄, αλλά όχι πλήρως καθώς έχει απομείνει ακόμη ο Fe. Και για την δεύτερη περίπτωση, όπως είναι προφανές, δεν παρατηρούμε καμία αλλαγή. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε υψηλές θερμοκρασίες και σε αλκαλικό περιβάλλον, ο Fe₂O₃ δεν μπορεί να μετασχηματιστεί αλλά ο Fe μόνος του και η συνύπαρξή του με τον Fe₂O₃ μπορούν να επιφέρουν τον σχηματισμό του Fe₃O₄.

Συνοψίζοντας, από το Σχήμα 1.1 και 1.2 μπορούμε να πούμε ότι η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα για τον μετασχηματισμό σε υψηλές θερμοκρασίες είναι η εξής:



Τέλος, θεωρητικά ο Fe₂O₃ στο σύστημα μπορεί να μετασχηματιστεί πλήρως με την προσθήκη Fe ίσο με 8.75 % του Fe₂O₃ (αναλογία μαζών). Συνεπώς μία πολύ μικρή ποσότητα Fe, είναι ικανή να πραγματοποιήσει τον μετασχηματισμό [12].

1.3.1.1. Επίδραση αλκαλικότητας

Προκειμένου να διευκρινιστεί η επίδραση της αλκαλικότητας στην αναγωγή του αιματίτη με αναγωγικό μέσο τον μεταλλικό σίδηρο, έχουν γίνει διάφορα πειράματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καυστικού νατρίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.

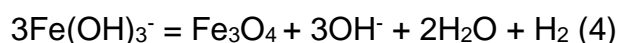
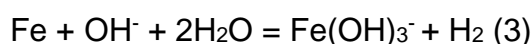
Η αλκαλικότητα του διαλύματος διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στον βαθμό μετατροπής των Fe και Fe₂O₃, και συγκεκριμένα ο βαθμός μετατροπής αυξάνει με την αύξηση της αλκαλικότητας. Συνάμα, σύμφωνα με τις θερμοδυναμικές αναλύσεις που φαίνονται στο Σχήμα 1.1, η σταθερή φάση των σιδηρούχων ενώσεων σε αλκαλικά διαλύματα, εξαρτάται από το αναγωγικό δυναμικό.

Επιπλέον, η θερμοδυναμική σταθερότητα υποδεικνύει ότι υπάρχουν τουλάχιστον δύο μηχανισμοί για τον μετασχηματισμό του Fe σε Fe₃O₄ σε αλκαλικά

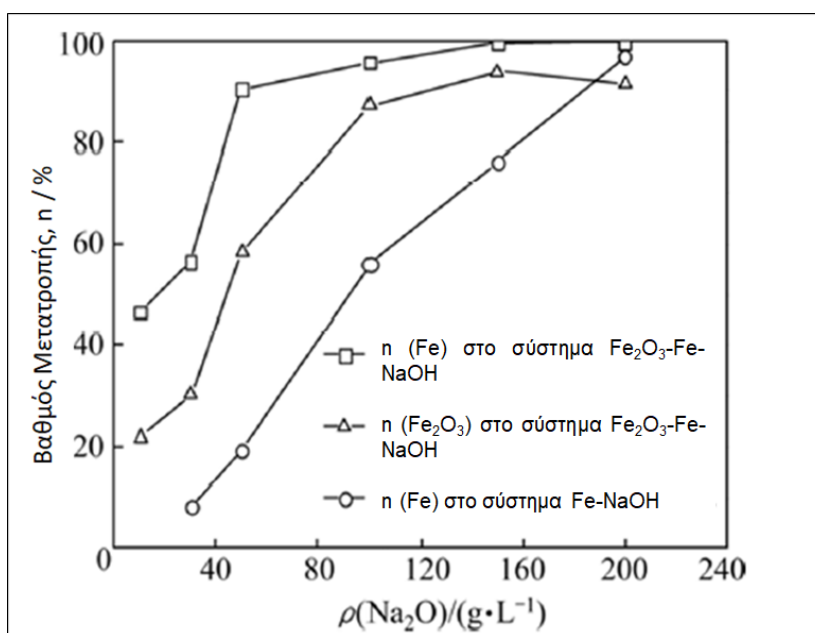
διαλύματα. Ο ένας μηχανισμός, οδηγεί στην άμεση αντίδραση του Fe με το H₂O ώστε να σχηματιστεί Fe₃O₄ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Ο άλλος μηχανισμός θεωρεί ότι ο Fe αντιδρά πρώτα με το αλκαλικό διάλυμα με σκοπό τον σχηματισμό Fe(OH)₃⁻, το οποίο στη συνέχεια μετασχηματίζεται σε Fe₃O₄ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στην περίπτωση του πρώτου μηχανισμού, σύμφωνα με την αντίδραση (2), η διαδικασία μετασχηματισμού του Fe θα ήταν ανεξάρτητη της αλκαλικότητας του διαλύματος. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαδίζει με τα γεγονότα στο Σχήμα 1.3. Όσον αφορά τον δεύτερο μηχανισμό, ο Fe(OH)₃⁻ είναι το ενδιάμεσο προϊόν, όπου η συγκέντρωση ισορροπίας τους αυξάνει με την αύξηση της αλκαλικότητας, και ως εκ τούτου, ευνοείται η αντίδραση (3) και μετέπειτα προκύπτει ο Fe₃O₄ όπως φαίνεται στην αντίδραση (4). Από τα πειραματικά αποτελέσματα, φαίνεται να επαληθεύεται ο δεύτερος μηχανισμός. Έτσι, η μετατροπή του Fe σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα, κατά πάσα πιθανότητα ακολουθεί τον δεύτερο μηχανισμό.



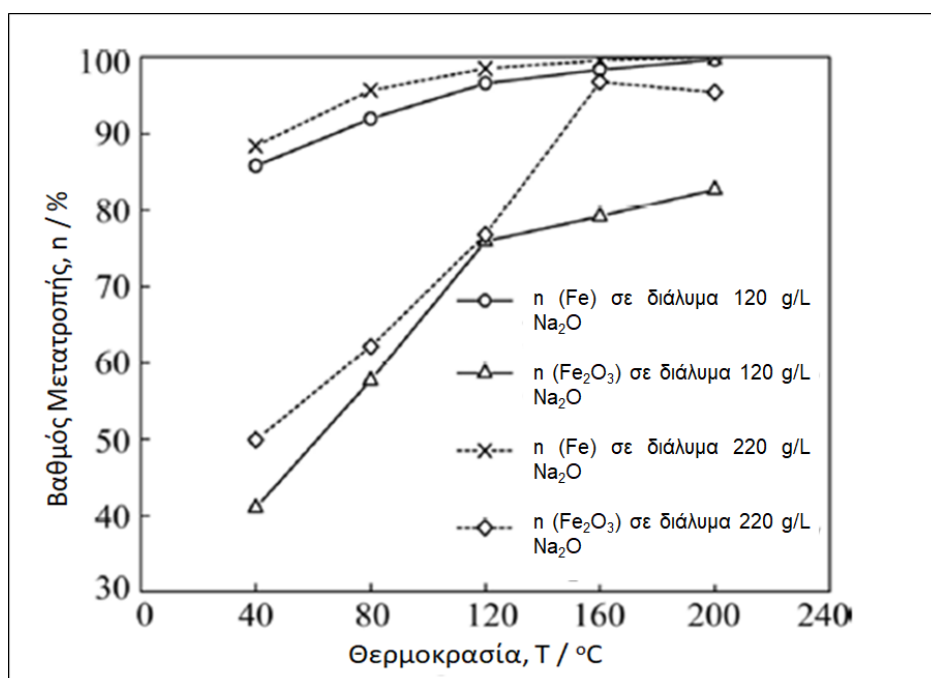
Σχήμα 1.3 Σχέση βαθμού μετατροπής του Fe και Fe₂O₃ συναρτήσει της αλκαλικότητας για 10 g/L Fe και 100g/L Fe₂O₃ σε θερμοκρασία 553 K για χρόνο 60 min [12]

Παρομοίως, η αντίδραση του Fe_2O_3 και του Fe με σκοπό τον σχηματισμό Fe_3O_4 πιθανολογείται ότι υφίσταται υπό τις αντιδράσεις των Fe_2O_3 ή και Fe με το αλκαλικό υδατικό διάλυμα, λόγω του γεγονότος ότι οι βαθμοί μετατροπής τους, έχουν ισχυρή εξάρτηση από την αλκαλικότητα του διαλύματος [12].

1.3.1.2. Επίδραση θερμοκρασίας

Σύμφωνα με τα παραπάνω, θερμοδυναμικά, ο αιματίτης είναι εφικτό να αναχθεί σε μαγνητίτη με αναγωγικό μέσο τον σίδηρο σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα ακόμα και στους 373 K. Όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να αυξηθεί και η συγκέντρωση των $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ και συνεπώς να επηρεάζεται ο σχηματισμός του μαγνητίτη.

Έτσι, είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση επιρροής της θερμοκρασίας στην αναγωγή του αιματίτη. Οι διακυμάνσεις των βαθμών μετατροπής των Fe και Fe_2O_3 συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.

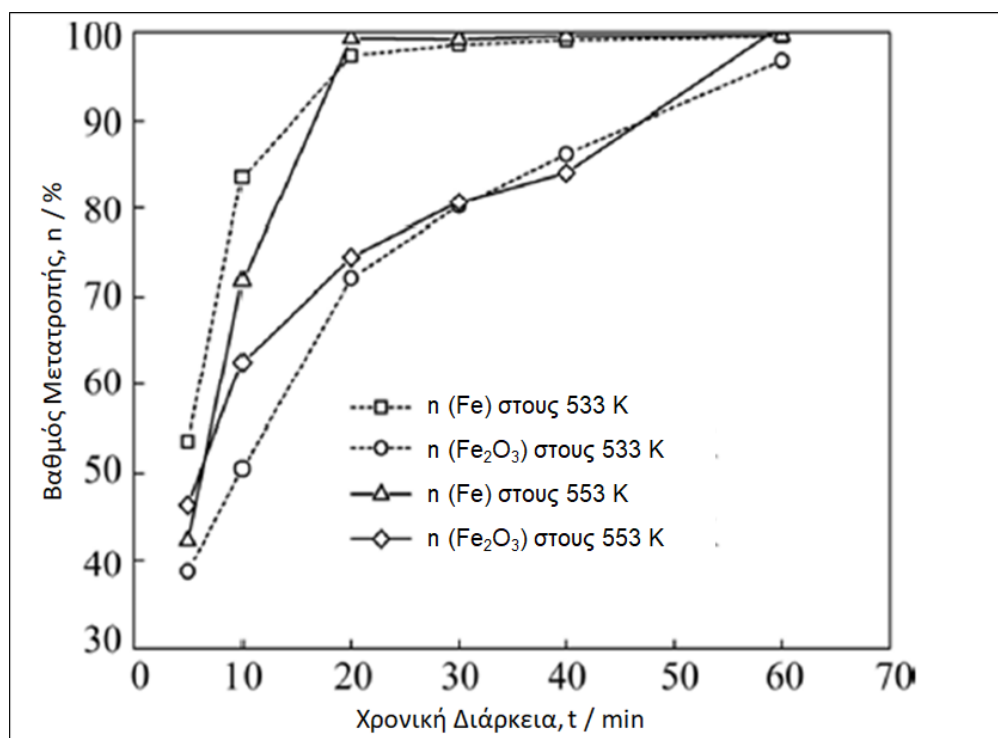


Σχήμα 1.4 Συσχέτιση των βαθμών μετατροπής των Fe και Fe_2O_3 και της θερμοκρασίας με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe_2O_3 αντιδρώντας για 60 min [12]

Όπως είναι φανερό, η θερμοκρασία έχει θετική συνεισφορά στον βαθμό μετατροπής των Fe και Fe_2O_3 σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα, υποδηλώνοντας πως η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τον σχηματισμό Fe_3O_4 . Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες, στην επιτάχυνση της αντίδρασης κινητικά και στην αύξηση στη συγκέντρωση ισορροπίας των ιόντων σιδήρου θερμοδυναμικά [12].

1.3.1.3. Επίδραση χρονικής διάρκειας

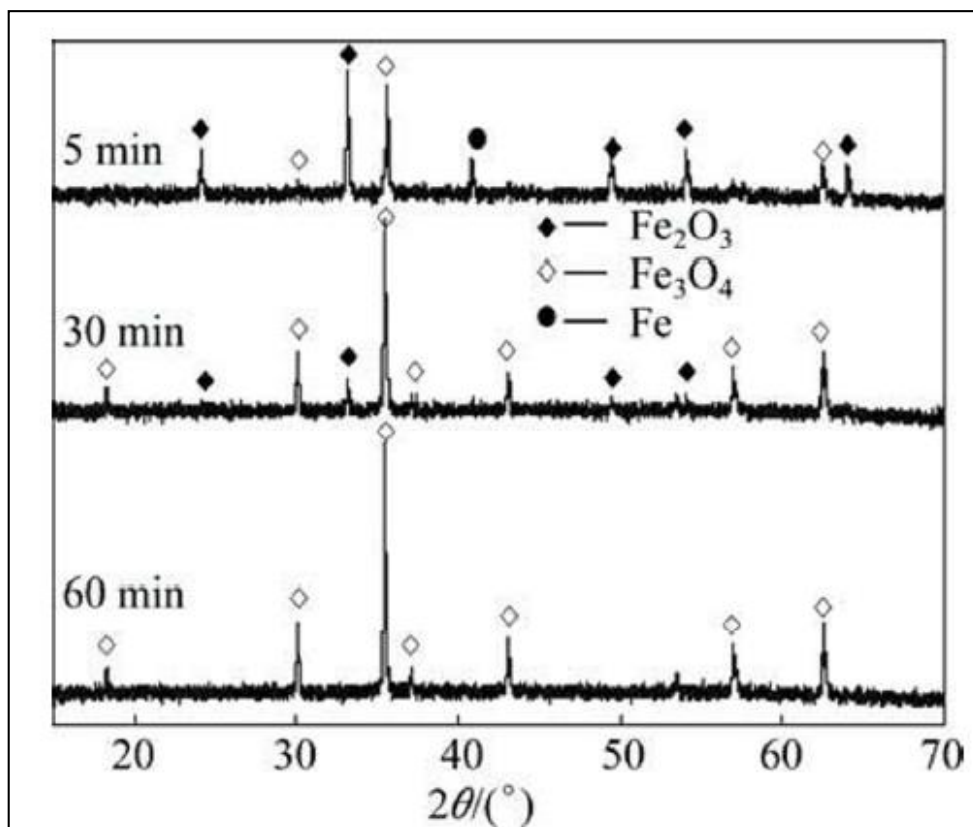
Ο καθορισμός της συσχέτισης ανάμεσα στον βαθμό απόδοσης και στην χρονική διάρκεια είναι πολύ σημαντικός για την κατανόηση του μηχανισμού αναγωγής αιματίτη σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα. Γι' αυτό, η κινητική των αντιδράσεων μετατροπής σε μαγνητίτη στους 533 K και 553 K παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.5 και η ορυκτολογία των σχηματιζόμενων φάσεων στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.5 Συσχέτιση βαθμού απόδοσης των Fe και Fe₂O₃ και της χρονικής διάρκειας με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe₂O₃ και 220 g/L Na₂O [12]

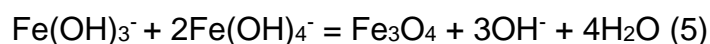
Όπως είναι εμφανές στο Σχήμα 1.5, βαθμός απόδοσης των Fe και Fe₂O₃ αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής. Ο βαθμός απόδοσης του Fe αυξάνεται σχεδόν ακαριαία και μόνο 20 min είναι απαραίτητα για να ολοκληρωθεί πλήρως η μετατροπή του. Από την άλλη ο βαθμός απόδοσης του Fe₂O₃ αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του χρόνου και περίπου 60 min είναι απαραίτητα για την ολοκλήρωση της μετατροπής του στους 553 K. Κάτι τέτοιο φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 1.6.

Το γεγονός ότι ο μετασχηματισμός του Fe είναι πολύ πιο γρήγορος σε σχέση με τον μετασχηματισμό του Fe₂O₃, υποδηλώνει πως οι δύο αυτοί μετασχηματισμοί δεν λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του Fe₃O₄ δεν πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης (1) άμεσα.



Σχήμα 1.6 Διάγραμμα XRD των στερεών καταλοίπων της αντίδρασης των Fe και Fe₂O₃ σε αλκαλικό υδατικό διάλυμα στους 533 K και για διαφορετικούς χρόνους με 10 g/L Fe και 100 g/L Fe₂O₃ και 220 g/L Na₂O [12]

Ο πιθανότερος μηχανισμός που μπορεί να εξηγήσει τη δημιουργία Fe₃O₄ περιλαμβάνει την αρχική διάλυση του Fe και Fe₂O₃ σε Fe(OH)₃⁻ και Fe(OH)₄⁻ αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο Fe₃O₄ δημιουργείται από την αντίδραση ανάμεσα σε Fe(OH)₃⁻ και Fe(OH)₄⁻ σύμφωνα με την αντίδραση (5).



Υπάρχουν και άλλες ενδείξεις που συνηγορούν σε αυτή την άποψη. Σύμφωνα με το Σχήμα 1.1, η υψηλή αλκαλικότητα σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία, λειτουργούν ευεργετικά για τις αντιδράσεις Fe και Fe₂O₃ για την δημιουργία Fe(OH)₃⁻ και Fe(OH)₄⁻ αντίστοιχα, από θερμοδυναμικής άποψης. Ακόμη, ο βαθμός απόδοσης και των δύο αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και της αλκαλικότητας.

Τέλος, το H₂ ως αναγωγικό μέσο, ενδέχεται να αναγάγει το Fe³⁺ σε Fe₃O₄. Παρ' όλα αυτά, έχοντας υπόψη την εξαιρετικά μικρή διαλυτότητα του H₂ σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα, και ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, το εάν επηρεάζει τη δημιουργία του Fe₃O₄ παραμένει προς το παρόν αμφίβολο [12].

1.3.2. Θεωρητικά συμπεράσματα

Αρχικά η υδροθερμική αναγωγή του Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 είναι εφικτή θερμοδυναμικά υπό κατάλληλά οξειδωαναγωγικά δυναμικά σε υδατικό αλκαλικό διάλυμα. Η υψηλή συγκέντρωση αλκαλικότητας και η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να αυξήσει τις συγκεντρώσεις ισορροπίας των $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Ακόμη, η υδροθερμική αναγωγή του Fe_2O_3 σε Fe_3O_4 σε υδατικό αλκαλικό διάλυμα, ενδέχεται να γίνεται σε δύο στάδια. Πρώτον, τα $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ να σχηματίζονται εξαιτίας της διάλυσης των Fe και Fe_2O_3 , αντιστοίχως, έπειτα ο Fe_3O_4 να σχηματίζεται από την αντίδραση μεταξύ των $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία, θα εξετάσει την αναγωγή του καθαρού αιματίτη σε μαγνητίτη, μελετώντας τις ίδιες παραμέτρους με την παραπάνω έρευνα, με στόχο την αξιοποίηση αυτής της μεθόδου για την κατεργασία του βωξίτη (χημικός εμπλουτισμός), ως ενδιάμεσο στάδιο της μέθοδο Bayer.

2. Πειραματικό Μέρος

2.1. Προγραμματισμός πειραμάτων

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως μελετήθηκε η αναγωγή του αιματίτη σε μαγνητίτη μέσω υδροθερμικών πειραμάτων. Εξετάστηκαν τέσσερις βασικοί παράγοντες, η συγκέντρωση του διαλύματος καυστικού νατρίου, η θερμοκρασία του πολφού, η χρονική διάρκεια του πειράματος και τέλος η συγκέντρωση του μεταλλικού σιδήρου. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 18 πειράματα, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Το σύνολο των πειραμάτων με τις παραμέτρους που τροποποιήθηκαν

#	Κωδικός	Συγκέντρωση Na ₂ O (g/L)	Χρονική Διάρκεια (h)	Θερμοκρασία (°C)	Συγκέντρωση Fe (g/L)
1	1H16012	120	1	160	10
2	1H18012	120	1	180	10
3	1H20012	120	1	200	10
4	2H16012	120	2	160	10
5	2H20012	120	2	200	10
6	2H2001212	120	2	200	12
7	2H25012	120	2	250	10
8	4H16012	120	4	160	10
9	4H20012	120	4	200	10
10	1H16022	220	1	160	10
11	1H20022	220	1	200	10
12	2H16022	220	2	160	10
13	2H18022	220	2	180	10
14	2H20022	220	2	200	10
15	2H200225	220	2	200	5
16	2H200228	220	2	200	8
17	4H16022	220	4	160	10
18	4H20022	220	4	200	10

Τα πειράματα χωρίζονται σε δύο μεγάλες σειρές, σε αυτά που διενεργήθηκαν με διάλυμα 120 g/L Na₂O και σε αυτά με 220 g/L Na₂O. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν 160 °C, 180 °C, 200 °C και οι 250 °C. Επίσης, η χρονική τους διάρκεια ήταν, της μίας, των δύο και των τεσσάρων ωρών. Τέλος, η συγκέντρωση του μεταλλικού σιδήρου, στα περισσότερα πειράματα ήταν σταθερή και ίση με 10g/L, ενώ σε τρία πειράματα όπου εξετάστηκε η επίδρασή της ήταν ίση με σε 5 g/L, 8 g/L και 12 g/L.

Ο όγκος του υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου ήταν για όλα τα πειράματα 300 mL και η πυκνότητα πολφού του αιματίτη στο διάλυμα για όλα τα πειράματα ήταν 100 g/L. Η ταχύτητα ανάδευσης παρέμεινε σταθερή στα 400 rpm. Η συγκεκριμένη επιλογή έγινε δεδομένου ότι ο πολφός πρέπει να βρίσκεται σε συνεχή αιώρηση χωρίς όμως να δημιουργείται έντονα τυρβώδης ροή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Έτσι επιλέχθηκε μία χαμηλή προς μεσαία ταχύτητα ανάδευσης.

2.2. Πρώτες ύλες

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι εξής πρώτες ύλες: αιματίτης (Sigma Aldrich) με κοκκομετρία <5 μm και καθαρότητας >99.99 %, καυστικό νάτριο (Honeywell Fluka) σε μορφή pellets με πυκνότητα 2.13 g/cm³ στους 20 °C, και μεταλλικός σίδηρος (Sigma Aldrich) καθαρότητας >99 %.

2.3. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα καυστικού νατρίου περιεκτικότητας 120g/L Na₂O (155.20 g/L NaOH) και 220 g/L Na₂O (284.20 g/L NaOH). Για την διεξαγωγή του πειράματος, απαιτούνται 300 mL υδατικού διαλύματος καυστικού νατρίου το οποίο εκχύνεται στο αυτόκλειστο (Watlow), *Εικόνα 2.1*.

Επόμενο βήμα, αποτελεί η ζύγιση των απαιτούμενων ποσοτήτων αιματίτη και μεταλλικού σιδήρου, δεδομένου των αναλογιών, για τα 300 mL διαλύματος. Αφού ζυγιστούν, μεταφέρονται και αυτά στο αυτόκλειστο, το οποίο είναι έτοιμο πλέον να τεθεί σε λειτουργία. Με το πέρας της διάρκειας του πειράματος, γίνεται σύνδεση του αυτοκλείστου με τα σωληνάκια ψύξης του πολφού, και απενεργοποιείται ο θερμομανδύας. Όταν η θερμοκρασία φτάσει τους 80 °C, τότε αφαιρείται το αυτόκλειστο από την βάση του. Στη συνέχεια γίνεται η διήθηση του διαλύματος ώστε να περισυλλεχθούν οι στερεές φάσεις, οι οποίες σε επόμενο

στάδιο πρόκειται να αναλυθούν. Σημειώνεται πως η διήθηση γίνεται εν θερμώ παρουσία κενού, που επιτυγχάνεται με την αντλία κενού. Τα φίλτρα (Whatman) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρου 150 mm και διαπερατότητας 0.45 μm .



Εικόνα 2.1 Η πειραματική διάταξη του αυτοκλείστου

Μετά την διήθηση, το φίλτρο με το στερεό δείγμα τοποθετούνται στο πυριαντήριο στους 100 °C για 24 h, ώστε να αποβληθεί η παραμένουσα υγρασία. Τέλος, ακολουθεί λειοτρίβηση ποσότητας 5 g, από τα στερεά κατάλοιπα της διήθησης σε γουδί, μηχανικά για να επιτευχθεί ομοιογένεια στο δείγμα μας καθώς

και η κατάλληλη κοκκομετρία ώστε να μελετηθεί με περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD).

2.3.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (X - Ray Diffraction, XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, είναι μία μέθοδος που βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων Χ, κάτω από ορισμένες συνθήκες αλληλεπίδρασής τους με την ύλη. Αποτελεί μία από τις βασικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών, επιτρέποντας ποιοτική και ποσοτική ανάλυση φάσεων καθώς και τον προσδιορισμού του κρυσταλλογραφικού ιστού. Τα βασικά μέρη μίας πειραματικής διάταξης XRD, είναι:

1. Η πηγή ακτίνων Χ
2. Το γωνιόμετρο
3. Ο μονοχρωμάτορας
4. Ο ανιχνευτής της ακτινοβολίας (απαριθμητής).

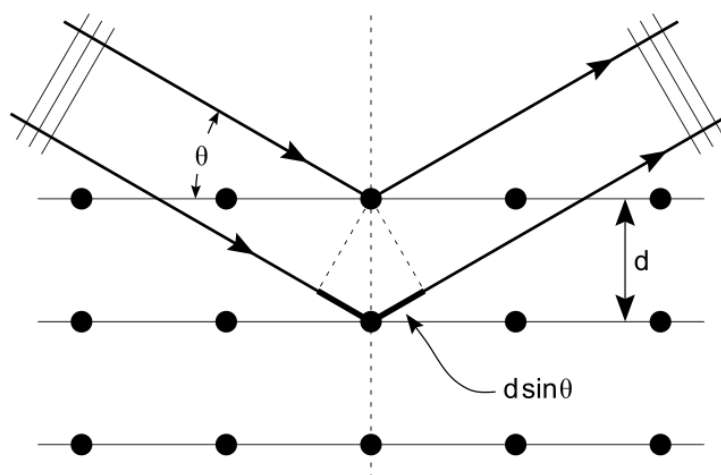
Στα κρυσταλλικά υλικά, η διαπλεγματική απόσταση, είναι ίδια τάξη μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Συνεπώς, καθορίζοντας την γωνία πρόσπτωσης (θ), της δέσμης ακτίνων Χ, οι οποίες έχουν συγκεκριμένο μήκους κύματος (λ), γίνεται ο προσδιορισμός της διαπλεγματικής απόστασης (d).

Τα προσδιορισθέντα d , είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης/ενώσεων που συνιστούν το εξεταζόμενο υλικό. Η ένταση της περιθλόμενης ακτινοβολίας, σε κάθε γωνία θ , είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Η σχέση που συνδέει αυτά τα μεγέθη, δίνεται από την εξίσωση του Bragg (7):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (7)$$

όπου n , η τάξη της περίθλασης (στις περισσότερες περιπτώσεις ισχύει η πρώτη τάξης περίθλαση, δηλαδή $n=1$)

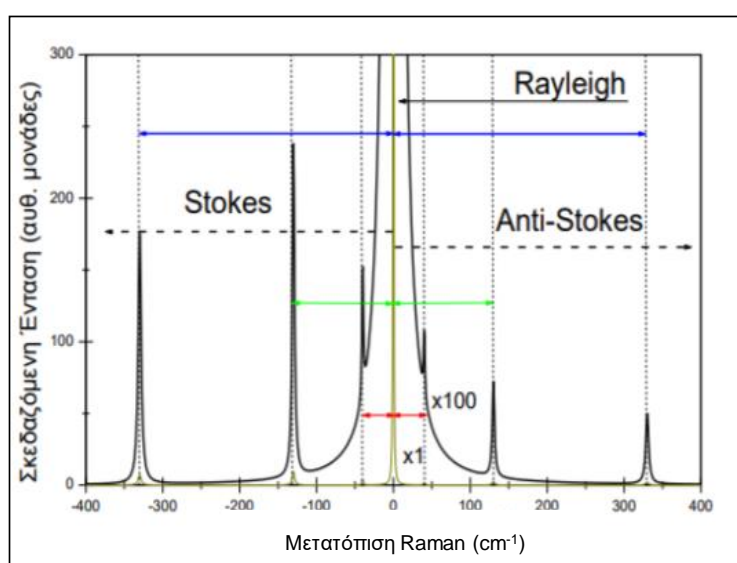
Με αυτό τον τρόπο, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μίας κρυσταλλικής φάσης με κατάλληλη μέτρηση έντασης της ακτινοβολίας, σε καθορισμένη γωνία θ . Οι κορυφές του διαγράμματος δηλώνουν την κρυσταλλική δομή και μόνο σε αυτές έχουμε ανάκλαση ακτινοβολίας. Όσο πιο οξεία είναι η κορυφή τόσο εντονότερα κρυσταλλική είναι η φάση. Από το εύρος των κορυφών μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων [15].



Εικόνα 2.2 Σχηματική απεικόνιση της περίθλασης ακτίνων Χ στα κρυσταλλικά επίπεδα

2.3.2. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μία μέθοδος μη ελαστικής σκέδασης φωτός η οποία παίρνει το όνομά της από το αντίστοιχο φαινόμενο. Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη καταστρεπτική πειραματική μέθοδος χαρακτηρισμού υλικών, η οποία στηρίζεται στο φαινόμενο της μη ελαστικής σκέδασης του φωτός. Κατά το φαινόμενο Raman, όταν κάποιο υλικό σύστημα αέριο, υγρό ή στερεό ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος), τότε η διάχυτη ακτινοβολία, που σκεδάζεται, περιέχει νέες φασματικές περιοχές. Ένα φάσμα Raman, στο οποίο καταγράφεται η έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, συναρτήσεως της συχνότητας, έχει τη μορφή που φαίνεται στο παρακάτω Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3 Τυπικό φάσμα σκέδασης Raman, στο οποίο φαίνονται η ζώνη ελαστικής σκέδασης (Rayleigh) και οι ζώνες μη ελαστικής σκέδασης (Stokes και AntiStokes)

Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Οι διεγέρσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μονοσωματιδιακές κινήσεις, (π.χ. κίνηση ελευθέρων ηλεκτρονίων, κινήσεις απομονωμένων ατόμων ή προσμίξεων), είτε συλλογικές. Ανάλογα με τον τρόπο που περιγράφονται οι κινήσεις αυτές και η αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διέγερσης, έχουμε μία κλασική ή μία κβαντική ερμηνεία του φαινομένου Raman [16].

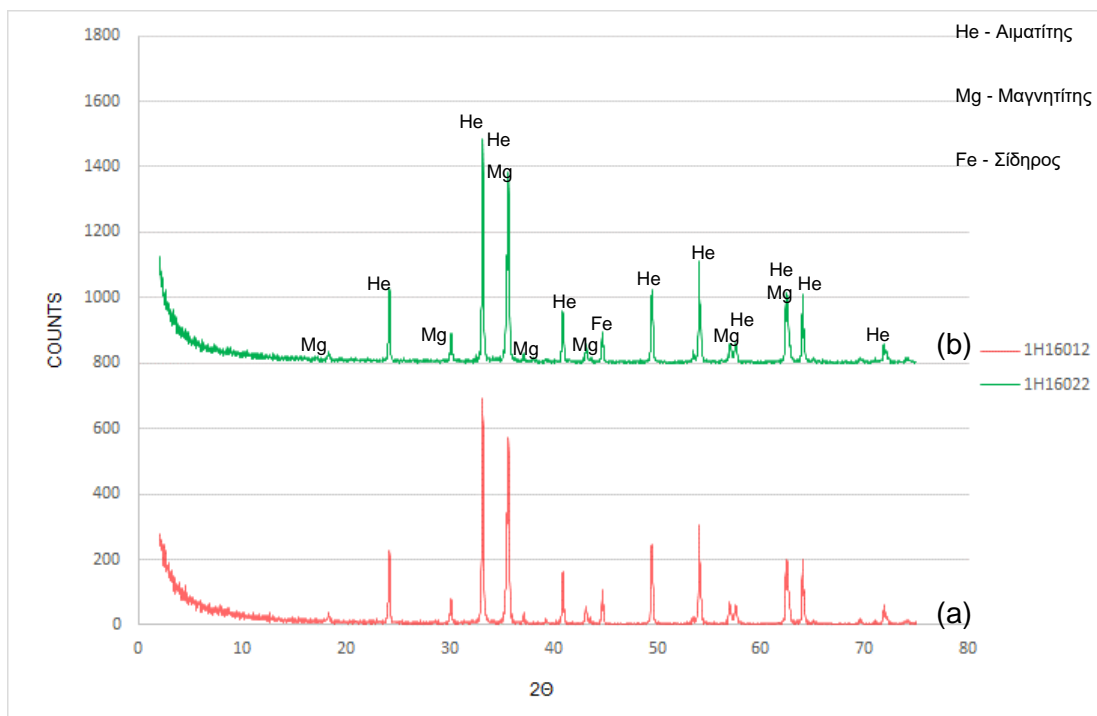
3. Αποτελέσματα

3.1. Αποτελέσματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD)

Στα παρακάτω διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) αναλύθηκαν τα στερεά κατάλοιπα της εν θερμώ διήθησης, τα οποία προέκυψαν από τα πειράματα υδροθερμικής αναγωγής του αιματίτη προς μαγνητίτη με την παρουσία μεταλλικού σιδήρου.

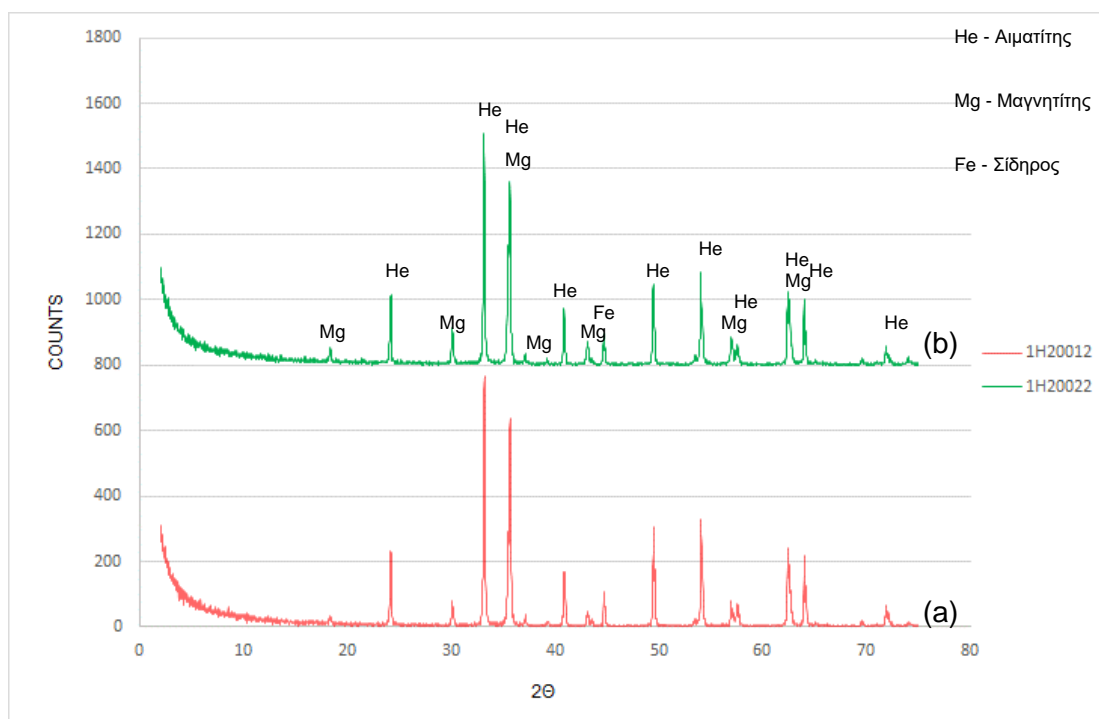
3.1.1. Επίδραση συγκέντρωσης καυστικού νατρίου

Στο Σχήμα 3.1, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=1\text{ h}$. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



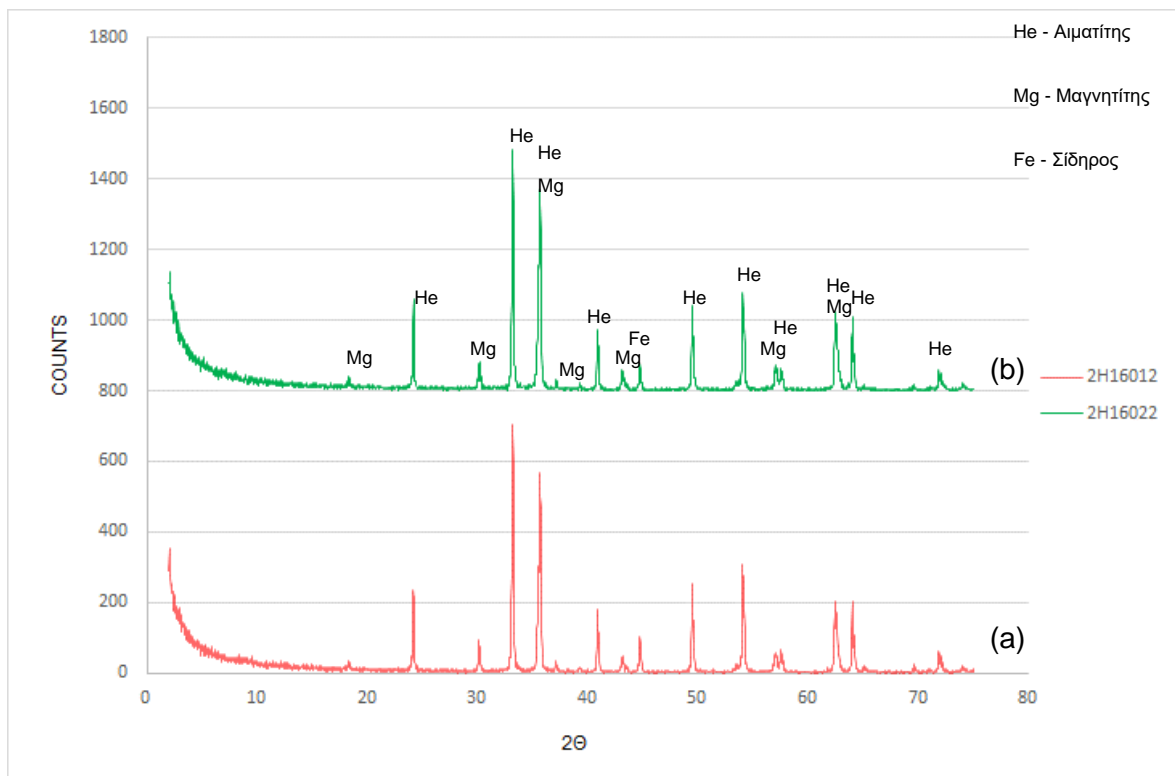
Σχήμα 3.1 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.2, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=1\text{ h}$. Επίσης φαίνεται ο μερικός μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



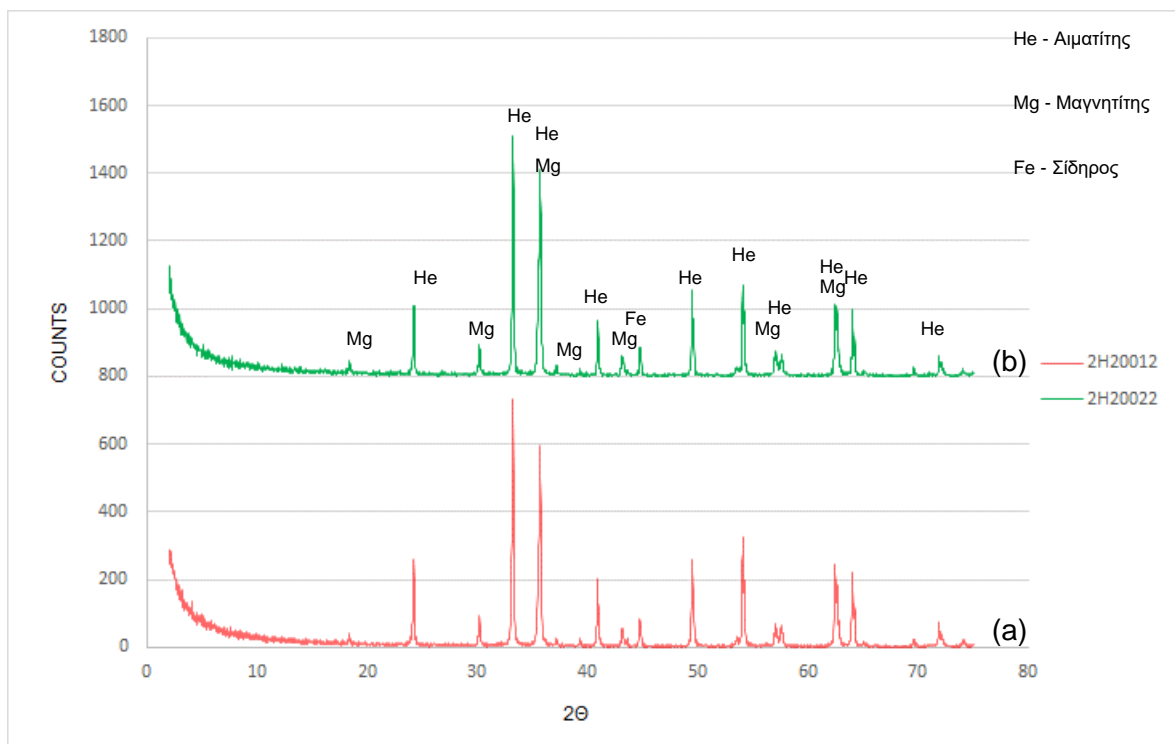
Σχήμα 3.2 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Στο επόμενο Σχήμα 3.3, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=2\text{ h}$. Παρατηρείται κι εδώ μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



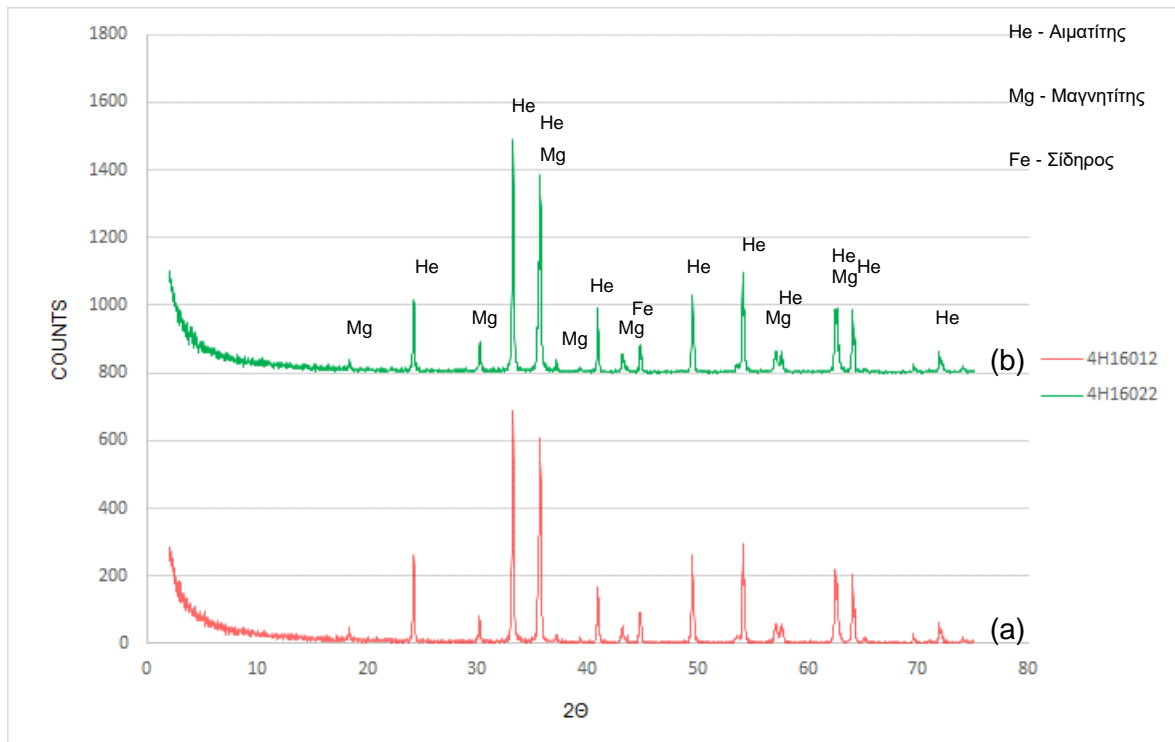
Σχήμα 3.3 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.4, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=2\text{ h}$. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



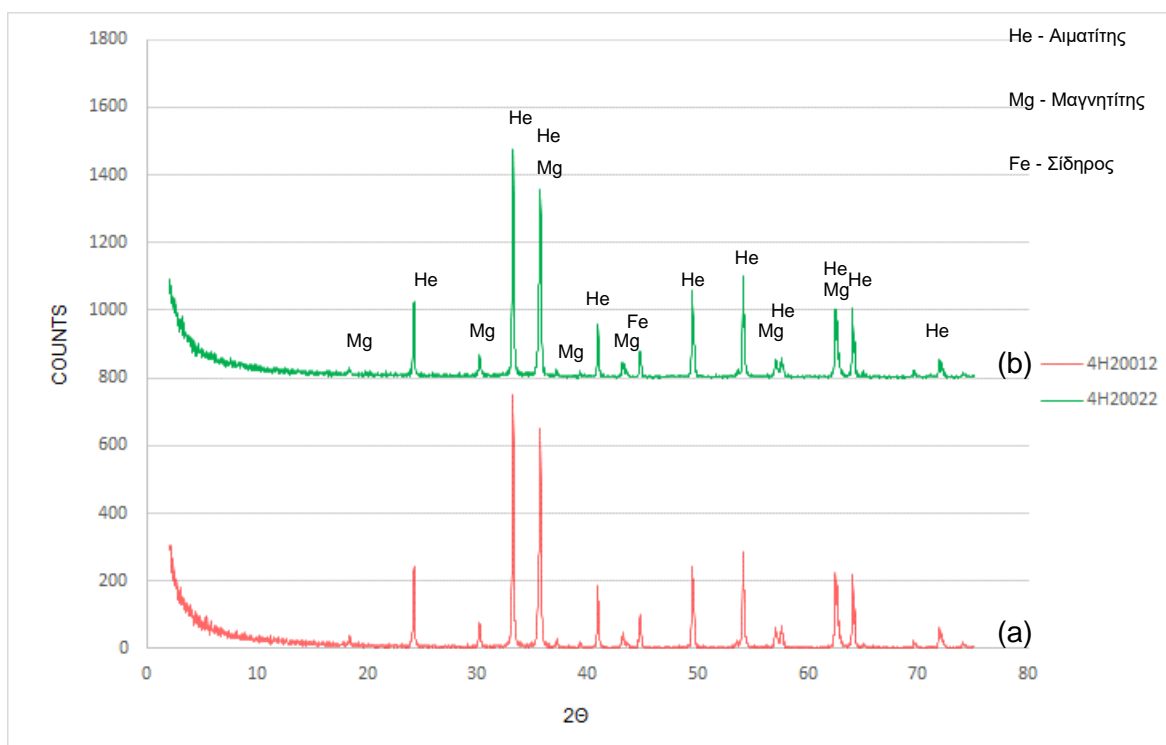
Σχήμα 3.4 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=2\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Στο Σχήμα 3.5, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=4\text{ h}$. Είναι εμφανής ο μερικός μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



Σχήμα 3.5 Διάγραμμα XRD για $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.6, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε Na_2O ((a) 120 g/L και (b) 220 g/L), για θερμοκρασία $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=4\text{ h}$. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.

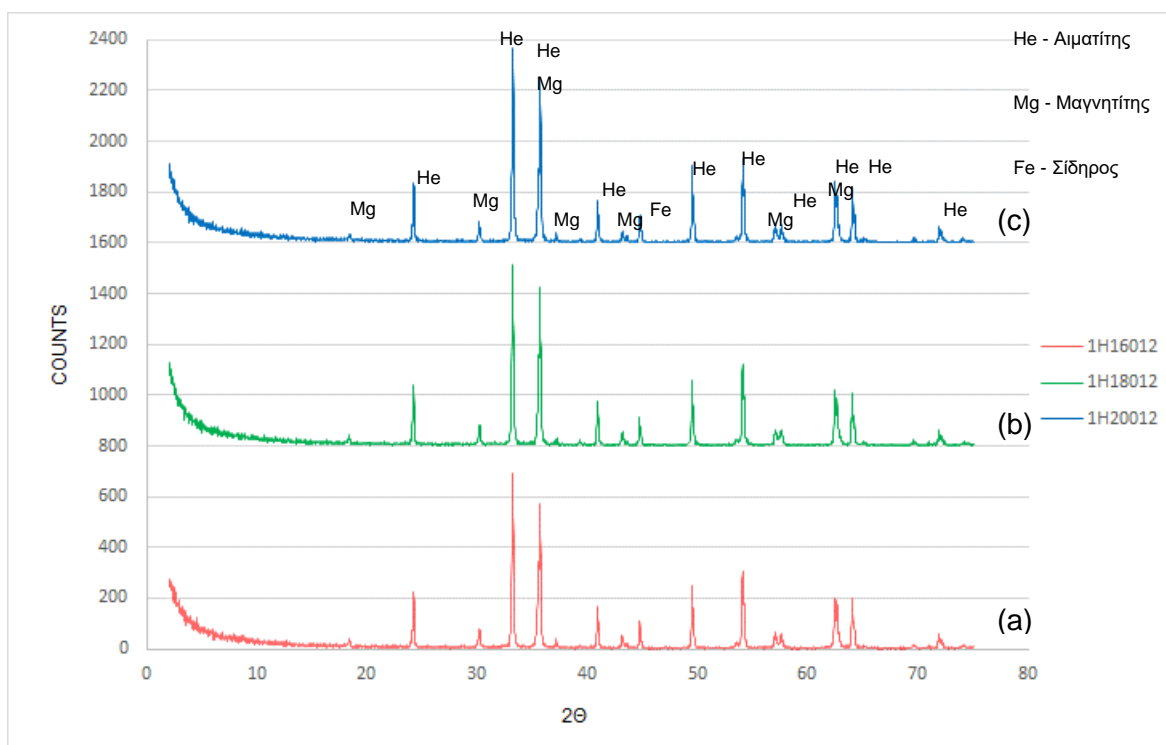


Σχήμα 3.6 Διάγραμμα XRD για $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο συγκεντρώσεις Na_2O (a) 120 g/L και (b) 220 g/L

Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται η συγκέντρωση καυστικού νατρίου, να μην επηρεάζει τον μετασχηματισμό, καθώς σε όλες τις περιπτώσεις δεν φαίνονται μεταβολές στα διαγράμματα.

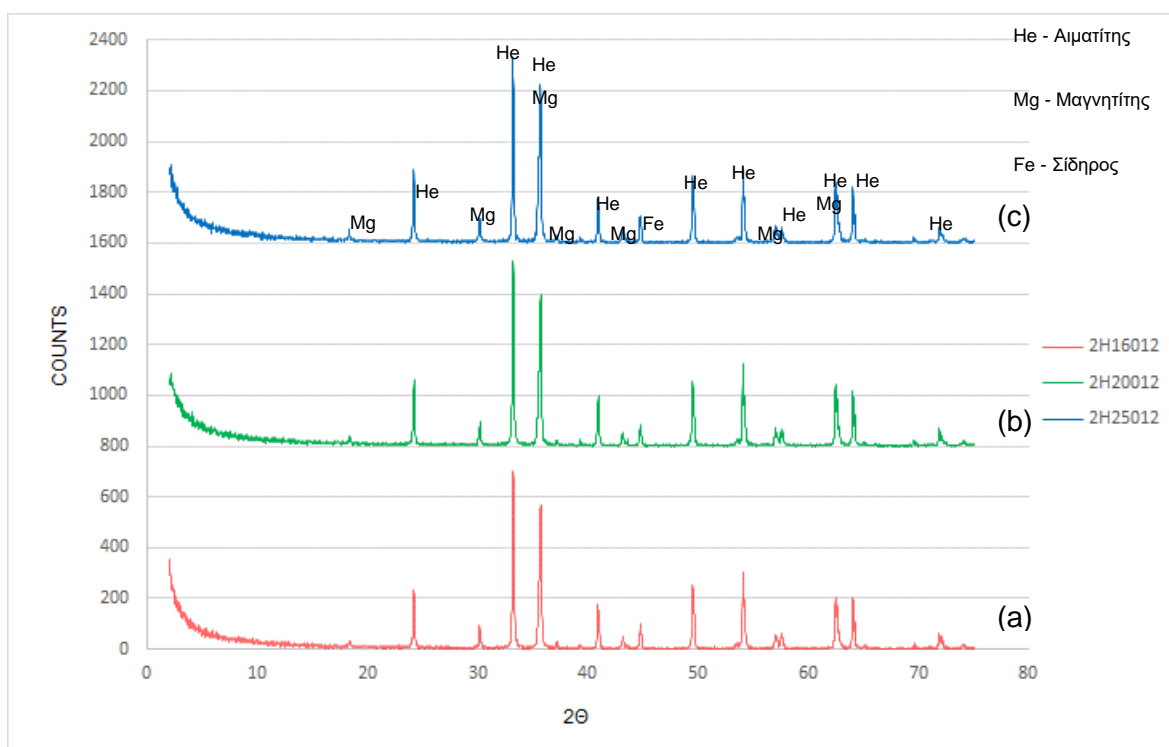
3.1.2. Επίδραση θερμοκρασίας

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.7, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (c) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) για συγκέντρωση διαλύματος $120\text{ g/L Na}_2\text{O}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=1\text{ h}$. Παρατηρείται ξανά, μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



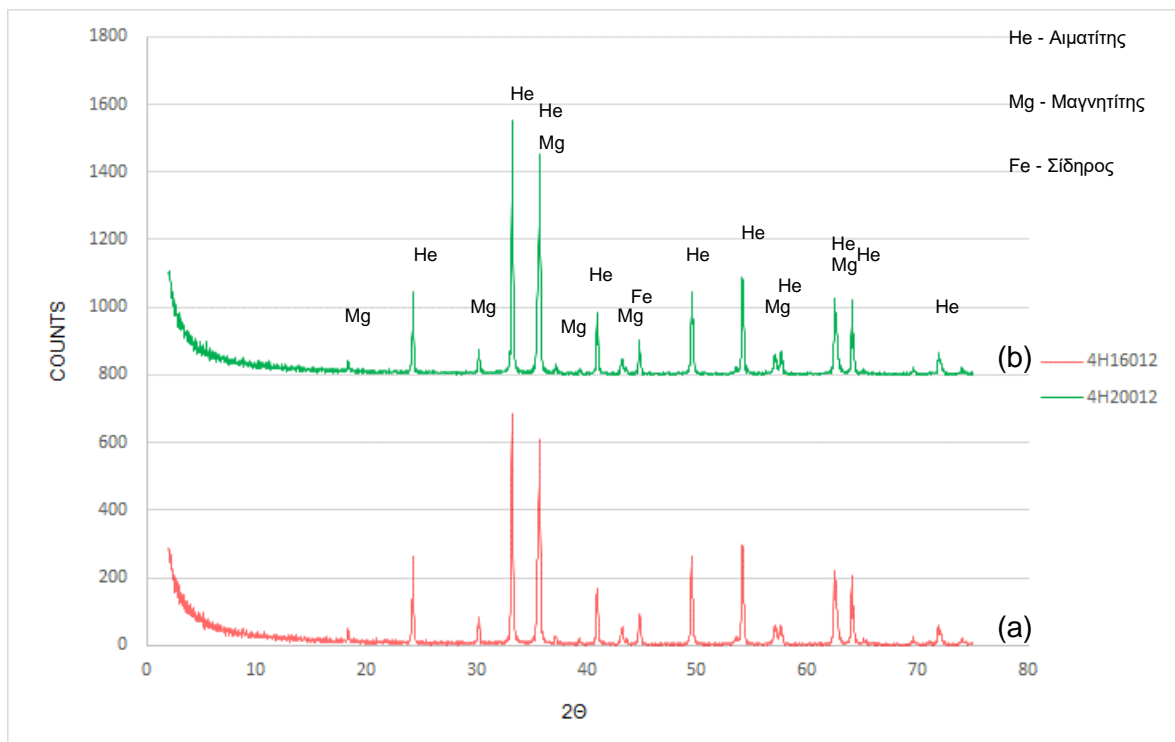
Σχήμα 3.7 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για τρεις θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (c) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.8, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) T=160 °C, (b) T=200 °C και (c) T=250 °C) για συγκέντρωση διαλύματος 120 g/L Na₂O, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου C_{Fe}=10 g/L και χρονικής διάρκειας t=2 h. Εντοπίζεται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



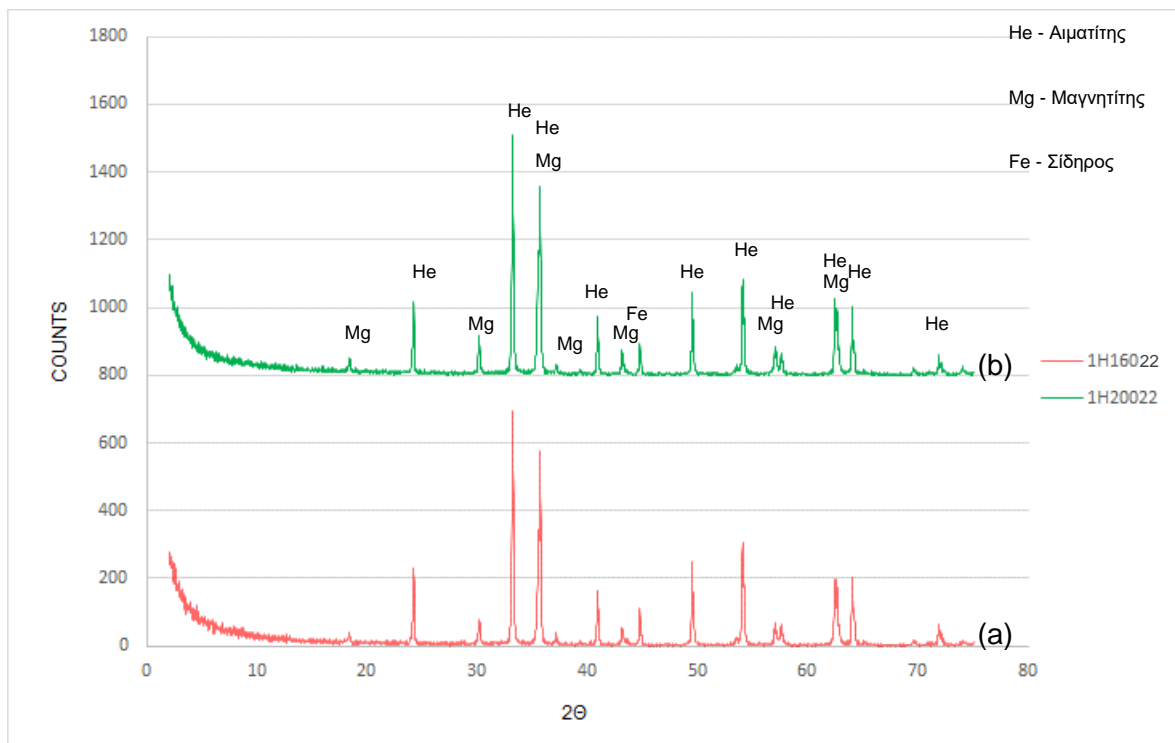
Σχήμα 3.8 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση Na₂O=120 g/L, C_{Fe}=10 g/L και t=2 h, για τρεις θερμοκρασίες (a) T=160 °C, (b) T=200 °C και (c) T=250 °C

Στο Σχήμα 3.9, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) για συγκέντρωση διαλύματος $120\text{ g/L Na}_2\text{O}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=4\text{ h}$. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



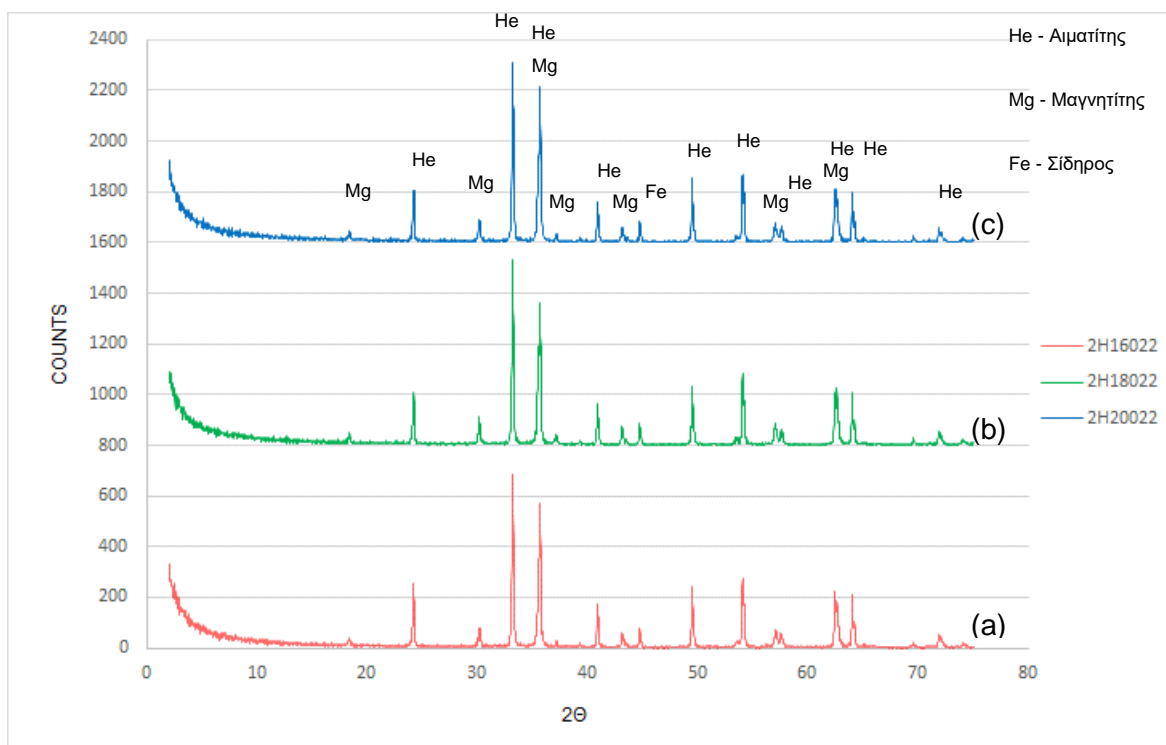
Σχήμα 3.9 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=4\text{ h}$, για δύο θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Στο Σχήμα 3.10, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) για συγκέντρωση διαλύματος $220\text{ g/L Na}_2\text{O}$, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και χρονικής διάρκειας $t=1\text{ h}$. Παρατηρείται κι εδώ μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



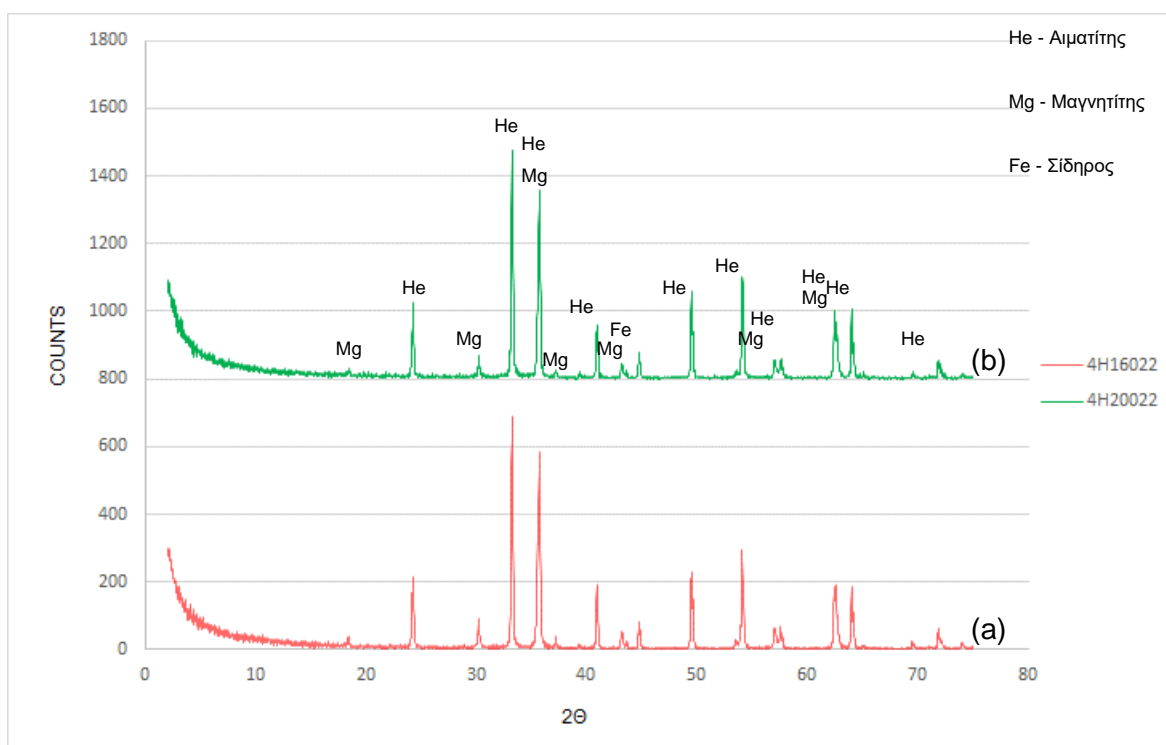
Σχήμα 3.10 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220\text{ g/L}$, $C_{\text{Fe}}=10\text{ g/L}$ και $t=1\text{ h}$, για δύο θερμοκρασίες (a) $T=160\text{ }^{\circ}\text{C}$ και (b) $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.11, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) T=160 °C, (b) T=180 °C και (c) T=200 °C) για συγκέντρωση διαλύματος 220 g/L Na₂O, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου C_{Fe}=10 g/L και χρονικής διάρκειας t=2 h. Παρατηρείται επίσης μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



Σχήμα 3.11 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση Na₂O=220 g/L, C_{Fe}=10 g/L και t=2 h, για τρεις θερμοκρασίες (a) T=160 °C, (b) T=180 °C και (c) T=200 °C

Στο επόμενο διάγραμμα XRD Σχήμα 3.12, παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας ((a) T=160 °C και (b) T=200 °C) για συγκέντρωση διαλύματος 220 g/L Na₂O, συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου C_{Fe}=10 g/L και χρονικής διάρκειας t=4 h. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.

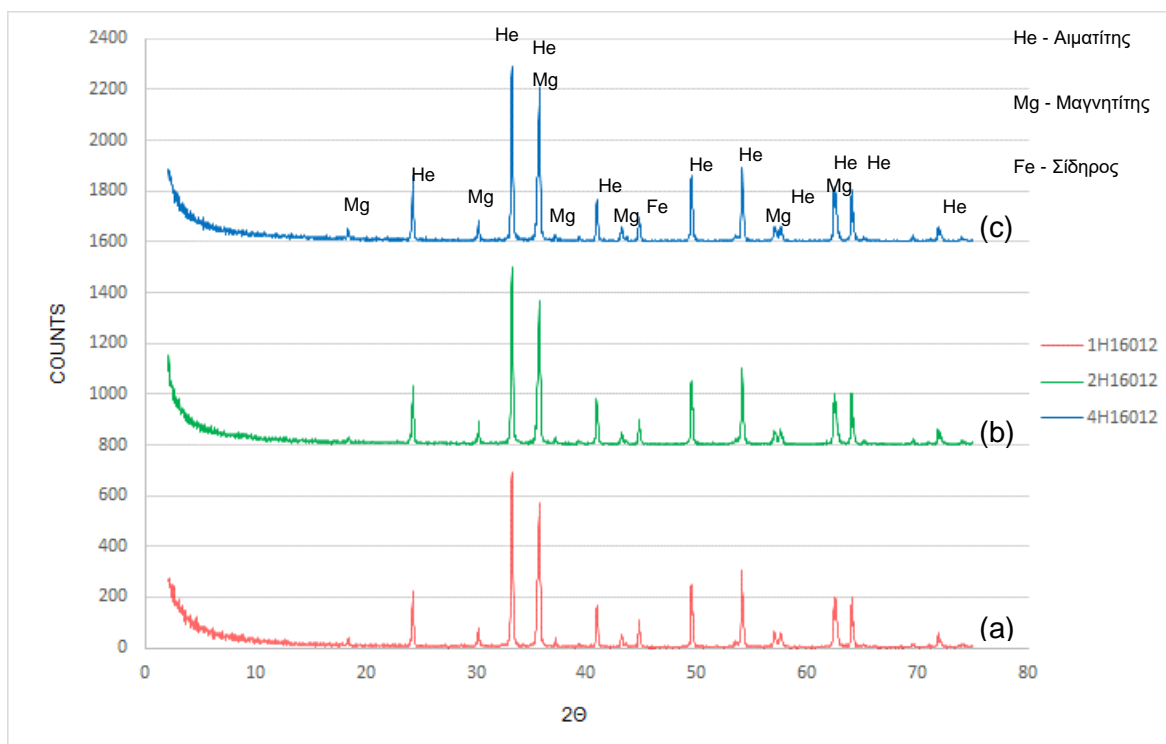


Σχήμα 3.12 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση Na₂O=220 g/L, C_{Fe}=10 g/L και t=4 h, για δύο θερμοκρασίες (a) T=160 °C και (b) T=200 °C

Όπως είναι εμφανές, από τα παραπάνω διαγράμματα, ούτε η θερμοκρασία φαίνεται να επηρεάζει τον μετασχηματισμό.

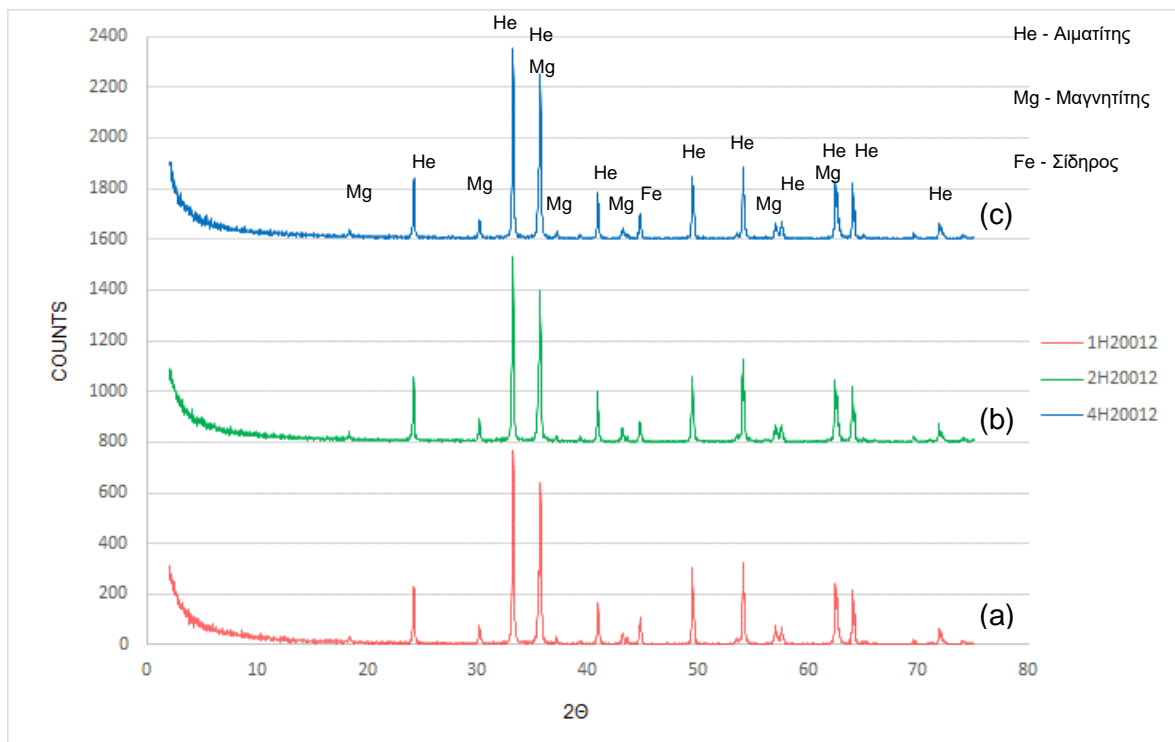
3.1.3. Επίδραση χρονικής διάρκειας

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.13, παρουσιάζεται η επίδραση της χρονικής διάρκειας ((a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h) για θερμοκρασία $T=160$ °C, για συγκέντρωση διαλύματος 120 g/L Na_2O και συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10$ g/L. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



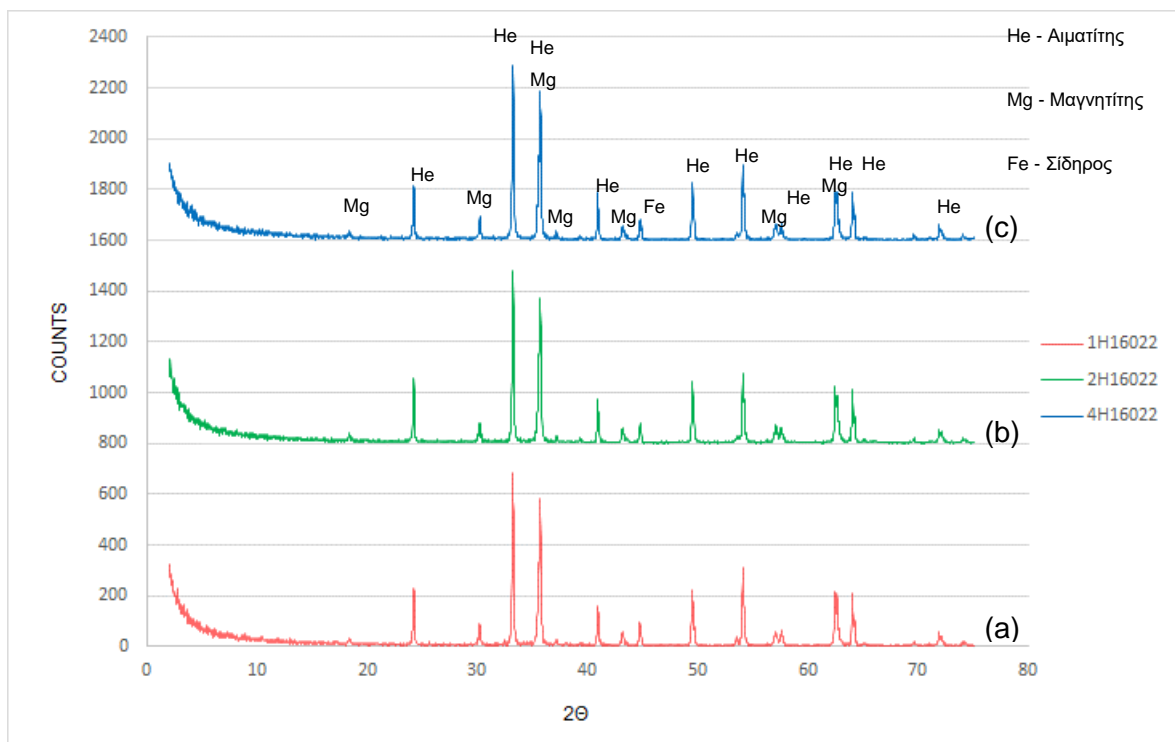
Σχήμα 3.13 Διάγραμμα XRDγια συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120$ g/L, $C_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=160$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.14, παρουσιάζεται η επίδραση της χρονικής διάρκειας ((a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h) για θερμοκρασία $T=200$ °C, για συγκέντρωση διαλύματος 120 g/L Na_2O και συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10$ g/L. Παρατηρείται όπως σε όλες τις περιπτώσεις μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



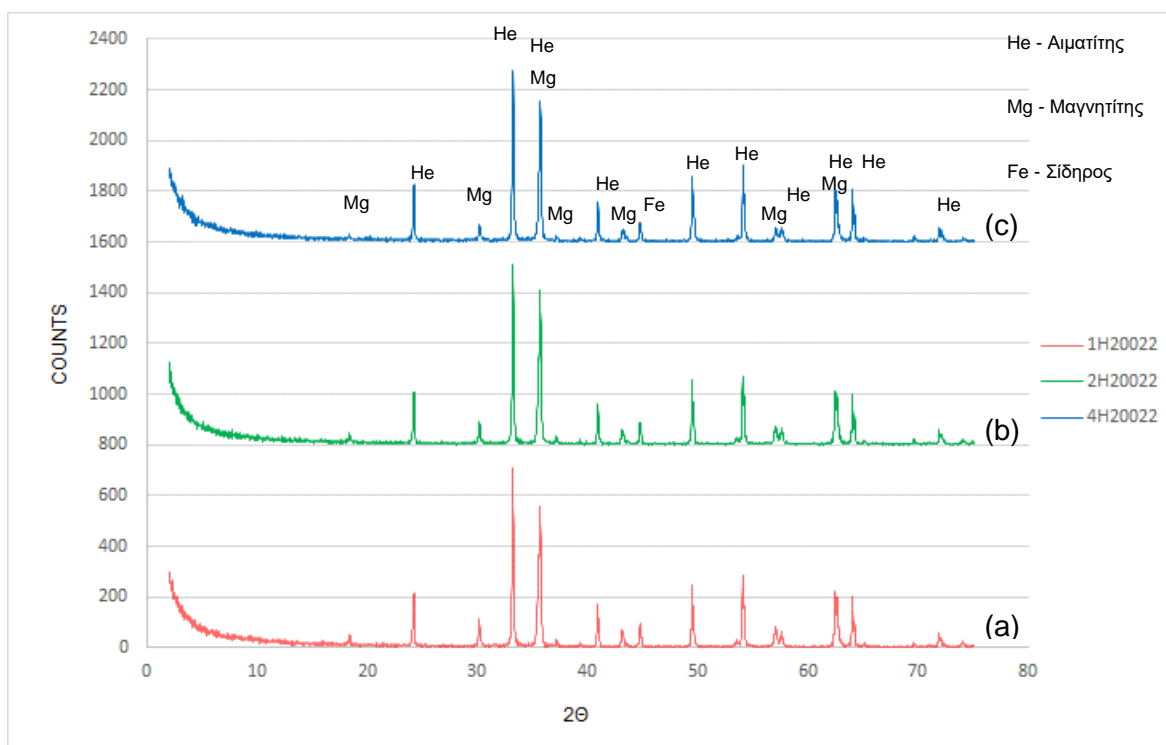
Σχήμα 3.14 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=120$ g/L, $C_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=200$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h

Στο Σχήμα 3.15, παρουσιάζεται η επίδραση της χρονικής διάρκειας ((a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h) για θερμοκρασία $T=160$ °C, για συγκέντρωση διαλύματος 220 g/L Na_2O και συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10$ g/L. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



Σχήμα 3.15 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220$ g/L, $C_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=160$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h

Στο επόμενο διάγραμμα XRD Σχήμα 3.16, παρουσιάζεται η επίδραση της χρονικής διάρκειας ((a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h) για θερμοκρασία $T=200$ °C, για συγκέντρωση διαλύματος 220 g/L Na_2O και συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου $C_{\text{Fe}}=10$ g/L. Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.

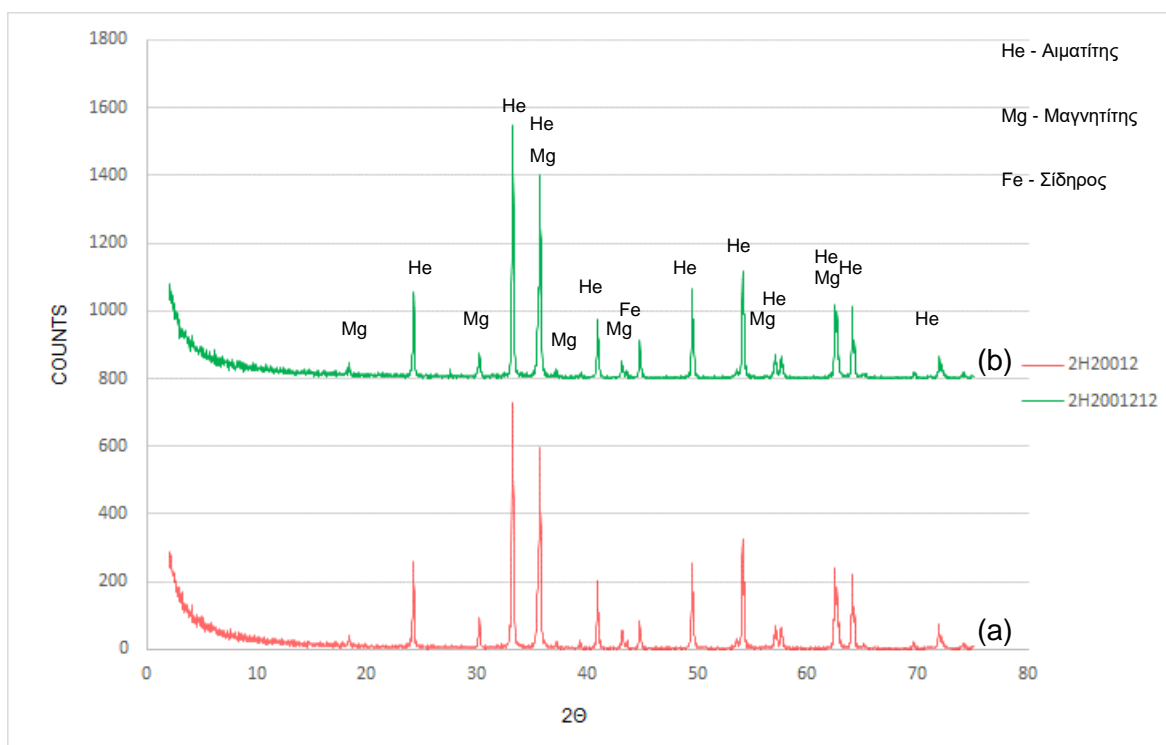


Σχήμα 3.16 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $\text{Na}_2\text{O}=220$ g/L, $C_{\text{Fe}}=10$ g/L και $T=200$ °C για τρεις χρόνους (a) $t=1$ h, (b) $t=2$ h και (c) $t=4$ h

Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται για ακόμη μία φορά πως ούτε η παράμετρος της χρονικής διάρκειας του πειράματος επηρεάζει τον μετασχηματισμό.

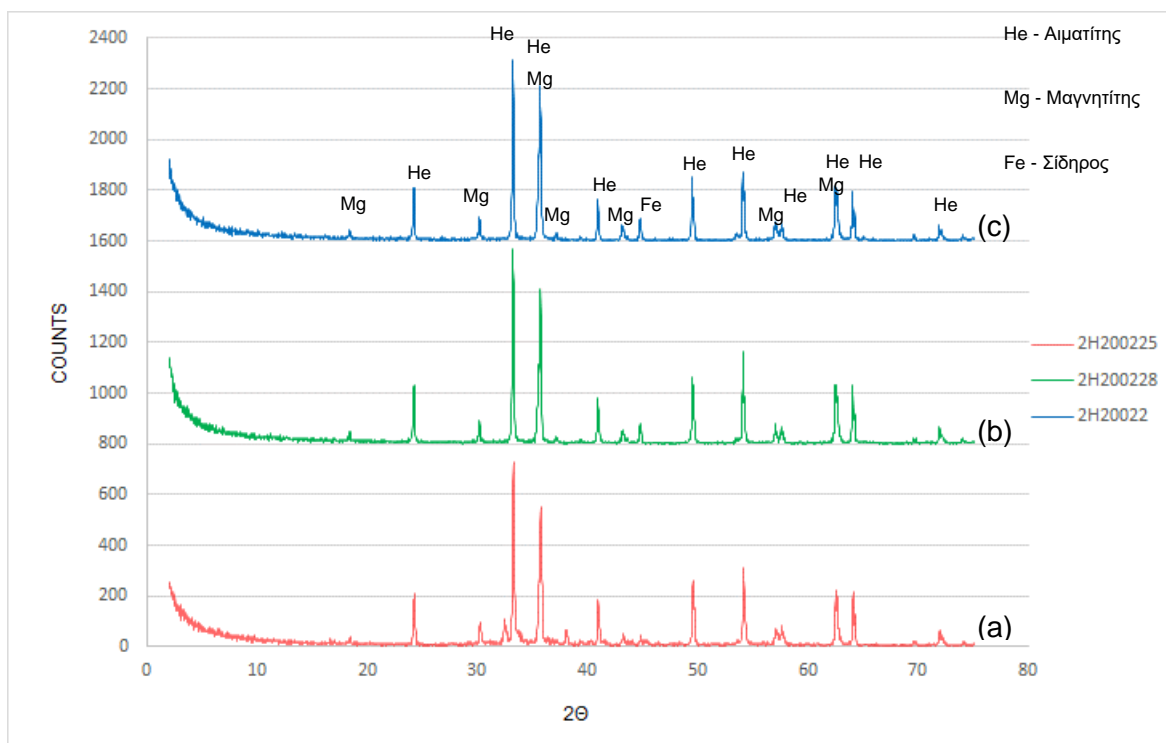
3.1.4. Επίδραση ποσότητας μεταλλικού σιδήρου

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.17, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου ((a) $C_{Fe}=10$ g/L και (b) $C_{Fe}=12$ g/L) για χρονική διάρκεια $t=2$ h, θερμοκρασία $T=200$ °C και συγκέντρωση διαλύματος 120 g/L Na_2O . Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



Σχήμα 3.17 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $Na_2O=120$ g/L, $t=2$ h και $T=200$ °C για τρεις τιμές συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου (a) $C_{Fe}=10$ g/L και (b) $C_{Fe}=12$ g/L

Στο παρακάτω διάγραμμα XRD Σχήμα 3.18, παρουσιάζεται η επίδραση της συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου ((a) $C_{Fe}=5$ g/L, (b) $C_{Fe}=8$ g/L και (c) $C_{Fe}=10$ g/L) για χρονική διάρκεια $t=2$ h, θερμοκρασία $T=200$ °C και συγκέντρωση διαλύματος 220 g/L Na_2O . Παρατηρείται μερικώς μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητίτη, καθώς παρατηρείται η ύπαρξη μεταλλικού σιδήρου που δεν αντέδρασε σε συνδυασμό με την ύπαρξη του αιματίτη.



Σχήμα 3.18 Διάγραμμα XRD για συγκέντρωση $Na_2O=220$ g/L, $t=2$ h και $T=200$ °C για τρεις τιμές συγκέντρωσης μεταλλικού σιδήρου (a) $C_{Fe}=5$ g/L, (b) $C_{Fe}=8$ g/L και (c) $C_{Fe}=10$ g/L

Όπως και σε όλες τις προηγούμενες παραμέτρους που μεταβλήθηκαν, φαίνεται πως η συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου, δεν επηρεάζει τον μετασχηματισμό.

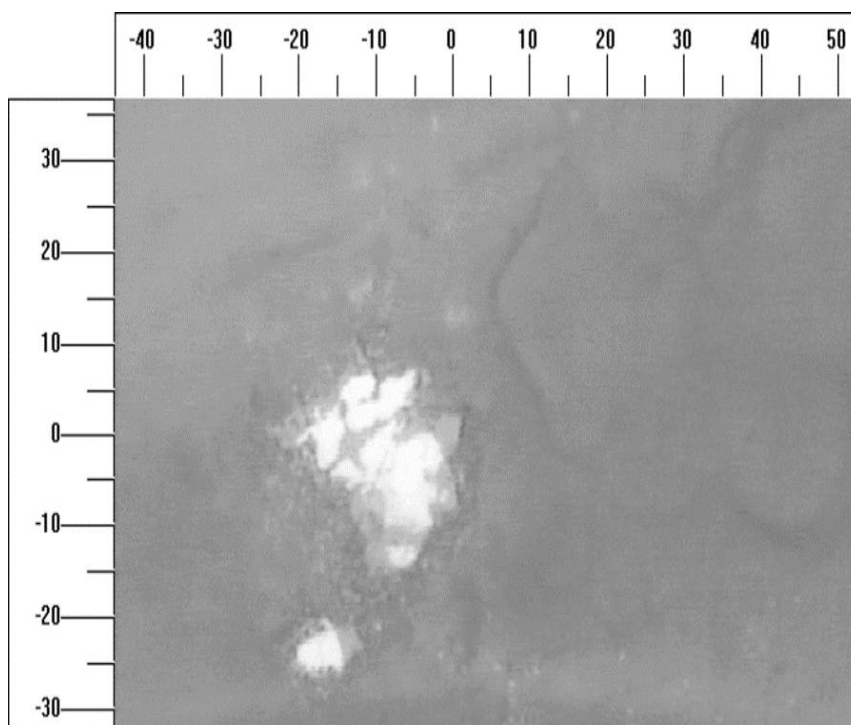
Παρατηρώντας τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD), είναι εμφανές ότι σε όλα τα πειράματα η μετατροπή αιματίτη σε μαγνητίτη είναι εφικτή αλλά ημιτελής, καθώς φαίνεται στο σύστημα η ύπαρξη του υπολειπόμενου μεταλλικού σιδήρου και του αιματίτη. Το γεγονός ότι ο μετασχηματισμός αυτός φαίνεται πειραματικά να μην επηρεάζεται από τις βασικές παραμέτρους (αλκαλικότητα, θερμοκρασία και χρόνο παραμονής) υποδηλώνει ότι μηχανιστικά ο

μηχανισμός μετατροπής του αιματίτη σε μαγνητίτη παθητικοποιείται σχεδόν αμέσως μετά την έναρξη του και επιπλέον ότι ο μηχανισμός αυτός δεν περιγράφεται από μια ομογενή αντίδραση ανάμεσα σε διαλυμένα ιόντα τρισθενούς ($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$) και δισθενούς σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_3^-$) αλλά περιλαμβάνει ετερογενή αντίδραση σε διεπιφάνεια στερεού/ρευστού. Γι' αυτό διερευνήθηκε η δομή της διεπιφάνειας Fe_2O_3 /υδατικού διαλύματος μέσω φασματοσκοπίας Raman στο στερεό υπόλειμμα της διεργασίας μετασχηματισμού του αιματίτη σε μαγνητίτη.

3.2. Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά αυτή, πραγματοποιήθηκε ανάλυση Raman στα στερεά κατάλοιπα της διήθησης για το πείραμα #7 (2H25012), *Εικόνα 3.1*, με συγκέντρωση Na_2O 120 g/L, χρονικής διάρκειας ($t=2$ h), θερμοκρασίας ($T= 250$ °C) και συγκέντρωση μεταλλικού σιδήρου 10 g/L.

Μέσω της φασματοσκοπίας Raman έγινε εστίαση σε έναν συγκεκριμένο κόκκο του προϊόντος. Η εικόνα που προέκυψε, από το οπτικό μικροσκόπιο της αναλυτικής συσκευής παρουσιάζεται στην *Εικόνα 3.1*.



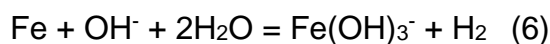
Εικόνα 3.1 Μικρογραφία μικροσκοπίου στερεών καταλοίπων του πειράματος #7 (2H25012)

Διακρίνονται δύο περιοχές: η λευκή, κεντρικά του κόκκου και η σκούρα γκρι στη διεπιφάνεια περιμετρικά. Η ανάλυση της φασματοσκοπίας Raman για την

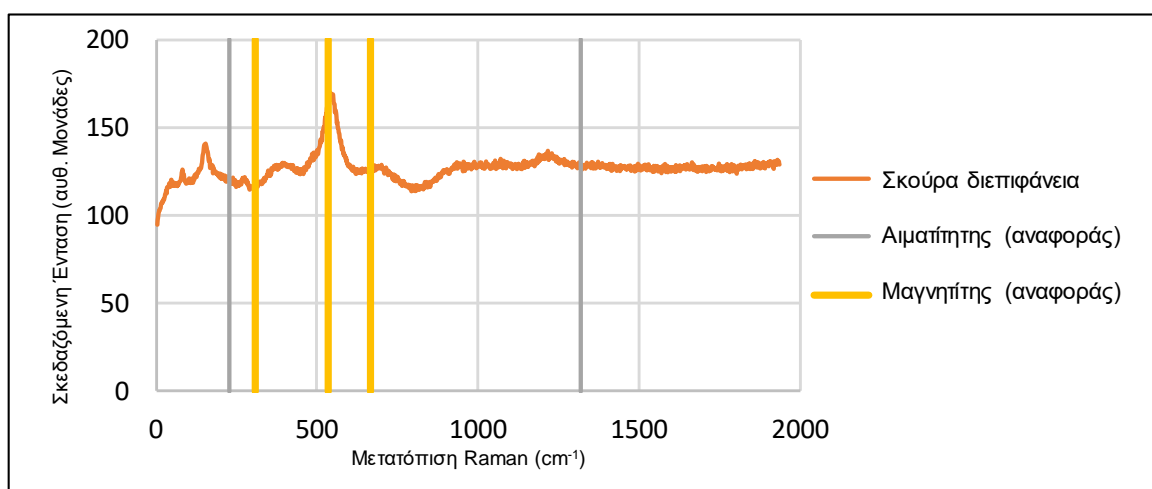
σκούρα γκρι περιοχή στη διεπιφάνεια παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.19 και δείχνει ότι αποτελείται μόνο από μαγνητίτη.

Αναφορικά με την λευκή περιοχή στο πυρήνα του κόκκου, στο Σχήμα 3.20 η ανάλυση της φασματοσκοπίας Raman δείχνει ότι η συγκεκριμένη περιοχή αποτελείται από αιματίτη αλλά και μαγνητίτη.

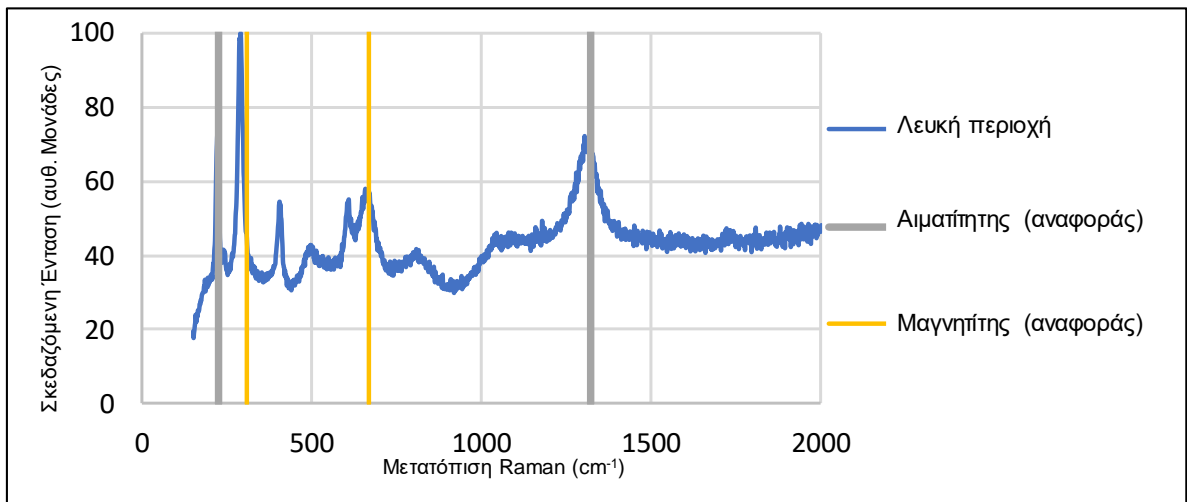
Συμπερασματικά, η φασματοσκοπία Raman έδειξε ότι κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού έχουμε σχηματισμό μαγνητίτη στις ελεύθερες επιφάνειες (εξωτερικές και εσωτερικές εντός των πόρων) των κόκκων αιματίτη. Αυτό μπορεί να μεταφραστεί σαν ετερογενή αντίδραση στην διεπιφάνεια ανάμεσα σε ιόντα διαλυμένου δισθενούς σιδήρου και αιματίτη σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Καθώς δημιουργείται ο μαγνητίτης στην επιφάνεια του αιματίτη χάνεται η διεπιφάνεια $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ και επομένως δυσχεραίνεται ή αναστέλλεται η αντίδραση (7) σταματώντας τον μετασχηματισμό. Ταυτόχρονα αφού τα ιόντα $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ δεν καταναλώνονται στην αντίδραση (7) η συγκέντρωσή τους φτάνει σε μια ισορροπία η οποία εξαρτάται από το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του συστήματος σύμφωνα με την αντίδραση (6) σταματώντας την πλήρη οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου πράγμα που πειραματικά αποδεικνύει η παρουσία μεταλλικού σιδήρου σε όλα τα υπολείμματα των πειραμάτων που έγιναν.



Σχήμα 3.19 Διάγραμμα Raman της σκούρας γκρι διεπιφάνειας γύρω από τη λευκή περιοχή



Σχήμα 3.20 Διάγραμμα Raman για τη λευκή περιοχή

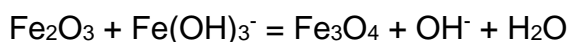
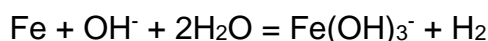
4. Συμπεράσματα

Στην Παρούσα Διπλωματική εργασία ερευνήθηκε η μετατροπή του αιματίτη σε μαγνητίτη μέσω υδροθερμικής αναγωγής σε αλκαλικό διάλυμα. Η ανάλυση του στερεού προϊόντος της διεργασίας έδειξε ότι η υδροθερμική αναγωγή του αιματίτη με την παρουσία μεταλλικού σιδήρου, είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασίες 160 - 250 °C με διάλυμα 120 - 220 g/L Na₂O.

Τα διαγράμματα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD), του στερεού προϊόντος είναι πανομοιότυπα και ανεξάρτητα των παραμέτρων (θερμοκρασία, αλκαλικότητα διαλύματος, χρονική διάρκεια και προσθήκη μεταλλικού σιδήρου) που μελετήθηκαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία.

Ειδικότερα, μετά το πέρας των πειραμάτων, παρατηρήθηκε στο στερεό υπόλειμμα η συνύπαρξη μαγνητίτη, αιματίτη και μεταλλικού σιδήρου. Το γεγονός ότι παραμένει μεταλλικός σίδηρος και αιματίτης, υποδεικνύει ότι δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης αντίδραση.

Η διερεύνηση με φασματοσκοπία Raman έδωσε ισχυρές ενδείξεις για παθητικοποίηση της επιφάνειας του αιματίτη από ένα στρώμα παραγόμενου μαγνητίτη και οδήγησε στην υπόθεση ενός μηχανισμού που περιγράφεται από ετερογενή αντίδραση στην διεπιφάνεια ανάμεσα σε ιόντα διαλυμένου δισθενούς σιδήρου και αιματίτη σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ο μηχανισμός αυτός φαίνεται να εξηγεί τη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε πειραματικά παρότι φαινομενικά είναι σε αντίθεση με τα συμπεράσματα της εργασίας από την οποία εμπνεύστηκε η Διπλωματική αυτή Εργασία.

Η αντίθεση αυτή μπορεί να αρθεί εάν λάβουμε υπόψη μας ότι στην προαναφερθείσα εργασία [12], οι δοκιμές έγιναν σε συνθήκες μηχανοχημικές υπό την παρουσία σφαιριδίων τα οποία είναι πολύ πιθανό να έθραυαν το επιφανειακό στρώμα μαγνητίτη και να απελευθέρωναν την διεπιφάνεια Fe₂O₃/Fe(OH)₃⁻ οδηγώντας την αντίδραση σε ολοκλήρωση. Σε αυτή την περίπτωση, η ερμηνεία των

πειραματικών αποτελεσμάτων στην εργασία των Liu et al [12], μέσω ενός ομογενούς μηχανισμού σχηματισμού του μαγνητίτη (αντίδραση 5) πιθανώς να είναι λανθασμένη.

Τέλος, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω έρευνα με στόχο την κατανόηση, του μηχανισμού, ώστε να αποφευχθεί η παθητικοποίηση του κόκκου μέσω του στρώματος μαγνητίτη και να επιτευχθεί ο πλήρης μετασχηματισμός του αιματίτη.

Πιθανή τεχνολογική πρόταση για μελλοντική βελτιστοποίηση του συστήματος είναι η προσθήκη μεταλλικών σφαιρών στον αντιδραστήρα με στόχο την μηχανική αποκόλληση του στρώματος του μαγνητίτη και αύξηση της ελεύθερης διεπιφάνειας του αιματίτη, προς αντίδραση με τον μεταλλικό σίδηρο.

Βιβλιογραφία

- [1] International Aluminium Institute. World Aluminium. [Online].
<https://www.world-aluminium.org/statistics/>
- [2] Αγγελική Λεκάτου, *Βιομηχανικά Κράματα*.: Παπασωτηρίου, 2005.
- [3] Δημήτρης Ι. Παντελής Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, *Επιστήμη και τεχνολογία των μεταλλικών υλικών*.: Παπασωτηρίου, 2008.
- [4] JJ Barry, D.I. Bleiwas, E.L. Bray, T.G. Goonan, Grecia Mat W.D. Menzie, "The Global Flow of Aluminum From 2006 Through 2025," *U.S. Geological Survey*, 2010.
- [5] J. Gilbert Kaufman, *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*.: ASM International, 2000.
- [6] World Aluminium, "Bauxite Residue Management: Best Practice," *European Aluminium*, 2015.
- [7] Δημήτρης Πάνιας, "Μεταλλουργία Αλουμινίου," Σημειώσεις Μαθήματος 2020.
- [8] Κάρμεν Μεντρέα, "Τεχνολογία ανακύκλωση σιδηρούχων κραμάτων και κραμάτων αλουμινίου," Σημειώσεις Μαθήματος 2018.
- [9] Fathi Habashi, *Handbook of extractive metallurgy*.: Wiley - Vch, 1998.
- [10] Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binneman, Tom Van Gerven Chenna Rao Borra, "Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review," *The Minerals, Metals & Materials Society*, 2016.
- [11] Εμμανουήλ Ν. Ζευγώλης, *Μεταλλουργία σιδήρου: Θεωρία και τεχνολογία*.: Ίων, 2016.
- [12] Nan LIU, Tian-gui QI, Yi-lin WANG, Qiu-sheng ZHOU, Zhi-hong PENG, Gui-hua LIU Xiao-bin LI, *Conversion of ferric oxide to magnetite by hydrothermal*

reduction in Bayer digestion process.: Transactions of non ferrous metals society of China, 2014.

- [13] Jacques C. LeBlanc Peter R. Tremaine, "The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300 °C," *Journal of Solution Chemistry* , 1980.
- [14] Yi-lin Wang, Qiu-sheng Zhou, Tian-gui Qi, Gui-hua Liu, Zhi-hong Peng, Hong-yang Wang Xiao-bin Li, "Reaction behaviors of iron and hematite in sodium aluminate solution at elevated temperature," *Hydrometallurgy*, 2018.
- [15] Ιωάννης Ράπτης, "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών," Σημειώσεις Μαθήματος 2016.
- [16] F. James Holler Douglas A. Skoog, *Analytical chemistry : An introduction.:* Cengage Learning, 2000.