



Imam Khomeini International University
Vol. 9, No. 4, Winter 2024



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

Research Paper

A Feasibility Study of Extracting Alumina from Kaolin by Calcination, Dissolution, and Solvent Extraction

Azizi S.¹, Abdollahy M.^{2*}, Mohseni M.³

1- M.Sc, Dept. of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Professor, Dept. of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Assistant Professor, Dept. of Mining Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 12 Aug. 2023

Accepted: 13 Mar. 2024

Abstract: This paper studies the extraction of alumina from kaolin through an acidic leaching process. The kaolin sample used in this study was taken from the Zonuz kaolin mine (Iran Porcelain Industries Company) at particle sizes smaller than 150 microns. Calcination of the kaolin sample was conducted at 700 °C for 2 hours. Aluminum was leached from calcined kaolin with an H₂SO₄ acid solution. Temperature and time of leaching, acid concentration, and liquid-to-solid ratio were investigated as leaching parameters. The optimal leaching conditions were considered at 90 °C, 3 hours duration, 2.5 M acid concentration, 7 ml/g liquid-to-solid ratio, and 600 rpm stirring speed, and under these conditions, aluminum leaching recovery was obtained at 94.87%. To remove the iron impurity that is transferred to the solution during leaching, the pregnant leaching solution was purified. Purification was done by solvent extraction with an organic phase containing D2EHPA as an extractant and oil as a diluent, iron removal was achieved at 88.71%. By precipitating the aluminum hydroxide from a solution of aluminum sulfate with sodium hydroxide followed by calcination of the produced aluminum hydroxide at a temperature of 1200 °C for 2 hours, alumina with a purity of 97% was produced. The total recovery of alumina obtained from the studied kaolin under optimal conditions was 89.46%, which is desirable.

Keywords: Alumina, Kaolin, Calcination, Acidic leaching, Precipitation.

How to cite this article

Azizi, S., Abdollahy, M., and Mohseni, M. (2024). "A feasibility study of extracting alumina from kaolin by calcination, dissolution, and solvent extraction". Journal of Mineral Resources Engineering, 9(4): 115-132.

DOI: [10.30479/jmre.2024.19160.1656](https://doi.org/10.30479/jmre.2024.19160.1656)

*Corresponding Author Email: minmabd@modares.ac.ir

COPYRIGHTS



©2024 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

INTRODUCTION

Alumina (Al_2O_3), or aluminum oxide, is the only oxide formed by aluminum metal, and bauxite is sedimentary mineral rich in aluminum, which is considered the main source of alumina [1-3]. In addition to bauxite, there are other minerals rich in aluminum, such as alunite, nepheline syenite, kaolinite, kyanite, andalusite, and sillimanite, which are used to produce aluminum in some countries [4-7]. Kaolin is one of the main groups of clay minerals, and the most important mineral in this group is kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [8]. The methods used to extract alumina from clays are divided into two categories: the acid process and the alkaline process [9-11]. By comparing the acid leaching of calcined kaolin using HNO_3 , H_2SO_4 , and HCl, Halbert and Huff found that the leaching rate among HNO_3 , H_2SO_4 , and HCl is the fastest with HCl and the slowest with HNO_3 [12]. By using an acid process with H_2SO_4 or HCl and then precipitation and calcination of the produced aluminum hydroxide, researchers have been able to produce alumina with a purity of over 96%, and their extraction efficiency has been over 90% [13-17]. Researchers have been able to produce alumina with a purity of 98% and a recovery of 85% by using an alkaline process with sodium carbonate solution as a leaching agent and then precipitation and calcination. In extracting aluminum from kaolin by leaching, acids are more effective than bases [9,10,18-20]. Alumina with a grade of 90 to 98% is suitable for all kinds of ceramic products that are used in a wide range of applications [21].

METHODS

The sample of kaolin required in this research was prepared from the Zonuz mine located in Marand city in the East Azarbaijan province of Iran. The particle size of the sample was smaller than 150 microns, with D_{80} equal to 63 microns. The main steps used in this research to extract alumina from kaolin are calcination of kaolin, acid leaching of calcined kaolin, followed by filtration, purification (solvent extraction), precipitation, and final calcination. Sulfuric acid 98% (H_2SO_4) was used as a leaching agent, sodium hydroxide (NaOH) as a precipitation agent, and D2EHPA and oil were used as organic phases in the solvent extraction operation.

FINDINGS AND ARGUMENT

According to the chemical analysis, the aluminum grade of the calcined sample was 6.55% on average, and the maximum amount of extractable aluminum was considered equivalent to it. In XRF analysis, 16.626% by weight of Al_2O_3 was observed, and disturbing chemical compounds of SiO_2 (75.042% by weight) and Fe_2O_3 (0.348% by weight) were detected. The results of XRD analysis also showed that the dominant phases are kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and quartz (SiO_2).

When the uncalcined kaolin sample was leached in a sulfuric acid solution with a concentration of 3 M at a liquid-to-solid ratio of 5 ml/g at a temperature of 90 °C for 2 hours with a stirring speed of 600 rpm, the percentage of extracted aluminum was only 3%. Therefore, before leaching, kaolin must first be calcined, because calcination converts kaolin to metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), which is more reactive and from which aluminum is easily leached. The optimal conditions for kaolin calcination were obtained at 700 °C for 2 hours.

By investigating the effect of different amounts of leaching parameters on aluminum recovery, the optimal conditions of the parameters of the leaching process were obtained as follows: leaching temperature of 90°C, leaching time of 3 hours, acid concentration of 2.5 M, liquid-to-solid ratio of 7 ml/g, and stirring speed of 600 rpm. Under optimal conditions, aluminum recovery was obtained at 94.87%.

A single-step solvent extraction method was used to remove iron in this research. According to the obtained results, the best conditions for carrying out this process are suggested as follows: ambient temperature, ratio of organic phase to aqueous phase 1:1, ratio of constituents of organic phase was 40% D2EHPA and 60% oil, pH=1, and the mixing time of the organic phase with the aqueous phase was 45 minutes. In this condition, by adjusting the pH to 1, 5.695% Al loss and 13.35% Fe removal were achieved, and by performing the solvent extraction process, trace amounts of Al removal and 84.94% Fe removal were achieved. In general, Fe removal was 88.71% under the aforementioned optimal conditions.

The results of precipitation and the investigation of the effect of pH on its recovery showed that by increasing the pH to 7, the recovery of the precipitation process also increases, and by precipitating aluminum sulfate solution with NaOH, aluminum hydroxide is precipitated in the form of gibbsite. Alumina with a

purity of 97% was produced by the calcination of aluminum hydroxide precipitate at a temperature of 1200 °C for a duration of 2 hours. The results of the identified phases show that the thermodynamic phase of the produced alumina is α -Al₂O₃.

The recovery of each stage of the leaching, purification, and sedimentation steps was 94.87%, 94.305%, and 99.99%, respectively. From the processing of 100 g of calcined kaolin for the extraction of alumina, with optimal conditions obtained in all process steps, 10.99 g of alumina was produced with a purity of 97% and a total recovery of 89.46%. Therefore, for every 100 g of kaolin, 10 to 11 g of Al₂O₃ are obtained.

CONCLUSIONS

In this research, the extraction of alumina from kaolin with an acid process that includes steps such as calcination of kaolin, acid leaching of calcined kaolin, removal of iron from the leaching solution using the solvent extraction method, precipitation of aluminum from the purified leaching solution with sodium hydroxide, and final calcination. The precipitation of aluminum hydroxide was for the production of alumina by calcination, and alumina with a purity of 97% and a total recovery of 89.458% was obtained. Therefore, due to the high content of alumina in kaolin, it can be considered an alternative source instead of bauxite for the extraction of alumina.

REFERENCES

- [1] Davis, K. (2010). *Material Review: Alumina (Al₂O₃)*. School of Doctoral Studies European Union Journal.
- [2] Pereira, J. A. M., Schwaab, M., Dell'Oro, E., Pinto, J. C., Monteiro, J. L. F., and Henriques, C. A. (2009). *The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH*. Hydrometallurgy, 96(1-2): 6-13.
- [3] Shafahi, S. Z., and Abdollahi, M. (2017). *Hydrometallurgy: general and leaching of various minerals*. Shahrood University of Technology Publications, Semnan. (In Persian)
- [4] Tehranchi, F. (2015). *Comprehensive survey of aluminum industry in Iran and the world*. The Report of Novin Investment Brokerage, pp. 32. (In Persian)
- [5] Sarikhani, A., Azizi, H., and Tokhmchi, B. (2005). *Aluminum, Development Strategy Facts*. Iran Mining Engineering Conference, Tehran. (In Persian)
- [6] Bradt, R. C. (2008). *The sillimanite minerals: andalusite, kyanite, and sillimanite, in Ceramic and glass materials*. Springer Nature Link, 41-48.
- [7] Bagani, M., Balomenos, E., and Panias, D. (2021). *Nepheline syenite as an alternative source for aluminum production*. Minerals, 11(7): 734.
- [8] Razavi, M. H. (2003). *Mineralogy of silicates*. Tarbiat Moalem University, 210-211. (In Persian)
- [9] Toama, H. Z., Al-Ajeel, A., and Jumaah, A. H. (2018). *Studying the efficiency of lime-soda sinter process to extract alumina from colored kaolinite ores using factorial technique of design of experiments*. Engineering and Technology Journal, 36(5 Part A): 500-508.
- [10] Tantawy, M. A., and Alomari, A.A. (2019). *Extraction of alumina from nawan kaolin by acid leaching*. Oriental Journal of Chemistry, 35(3): 10-13.
- [11] Al-Harshsheh, M., Olaem, N. A., Tahat, O., and Altarawneh, M. (2023). *Pressure leaching of aluminum from kaolin by HCl: Experimental and DFT study*. Hydrometallurgy, 221: 106122.
- [12] Hulbert, S. and Huff, D. (1970). *Kinetics of alumina removal from a calcined kaolin with nitric, sulphuric and hydrochloric acids*. Clay Minerals, 8(3): 337-345.
- [13] Al-Sumaidaie, D. M. O. (2017). *Study of alumina prepared from Iraqi kaolin*. Iraqi Journal of Physics, 15(34): 148-152.
- [14] Ali, A. H., AL-Taie, M. H., and Ayoob, I. F. (2019). *The Extraction of Alumina from Kaolin*. Engineering and Technology Journal, 37(4A): 133-139.

- [15] Bhattacharyya, S., and Behera, P. S. (2017). "Synthesis and characterization of nano-sized α -alumina powder from kaolin by acid leaching process". Applied Clay Science, 146: 286-290.
- [16] Hosseini, S. A., Niaei, A., and Salari, D. (2011). "Production of γ -Al₂O₃ from Kaolin". Open Journal of Physical Chemistry, 1(2): 23-27.
- [17] Zhao, Y., Zheng, Y., He, H., Sun, Z., and Li, A. (2021). "Effective aluminum extraction using pressure leaching of bauxite reaction residue from coagulant industry and leaching kinetics study". Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(2): 104770.
- [18] Al-Ajeel, A. W. A., Abdullah, S. Z., Muslim, W. A., Abdulkhader, M. Q., Al-Halbosy, M. K., and Al-Jumely, F. A. (2014). "Extraction of Alumina from Iraqi colored kaolin by lime-sinter process". Iraqi Bulletin of Geology and Mining, 10(3): 109-117.
- [19] Cao, P., Luo, J., Jiang, H., Zhang, X., Rao, M., and Li, G. (2022). "Extraction of alumina from low-grade kaolin in the presence of lime and NaOH via multi-stage hydrothermal process". Applied Clay Science, 229: 106-675.
- [20] ElDeeb, A. B., Brichkin, V. N., Bertau, M., Savinova, Y. A., and Kurtenkov, R. V. (2020). "Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction". Applied Clay Science, 196: 105-771.
- [21] www.morgantechnicalceramics.com, Advanced Thinking in Technical Ceramics, Morgan Advanced Materials Company.



دوره نهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳، صفحه ۱۱۹ تا ۱۳۲
Vol. 9, No. 4, Winter 2024, pp. 119-132



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

علمی-پژوهشی

امکان‌سنجی استحصال آلومینا از کائولن به روش تکلیس، انحلال و استخراج حلالی

سبحان عزیزی^۱، محمود عبدالهی^{۲*}، مهدی محسنی^۳

- ۱- کارشناسی ارشد، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۲- استاد، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
- ۳- استادیار، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۲۳

دریافت: ۱۴۰۲/۰۵/۲۱

چکیده

در این مقاله استحصال آلومینا از کائولن از طریق فرآیند لیچینگ اسیدی بررسی می‌شود. نمونه کائولن مورد استفاده در این مطالعه از معدن کائولن زنوز (شرکت صنایع خاک چینی ایران)، در اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱۵۰ میکرون تهیه شد. کلسیناسیون نمونه کائولن در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۲ ساعت انجام شد. لیچینگ آلومینیم از کائولن کلسینه شده با محلول اسیدی H₂SO₄ انجام شد. دما و مدت زمان لیچینگ، غلظت اسید و نسبت مایع به جامد، به عنوان پارامترهای لیچینگ مورد بررسی قرار گرفتند. شرایط بهینه لیچینگ در دمای ۹۰ °C، مدت زمان ۲ ساعت، غلظت اسید ۲/۵ M، نسبت مایع به جامد ۷ ml/g و سرعت همزنی ۶۰۰ rpm تعیین شد و تحت این شرایط، بازیابی لیچینگ آلومینیم ۹۴/۸۷٪ به دست آمد. برای حذف ناخالصی آهن که در لیچینگ به محلول انتقال می‌یابد، محلول لیچینگ باردار تحت فرآیند تخلیص قرار گرفت. تخلیص با روش استخراج حلالی با فاز آلی تشکیل شده از دپا به عنوان استخراج‌کننده و نفت به عنوان رقیق‌کننده انجام و ۸۸/۷۱٪ آهن حذف شد. با ترسیب آلومینیم هیدروکسید از محلول آلومینیم سولفات به وسیله سدیم هیدروکسید و به دنبال آن با کلسیناسیون آلومینیم هیدروکسید تولید شده در دمای ۱۲۰۰ °C به مدت ۲ ساعت، آلومینایی با خلوص ۹۷٪ تولید شد. بازیابی کلی استحصال آلومینا از کائولن مورد مطالعه، در شرایط بهینه ۸۹/۴۶٪ به دست آمد که مطلوب است.

کلمات کلیدی

آلومینا، کائولن، کلسیناسیون، لیچینگ اسیدی، ترسیب.

استناد به این مقاله

عزیزی، س.، عبدالهی، م.، محسنی، م.؛ ۱۴۰۳؛ "امکان‌سنجی استحصال آلومینا از کائولن به روش تکلیس، انحلال و استخراج حلالی". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره نهم، شماره ۴، ص ۱۱۵-۱۳۲.

DOI: 10.30479/jmre.2024.19160.1656



حق مؤلف © نویسندگان

ناشر: دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

*نویسنده مسئول و عهده دار مکاتبات Email: minmabd@modares.ac.ir

۱- مقدمه

آن ۱ (در مقیاس موس)، وزن مخصوص آن 2.6 g/cm^3 و نقطه ذوب آن 1785°C است [۱۱]. از نظر ساختمانی کائولینیت شامل یک صفحه اکتاهدرا ل آلومینیم و یک صفحه تتراهدرا ل سیلیس است. این صفحات فرم کریستالی تری کلینیک را پدید می‌آورند [۱۲]. ساختار لایه‌ای کائولینیت از یک لایه آلومینا و سیلیس تشکیل شده است که می‌توان آن را به یک ساندویچ دو لایه‌ای (آلومینا و سیلیس) با پیوند هیدروژنی بین لایه‌ای تشبیه کرد [۱۰، ۱۳]. میلیون‌ها تن کائولن هر ساله در سراسر جهان برای کاربردهای زیادی از قبیل پرکردن و روکش کاغذ، نسوزها و سرامیک‌ها، فایبرگلاس‌ها، سیمان، صنعت لاستیک و پلاستیک، رنگ‌دانه، داروسازی، مواد آرایشی، حشره‌کش‌ها، کودهای شیمیایی و مواد غذایی استفاده می‌شود [۱۴، ۱۵]. کائولن حاوی اکسید آلومینیم بالایی (حدود ۳۹٫۸٪) است، بنابراین جایگزین قابل توجهی برای بوکسیت، جهت استخراج آلومینا با خلوص بالا است [۱۶-۱۸، ۲].

منابع غیربوکسیتی و بوکسیتی‌های بی‌کیفیت یعنی آن‌هایی که حاوی آلومینای کم و سیلیس زیادی هستند، برای فرآوری آلومینا از طریق فرآیند بایر مناسب نیستند. معمولاً در متالورژی استخراجی به دلیل هزینه کم، روش سازگار با محیط‌زیست، نیاز به انرژی کم و همچنین توانایی فرآوری کانسنگ کم‌عیار، از فرآیند لیچینگ استفاده می‌شود. روش‌هایی که برای استحصال آلومینا از رس‌ها استفاده می‌شوند به دو دسته فرآیند اسیدی و فرآیند قلیایی تقسیم می‌شوند. لیچینگ اسیدی با HNO_3 ، H_2SO_4 و یا HCl برای استخراج آلومینا از رس کلسینه شده را فرآیند اسیدی گویند [۲۱-۱۹]. هالبرت و هاف با مقایسه لیچینگ اسیدی کائولن کلسینه شده با استفاده از HNO_3 ، H_2SO_4 و HCl ، دریافتند که سرعت لیچینگ در بین HNO_3 ، H_2SO_4 و HCl ، با HCl سریع‌ترین و با HNO_3 آرام‌ترین است [۲۲]. محققین با استفاده از فرآیند اسیدی با H_2SO_4 یا HCl و سپس ترسیب و کلسیناسیون آلومینیم هیدروکسید تولید شده، توانسته‌اند آلومینایی با خلوص بالای ۹۶٪ تولید کنند و راندمان استخراج آن‌ها بالای ۹۰٪ بوده است [۲، ۲۳-۲۵، ۱۳، ۲]. تشویه قلیایی به وسیله سینترینگ رس با آهک یا سدیم هیدروکسید و به دنبال آن استخراج آلومینا به وسیله لیچینگ با آب داغ یا یک عامل قلیایی رقیق را فرآیند قلیایی گویند. محققین با استفاده از فرآیند قلیایی به وسیله محلول سدیم کربنات به عنوان عامل لیچینگ و سپس ترسیب و کلسیناسیون، توانسته‌اند آلومینایی با خلوص ۹۸٪ و با بازیابی

آلومینا (Al_2O_3) یا آلومینیم اکسید، تنها اکسیدی است که به وسیله فلز آلومینیم تشکیل می‌شود و در طبیعت به شکل کروندم (Al_2O_3)، دیاسپور ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، گیبسیت ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، بوهمیت، بایریت، نوردسترنیت و اغلب به شکل بوکسیت وجود دارد [۱]. آلومینا پودری کریستالی، سفید رنگ، با وزن مخصوص 3.9 g/cm^3 و با نقطه ذوب $2055 \pm 6^\circ\text{C}$ است که در آب یا اسید حل نمی‌شود [۲]. آلومینا دارای فازهای ترمودینامیکی از قبیل θ ، γ و δ است که در نهایت با افزایش دما، تمامی فازها به پایدارترین حالت ترمودینامیکی یعنی α ختم می‌شوند [۳]. بیش از ۹۰٪ آلومینای تولید شده در سرتاسر جهان، در تولید آلومینیم استفاده می‌شود [۱]. کاربردهای گوناگون آلومینا به دلیل فراوانی و شکل‌های متعدد آن و همچنین خواصی از قبیل سختی، استحکام، مقاومت در برابر سایش و نسوز بودن آن است. از این رو آلومینا در صنایع سرامیک، شیشه، الکترونیک، پزشکی و شیمیایی کاربرد دارد [۳]. از نظر زمین‌شناسی، بوکسیت یک ماده معدنی رسوبی غنی از آلومینیم است که به عنوان منبع اصلی آلومینا در نظر گرفته می‌شود و هدف نهایی از فرآوری آن، تولید آلومینا است. می‌توان گفت بزرگ‌ترین عملیات لیچینگ تحت فشار از نظر تناژ مواد اولیه، عملیاتی است که بر روی بوکسیت جهت تولید آلومینیم هیدروکسید ($\text{Al}(\text{OH})_3$) انجام می‌شود و آلومینا نیز از کلسیناسیون آلومینیم هیدروکسید به دست می‌آید. این عملیات به فرآیند بایر معروف است که در آن از سدیم هیدروکسید برای لیچینگ استفاده می‌شود [۴، ۵].

امروزه بیش از ۹۰٪ آلومینیم از بوکسیت تولید می‌شود، با این وجود مقدار آلومینیم موجود در ذخایر بوکسیتی کمتر از ۱۰٪ از ذخایر جهان را تشکیل می‌دهد. تقاضای زیاد برای آلومینا، به تغییر تعاریف منابع معدنی دارای آلومینیم در اقتصاد جهان منجر شده است. علاوه بر بوکسیت، کانی‌های غنی از آلومینیم دیگری مانند آلونیت، نفلین‌سینیت، کائولینیت، کیانیت، آندالوزیت و سیلیمانیت نیز وجود دارند که برای تولید آلومینیم در برخی از کشورها از آن‌ها استفاده می‌شود [۹-۶]. کائولن از گروه‌های اصلی کانی‌های رسی و مهم‌ترین کانی این گروه کائولینیت ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) است [۱۰]. کائولینیت کانی است که در حالت خالص به رنگ سفید و غالباً خاکستری متمایل به زرد و به صورت خاک رس بسیار نرم و ظریفی است که در اثر فشردن در بین انگشتان خرد و پودر می‌شود. سختی

آلومینا با خلوص بالا و با بازیابی مطلوب است.

۲- مواد، روش‌ها و تجهیزات

۲-۱- مواد و روش‌های شناسایی نمونه

نمونه کائولن مورد نیاز در این پژوهش از معدن زنوز واقع در شهرستان مرند در استان آذربایجان شرقی ایران تهیه شد. اندازه ذرات نمونه ریزتر از ۱۵۰ میکرون و با D_{80} برابر ۶۳ میکرون بود. از سولفوریک اسید ۹۸٪ (H_2SO_4) به عنوان عامل لیچ، از نیتریک اسید ۶۵٪ (HNO_3) به عنوان عامل هضم اسیدی، از سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان عامل ترسیب و از دپا (D2EHPA) و نفت به عنوان عوامل تشکیل‌دهنده فاز آلی در عملیات استخراج حلالی استفاده شد.

برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه کائولن از آنالیز طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF: Philips PW2404) و برای تعیین ترکیب کریستالی آن از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD: Inel EQUINOX3000) استفاده شد. برای تعیین عیار نمونه (میزان آلومینیم قابل استخراج نمونه) و محتوای یون آلومینیم در محلول لیچ، از آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS: VARIAN AA240) استفاده شد. برای بررسی رفتار نمونه در مقابل حرارت از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA: TA Q600) استفاده شد. برای تعیین ترکیب شیمیایی (اکسیدهای اصلی به علاوه LOI) و خلوص آلومینای تولید شده در این پژوهش، آنالیز ذوب قلیایی (Lithium Borate Fusion) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- آزمایش‌های کلسیناسیون

برای کلسیناسیون کائولن و تبدیل آن به متاکائولن، نمونه مورد نظر تحت عملیات حرارتی در کوره الکتریکی (مدل کوره: FG FM8p) قرار گرفت و در دمای $700^\circ C$ به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. تمام نمونه‌ها با اندازه ذرات یکسان ($D_{80} = 63 \mu m$) وارد کوره شده و پس از خارج شدن از آن به مرحله لیچینگ هدایت شدند. کلسیناسیون نهایی نیز برای تبدیل $Al(OH)_3$ به Al_2O_3 ، در دمای $1200^\circ C$ و در مدت زمان ۲ ساعت انجام شد. برای انجام کلسیناسیون در دمای $1200^\circ C$ از کوره الکتریکی با مدل AZAR F11L استفاده شد.

۸۵٪ تولید کنند. در استخراج آلومینیم از کائولن به وسیله لیچینگ، اسیدها موثرتر از بازها هستند [۲۶-۲۸، ۲۰، ۱۹]. سرعت استخراج آلومینا از کائولن خام (کلسینه نشده) به وسیله لیچینگ اسیدی بسیار پایین است، زیرا روش‌های معمولی لیچینگ، تاثیر کمی بر تخریب ساختار بلوری کائولینیت دارند. ساختار بلوری کائولینیت را می‌توان با فرآیند کلسیناسیون و تبدیل آن به متاکائولینیت تخریب و آلومینای موجود در آن را استخراج کرد [۲۹-۳۱]. لیچینگ اسیدی کائولن کلسینه شده و به دنبال آن فیلتراسیون، تخلیص، ترسیب و کلسیناسیون نهایی مراحل اصلی در استحصال آلومینا از کائولن هستند. محصول جانبی تشکیل شده در این فرآیند نیز سیلیس بوده که از نظر تجاری محصولی مقرون به صرفه است [۳۲، ۲۳].

آلومینا با عیار ۹۰ تا ۹۸ درصد برای انواع محصولات سرامیکی که در طیف وسیعی از کاربردها استفاده می‌شود مناسب است. آلومینای ۹۴ تا ۹۷ درصد برای کاربردهایی که نیاز به استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی، حرارت و جریان الکتریکی دارند استفاده می‌شود. مثال‌هایی از کاربرد این محصولات در زیر ذکر شده است [۳۳]:

- آلومینای ۹۴ درصد برای کاربرد در سنسورهای فشار برای اندازه‌گیری جریان سیال، پوشش‌های سایشی، میله‌های الکتریکی، اجزای لیزر و نظایر آن مناسب است [۳۳].

- آلومینای ۹۵ درصد برای کاربرد در ساخت قطعات فلزی مستحکم، پمپ‌ها، در اجزای دستگاه‌های اشعه ایکس، در صنعت پزشکی برای تجهیزات پزشکی مختلف، در ساخت کاشی، به عنوان عایق الکتریکی، میکروسکوپ‌های الکترونی، اجزای مخابراتی، قطعات هوافضا، قطعات خودرو، عایق حرارتی و بوته‌های مخصوص فرآیندهای متالورژی و شیمیایی مناسب است [۳۳].

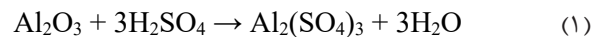
- آلومینای ۹۶ درصد برای کاربرد در واسطه‌های الکتریکی، کلیدها، واشرها، آب‌بندی پمپ‌ها، بسته‌های الکترونیکی، یاتاقان‌ها، قطعات مقاوم در برابر سایش و همچنین طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی و پزشکی مناسب است [۳۳].

- آلومینای ۹۷ درصد برای استفاده در تجهیزات لیزری و اشعه ایکس و میکروسکوپ‌های الکترونی، مایکروویو و تجهیزات پزشکی مناسب است [۳۳].

هدف از این مطالعه بررسی امکان‌سنجی فنی استحصال آلومینا از کائولن به عنوان یک منبع غیربوکسیتی و تولید

۲-۳- آزمایش‌های لیچینگ

آزمایش‌های لیچینگ بر روی نمونه‌های کلسینه شده، در داخل بشر و با نیروی همزنی که به وسیله همزن مکانیکی ایجاد و حرارتی که به وسیله حمام آب گرم تولید می‌شود، انجام شدند. شدت همزنی به وسیله همزن مکانیکی تنظیم شده و دمای محلول با دماسنج اندازه‌گیری شد. ۱۰۰ g نمونه کلسینه شده به داخل محلول اسیدی (H_2SO_4) با غلظت و دمای مشخص، ریخته و به آن زمان داده شد تا عملیات لیچینگ انجام شود. در طی لیچینگ متاکائولن در سولفوریک اسید، آلومینای موجود در متاکائولن استخراج شده و در H_2SO_4 حل می‌شود و طبق معادله ۱ به تشکیل محلول آلومینیم سولفات ($Al_2(SO_4)_3$) منجر می‌گردد [۲۴،۲]:



پس از پایان زمان مورد نظر، پالپ فیلتر و قسمت پسماند از محلول جدا شد. برای اندازه‌گیری مقدار یون Al حل شده در محلول پس از فیلتراسیون و مقدار Al باقیمانده در پسماند، آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی از آن‌ها گرفته شد. پسماند پس از فیلتراسیون شسته، برای چند ساعت در دمای $100^\circ C$ در آون خشک و سپس وزن آن سنجیده شد. پارامترهای مورد بررسی و مقادیرشان در آزمایش لیچینگ بدین شرح بود: غلظت اسید ($2.5, 3$ و 3)، نسبت مایع به جامد ($3, 5$ و 7)، سرعت همزنی (600 rpm)، دمای لیچینگ ($80, 85$ و 90) و زمان لیچینگ (۱ تا ۵ ساعت).

برای آنالیز مقدار آلومینیم در خوراک و پسماند لیچینگ نیز به طور جداگانه هضم اسیدی انجام می‌شد، بدین گونه که 1 g از آن‌ها به عنوان نمونه برداشته شده و در $30^\circ C$ HNO_3 غلیظ، در دمای $90^\circ C$ و به مدت ۱ ساعت، حل می‌شد و سپس پس از فیلتر کردن، محلول به دست آمده به حجم رسانده شده و تحت آنالیز جذب اتمی قرار می‌گرفت.

۲-۴- آزمایش‌های استخراج حلالی

آزمایش استخراج حلالی با هدف حذف ناخالصی آهن انجام شد. برای انجام آزمایش استخراج حلالی، ابتدا pH محلول پس از لیچ، بر روی مقدار مورد نظر تنظیم شده و این تنظیم pH با محلول سدیم هیدروکسید و در دمای محیط انجام شد. پس از تنظیم pH، محلول یک مرتبه فیلتر و به عنوان فاز آبی

فرآیند استخراج حلالی آماده شد. برای انجام آزمایش استخراج حلالی، از دپا به عنوان عامل استخراج‌کننده و از نفت به عنوان عامل رقیق‌کننده استفاده شد. نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ به ۱ در نظر گرفته شد. پس از اختلاط فاز آلی با فاز آبی در مدت زمان معین، این دو فاز به وسیله دکانتور، از یکدیگر جدا شده و فاز آبی به مرحله ترسیب هدایت شد. پس از انجام هر کدام از مراحل تنظیم pH و استخراج حلالی، حجم محلول اندازه‌گیری شده و همچنین از آن‌ها نمونه برداشته شده و آنالیز می‌شد.

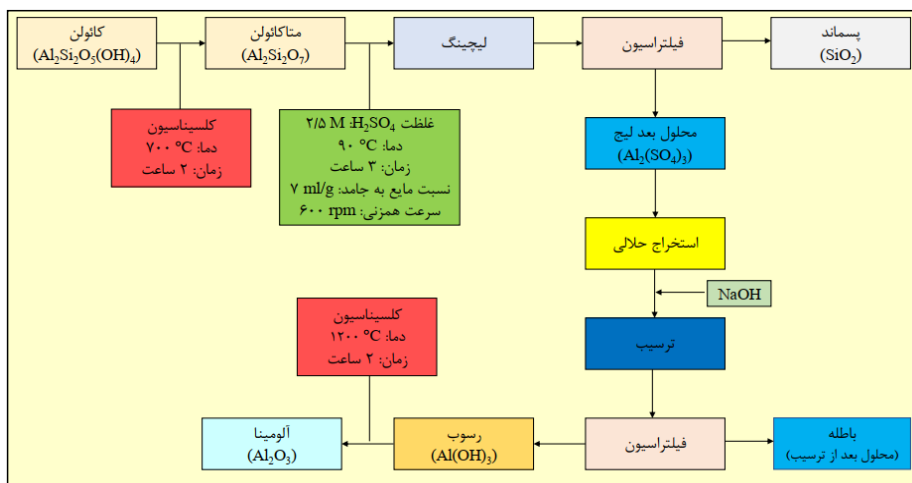
۲-۵- آزمایش‌های ترسیب

برای انجام آزمایش ترسیب، به محلول مورد نظر، به صورت قطره‌ای و در دمای محیط، NaOH به عنوان عامل رسوب‌دهنده اضافه شد تا آلومینیم هیدروکسید رسوب کند. اضافه کردن عامل رسوب‌دهنده تا رسیدن محلول به pH مورد نظر ادامه داشت (pHهای مورد بررسی ۵، ۶، ۷ و ۸ بودند). پس از اتمام فرآیند ترسیب، پالپ به وسیله فیلتر خلأ و کاغذ صافی فیلتر شد. رسوب ایجاد شده پس از ۳ بار شستشو با آب مقطر، در آون خشک شد و پس از بیرون آمدن از خشک‌کن، با دستگاه پودرکن پودر شده و برای تولید Al_2O_3 در کوره الکتریکی تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. فلوشیت فرآیند استفاده شده در این پژوهش برای استحصال آلومینا از کائولن، در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

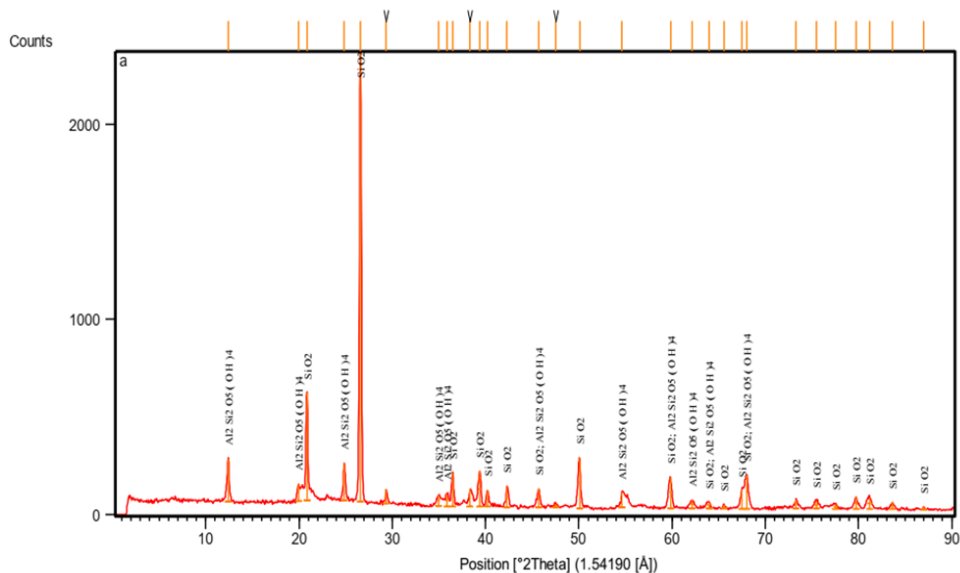
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز شیمیایی و کانی‌شناسی

عبار آلومینیم نمونه کلسینه شده بیش از سه بار اندازه‌گیری شد و به طور میانگین 6.55% به دست آمد و حداکثر میزان آلومینیم قابل استخراج نمونه کلسینه شده معادل آن در نظر گرفته شد. آنالیز XRF، برای شناسایی میزان کمی مواد معدنی موجود در نمونه کائولن انجام و نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه کائولن مورد نظر نیز در شکل ۲ مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که فازهای غالب قابل تشخیص کائولینیت ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) و کوارتز (SiO_2) هستند و همچنین به دلیل تیز بودن شکل پیک‌ها و مشاهده نشدن سطح زیر نمودار، نظم ساختاری و درجه بالایی از کریستالی بودن مشاهده می‌شود.



شکل ۱: فلوشیت فرآیند استحصال آلومینا از کائولن



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کائولن

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه کائولن

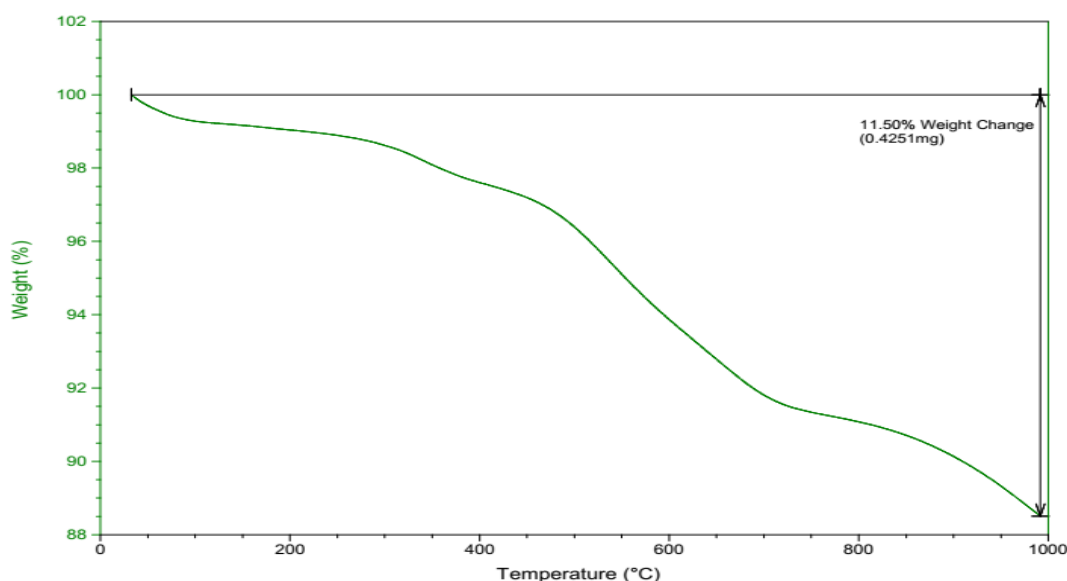
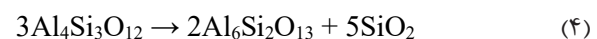
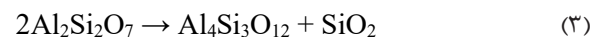
ترکیبات شیمیایی	درصد وزنی	ترکیبات شیمیایی	درصد وزنی
Al_2O_3	۱۶,۶۲۶	SO_3	۰,۰۶۸
SiO_2	۷۵,۰۴۲	Cl	۰,۰۰۷
CaO	۱,۴۲۷	Ni	۰,۰۰۴
Fe_2O_3	۰,۳۴۸	Zn	۰,۰۰۲
K_2O	۰,۲۲۱	Ga	۰,۰۰۱
MnO	۰,۰۱۵	As	۰,۰۰۵
MgO	۰,۲۲۵	Sr	۰,۰۲۱
Na_2O	۰,۰۶۱	Ba	۰,۰۲۳
P_2O_5	۰,۰۵۱	LOI	۵,۸۵

۳-۲- کلسیناسیون

شکل ۳ آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نمونه مورد نظر را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که وقتی نمونه کائولن در معرض فرآیند گرمایشی قرار می‌گیرد، دو یا سه مرحله کاهش وزن را طی می‌کند. یک مرحله کاهش وزن در بازه دمایی °C ۲۵ تا °C ۴۵۰ مشاهده می‌شود که به از دست دادن رطوبت نسبت داده می‌شود. یک مرحله کاهش وزن دیگر که کاهش جرم اصلی کائولن در اثر حرارت را نشان می‌دهد، در بازه دمایی °C ۴۵۰ تا °C ۷۵۰ مشاهده می‌شود که به تولید متاکائولن با ساختار آمورف نسبت داده می‌شود. به نظر می‌رسد از دمای °C ۸۵۰ به بالاتر فاز اسپینل تشکیل می‌شود. با توجه به آنالیز وزن سنجی حرارتی که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، بهترین دمای کلسیناسیون کائولن برای تبدیل آن به متاکائولن می‌تواند دمای °C ۷۰۰ باشد.

الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه کائولن کلسینه شده، در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با کلسیناسیون کائولن در دمای °C ۷۰۰ به مدت ۲ ساعت، پیک‌های کائولینیت از بین رفته و فقط پیک‌های کوارتز مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از کلسیناسیون، فاز کائولینیتی تشخیص داده نشده، بنابراین کائولن با تبدیل فاز رو به رو شده و به متاکائولن تبدیل شده است. به دلیل مقدار سیلیس بالای نمونه الگوی آمورف‌شدگی به خوبی در آنالیز XRD نشان داده نشده است. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (XRF) برای شناسایی میزان کمی مواد معدنی موجود

وقتی نمونه کائولن بدون کلسیناسیون، در محلول سولفوریک اسید با غلظت ۳ M، در نسبت مایع به جامد ۵ ml/g، در دمای °C ۹۰ به مدت ۲ ساعت با سرعت همزنی ۶۰۰ rpm لیچ شد، درصد آلومینیم استخراج شده فقط ۰.۳٪ بود، بنابراین قبل از لیچینگ، کائولن ابتدا باید کلسینه شود، زیرا کلسیناسیون، طبق معادله ۲ کائولن را به متاکائولن ($Al_2Si_2O_7$) که یک فاز آمورف Al-Si است تبدیل می‌کند و آلومینیم از آن به راحتی لیچ می‌شود. نتیجه کلسیناسیون کائولن، حذف پیوند یون‌های هیدروکسیل در کائولینیت ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) است، بنابراین ساختار بلوری تخریب می‌شود و به یک فاز آلومینوسیلیکات آمورف تبدیل می‌شود ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) [۳۵، ۳۴]. عموماً کائولن با کلسیناسیون تا دمای °C ۸۰۰ به متاکائولن، تقریباً از دمای °C ۹۰۰ به بالاتر (طبق معادله ۳)، متاکائولن به فاز اسپینل ($Al_4Si_3O_{12}$) و از دمای °C ۱۰۰۰ تا °C ۱۱۰۰ به بالاتر (طبق معادله ۴)، فاز اسپینل به فاز مولایتی ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) و کریستوبالیت بسیار کریستالی (SiO_2) تبدیل می‌شود [۳۷-۳۵]:



شکل ۳: آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نمونه کائولن

زمان لیچینگ ۳ ساعت، نسبت مایع به جامد ۵ ml/g، غلظت سولفوریک اسید ۳ M و سرعت همزنی ۶۰۰ rpm را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای لیچینگ تا ۹۰ °C، درصد بازیابی Al نیز افزایش می‌یابد، بنابراین هرچه دمای لیچینگ به دمای جوش نزدیک‌تر باشد، درصد بازیابی Al بیشتر می‌شود. دماهای بالاتر انرژی جنبشی ذرات در حال واکنش را برای وقوع برخوردهای بیشتر افزایش می‌دهند که این مستقیماً به افزایش بازیابی منجر می‌شود.

در نمونه کائولن کلسینه شده نیز انجام شد و نتایج آن در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ترکیب شیمیایی متاکائولن مشابه با کائولن است ولی در درصد وزنی ترکیبات اختلاف‌های جزئی دارند. به دلیل در معرض گرما قرار گرفتن کائولن و تبدیل شدن آن به متاکائولن، رطوبت و مواد فرار از بین رفته و درصد وزنی LOI آن کاهش (از ۵٫۸۵٪ به ۰٫۷۱٪ تبدیل شده) و به نسبت آن، درصد وزنی دیگر ترکیبات افزایش یافته است.

۲-۴- لیچینگ اسیدی

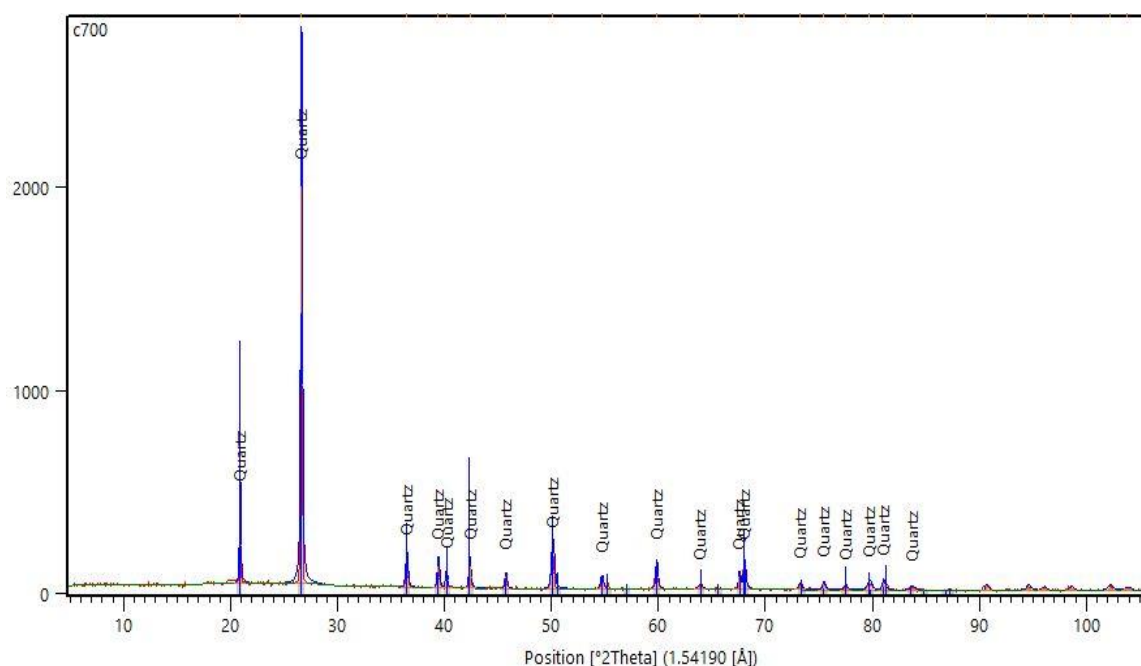
جدول ۲: ترکیب شیمیایی نمونه کائولن کلسینه شده (متاکائولن)

ترکیبات شیمیایی	درصد وزنی	ترکیبات شیمیایی	درصد وزنی
Al ₂ O ₃	۱۷٫۹۳	SO ₃	۰٫۰۹
SiO ₂	۷۸٫۳۷	Cl	۰٫۰۷
CaO	۱٫۶۷	TiO ₂	۰٫۰۲
Fe ₂ O ₃	۰٫۳۹	Zn	۰٫۰۱
K ₂ O	۰٫۲۵	Ga	۰٫۰۱
MnO	۰٫۰۱	Pb	۰٫۰۱
MgO	۰٫۲۶	Sr	۰٫۰۲
Na ₂ O	۰٫۰۸	Ba	۰٫۰۳
P ₂ O ₅	۰٫۰۷	LOI	۰٫۷۱

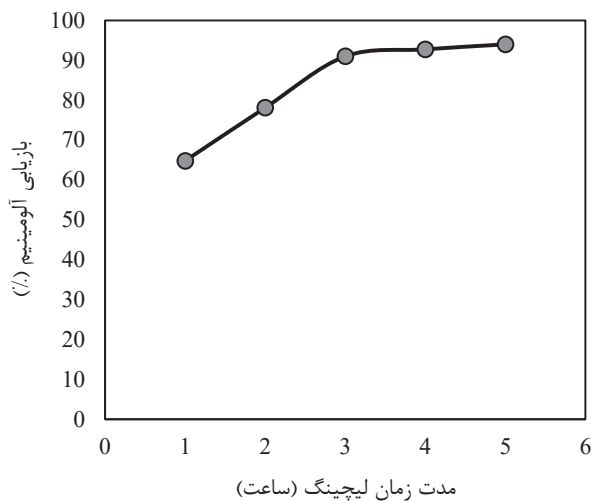
با بررسی تاثیر مقادیر مختلف پارامترهای لیچینگ بر بازیابی آلومینیم، شرایط بهینه پارامترهای فرآیند لیچینگ به این صورت به دست آمد: دمای لیچینگ ۹۰ °C، مدت زمان لیچینگ ۳ ساعت، غلظت اسید ۲٫۵ M، نسبت مایع به جامد ۷ ml/g و سرعت همزنی ۶۰۰ rpm. تحت شرایط بهینه، بازیابی آلومینیم ۹۴٫۸۷٪ به دست آمد.

۳-۳-۱- تاثیر دمای لیچینگ بر بازیابی آلومینیم

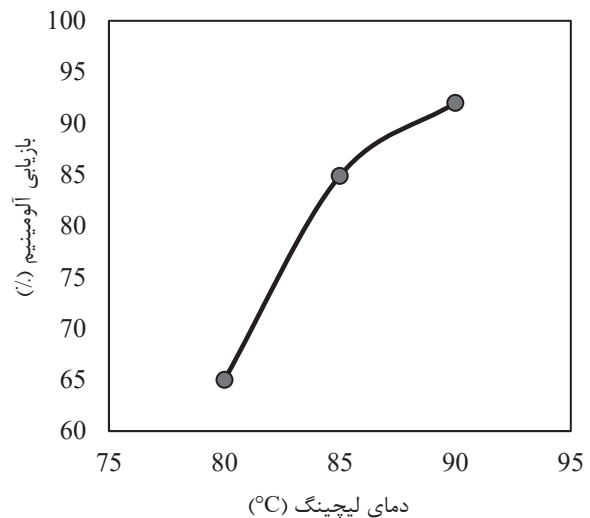
شکل ۵ و جدول ۳، تاثیر دمای لیچینگ بر بازیابی Al از لیچینگ ۲۰۰ g کائولن کلسینه شده در شرایط بهینه، در مدت



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه کائولن کلسینه شده (متاکائولن)



شکل ۶: تاثیر مدت زمان لیچینگ بر بازیابی آلومینیم



شکل ۵: تاثیر دمای لیچینگ بر بازیابی آلومینیم

جدول ۴: تاثیر مدت زمان لیچینگ بر بازیابی آلومینیم

شماره آزمایش	مدت زمان لیچینگ (ساعت)	بازیابی آلومینیم (%)
۱	۱	۶۴٫۸
۲	۲	۷۸٫۱۲
۳	۳	۹۱
۴	۴	۹۲٫۷۶
۵	۵	۹۴

جدول ۳: تاثیر دمای لیچینگ بر بازیابی آلومینیم

شماره آزمایش	دمای لیچینگ (°C)	بازیابی آلومینیم (%)
۱	۸۰	۶۵
۲	۸۵	۸۴٫۸۸
۳	۹۰	۹۲

۳-۳-۲- تاثیر مدت زمان لیچینگ بر بازیابی آلومینیم

شکل ۶ و جدول ۴، تاثیر مدت زمان لیچینگ متاکائولن بر بازیابی Al از لیچینگ ۲۰۰ g کائولن کلسینه شده در شرایط بهینه، در دمای لیچینگ ۹۰ °C، نسبت مایع به جامد ۵ ml/g و سرعت همزنی ۶۰۰ rpm را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مدت زمان لیچینگ تا ۵ ساعت، درصد بازیابی Al نیز افزایش می‌یابد. با افزایش زمان ماند، واکنش‌پذیری مولکول‌های اسیدی با ذرات متاکائولن افزایش می‌یابد و ذرات متاکائولن بیشتر با عامل اسیدی تحت واکنش قرار می‌گیرند. بعد از ۳ ساعت لیچینگ، بالای ۹۰ درصد بازیابی حاصل می‌شود و بعد از آن با افزایش مدت زمان لیچینگ، بازیابی آلومینیم با شیب کمتری افزایش می‌یابد، بنابراین لیچینگ در مدت زمان ۳ ساعت بهینه است.

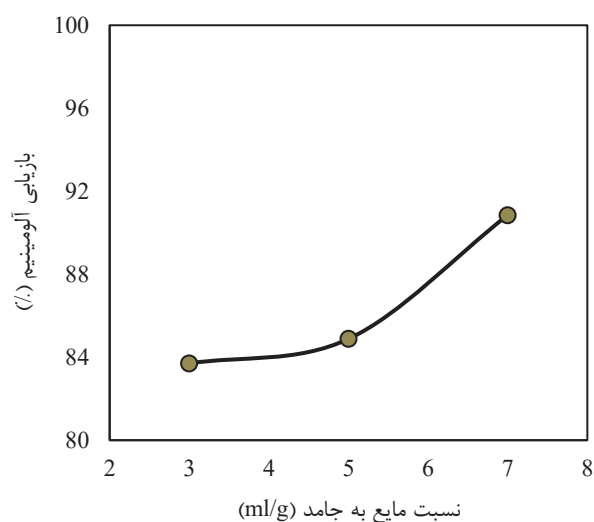
۳-۳-۳- تاثیر غلظت H₂SO₄ بر بازیابی آلومینیم

شکل ۷ و جدول ۵، تاثیر سه غلظت ۲ M، ۲٫۵ M و ۳ M بر بازیابی آلومینیم را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید تا ۲٫۵ M، درصد بازیابی آلومینیم افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت اسید تا ۳ M، درصد بازیابی آلومینیم به ۹۴٪ می‌رسد. بنابراین استفاده از غلظت ۲٫۵ M سولفوریک اسید، به دلیل مصرف کمتر اسید بهینه است، زیرا اختلاف چندانی در درصد بازیابی حاصل شده ندارند.

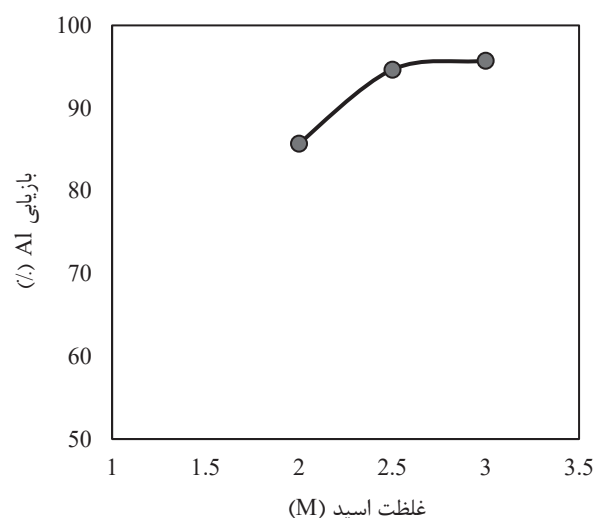
۳-۳-۳- تاثیر غلظت H₂SO₄ بر بازیابی آلومینیم

شکل ۷ و جدول ۵، تاثیر سه غلظت ۲ M، ۲٫۵ M و ۳ M

شکل ۸ و جدول ۶، تاثیر سه نسبت مایع به جامد ۳، ۵



شکل ۸: تاثیر نسبت مایع به جامد بر انحلال آلومینیم



شکل ۷: تاثیر غلظت سولفوریک اسید بر انحلال آلومینیم

جدول ۶: تاثیر نسبت مایع به جامد بر انحلال آلومینیم

شماره آزمایش	نسبت مایع به جامد (ml/g)	بازیابی آلومینیم (%)
۱	۳	۸۳٫۷
۲	۵	۸۴٫۸۸
۳	۷	۹۰٫۸۵

جدول ۵: تاثیر غلظت سولفوریک اسید بر انحلال آلومینیم

شماره آزمایش	غلظت اسید (M)	بازیابی آلومینیم (%)
۱	۲	۸۵٫۷
۲	۲٫۵	۹۴
۳	۳	۹۵

عوامل تشکیل‌دهنده فاز آلی ۴۰٪ دپا و ۶۰٪ نفت، $\text{pH} = 1$ و مدت زمان اختلاط فاز آلی با فاز آبی ۴۵ دقیقه. در این شرایط با تنظیم pH روی ۱، ۵/۶۹۵٪ افت Al و ۱۳/۳۵٪ حذف Fe و با انجام فرآیند استخراج حلالی ۰٪ حذف Al و ۸۴/۹۴٪ حذف Fe حاصل شد. به طور کلی حذف Fe در شرایط بهینه یاد شده، ۸۸/۷۱٪ بود، بنابراین استخراج حلالی با دپا، به طور موثر باعث حذف ناخالصی آهن می‌شود، زیرا به صورت انتخابی آهن را از محلول آلومینیم سولفات استخراج می‌کند.

۳-۵- ترسیب آلومینیم هیدروکسید و شناسایی آن با XRD

ترسیب محلول آلومینیم سولفات با محلول سدیم هیدروکسید (با غلظت ۱۴ M)، در pH های ۵، ۶، ۷ و ۸، در دمای محیط مورد آزمایش قرار گرفت. شرایط و نتایج این آزمایش‌ها در جدول ۸ و شکل ۹ آورده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش pH تا ۷، بازیابی فرآیند ترسیب نیز افزایش و سپس با افزایش pH تا ۸، بازیابی ترسیب کمی کاهش می‌یابد. این بدین دلیل است که $\text{Al}(\text{OH})_3$ در $\text{pH} = 4$ ، از محلول رقیق رسوب می‌کند، اما در $\text{pH} = 8$ مجدداً شروع

و ۷ ml/g را بر بازیابی Al از لیچینگ ۵۰ g کائولن کلسینه شده در شرایط بهینه، در مدت زمان لیچینگ ۳ ساعت و در دمای لیچینگ 85°C ، غلظت اسید ۲/۵ M و سرعت همزنی ۶۰۰ rpm را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که انحلال آلومینیم با افزایش نسبت مایع به جامد تا ۷ ml/g افزایش می‌یابد. با افزایش نسبت اسید بر متاکائولن (مایع به جامد)، تعداد مولکول‌های اسیدی که با ذرات متاکائولن در واکنش هستند افزایش می‌یابد، بنابراین باعث افزایش بازیابی می‌شود.

۳-۴- حذف آهن با روش استخراج حلالی

استخراج حلالی تک مرحله‌ای در این تحقیق استفاده شد. همان‌طور که در روش آزمایش استخراج حلالی گفته شد، در این آزمایش‌ها، ابتدا pH تنظیم شده و سپس خود فرآیند استخراج حلالی انجام می‌شد. با تنظیم pH ، مقداری از Al و Fe افت می‌کرد. شرایط و نتایج آزمایش‌های استخراج حلالی در جدول ۷ ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، بهترین شرایط برای انجام این فرآیند بدین صورت پیشنهاد می‌گردد: دمای محیط، نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱:۱، نسبت

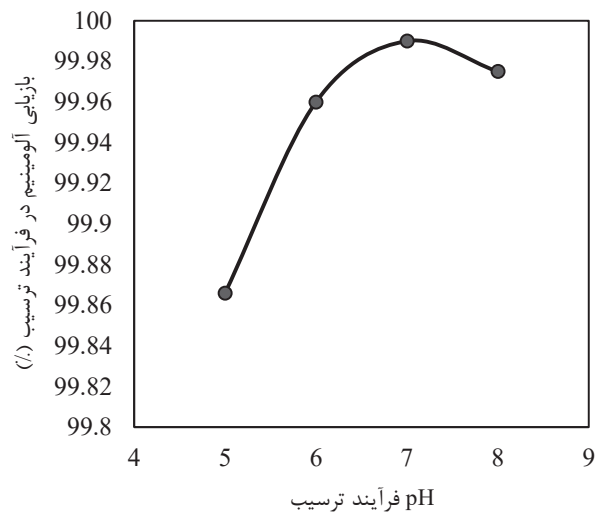
جدول ۷: شرایط و نتایج روش استخراج حلالی برای حذف آهن از محلول آلومینیم سولفات

شماره آزمایش	pH	مدت زمان فرآیند (دقیقه)	میزان عوامل تشکیل دهنده فاز آلی	فرآیند	فلز	درصد حذف فلز
۱	۱٫۵	۱۵	۲۰٪ دپا و ۸۰٪ نفت	تنظیم pH	Al	۱۳
				استخراج حلالی	Fe	۲۹٫۲
					Al	۲٫۳۵
					Fe	۴۵٫۵
۲	۱	۳۰	۴۰٪ دپا و ۶۰٪ نفت	تنظیم pH	Al	۵٫۶۹۵
				استخراج حلالی	Fe	۲۲٫۵۵
					Al	۰
					Fe	۶۳
۳	۰٫۵	۳۰	۴۰٪ دپا و ۶۰٪ نفت	تنظیم pH	Al	۲٫۵
				استخراج حلالی	Fe	۱۴٫۱۲
					Al	۵٫۲۴۸۵
					Fe	۳۹٫۹
۴	۱	۴۵	۴۰٪ دپا و ۶۰٪ نفت	تنظیم pH	Al	۵٫۶۹۵
				استخراج حلالی	Fe	۱۳٫۳۵
					Al	۰
					Fe	۸۴٫۹۴

جدول ۸: شرایط و نتایج بررسی pH فرآیند ترسیب

مقادیر				پارامترها
۸	۷	۶	۵	pH فرآیند ترسیب
۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۱۵۰	حجم اولیه محلول آلومینیم سولفات (ml)
۱۳٫۶۲	۱۳٫۶۲	۱۳٫۶۲	۱۳٫۶۲	غلظت Al در محلول آلومینیم سولفات (g/l)
۶۷٫۵	۶۶	۶۳	۶۰	حجم محلول سود مصرف شده با غلظت ۱۴ M (ml)
۸٫۰۱	۸٫۶۱	۹٫۱۲	۱۰٫۷۲	وزن رسوب تولید شده (g)
۱۳۶٫۵	۱۳۴٫۵	۱۴۰	۱۳۳٫۹	حجم محلول پس از ترسیب (ml)
۳٫۷	۱٫۲۹	۵٫۸۶	۲۰٫۴	غلظت Al در محلول پس از ترسیب (mg/l)
۹۹٫۹۷۵	۹۹٫۹۹	۹۹٫۹۶	۹۹٫۸۷	بازیابی فرآیند ترسیب (%)

رسوب آلومینیم هیدروکسید ایجاد شده از فرآیند ترسیب، جهت بررسی تحت آنالیز XRD قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس رسوب ایجاد شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده می شود که رسوب ایجاد شده از ترسیب محلول آلومینیم سولفات، آلومینیم هیدروکسیدی ($\text{Al}(\text{OH})_3$) است



شکل ۹: تاثیر pH بر بازیابی فرآیند ترسیب

به حل شدن می کند، زیرا با افزایش NaOH و بالا رفتن pH، غلظت یون OH^- زیاد می شود و وقتی که غلظت یون OH^- زیاد است، با ادامه واکنش و تولید یون های منفی، موجب انحلال مجدد بعضی هیدروکسیدهای نامحلول می شود [۳۸]، بنابراین به دلیل بیشترین بازیابی ترسیب در $\text{pH} = 7$ ، این pH به عنوان بهینه در فرآیند ترسیب در نظر گرفته شد.

است. برای بررسی این مساله از آلومینای تولید شده آنالیز XRD گرفته شد. شکل ۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس آلومینای تولید شده را نشان می‌دهد. نتایج فازهای شناسایی شده نشان می‌دهد که فاز ترمودینامیکی آلومینای تولید شده، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. درجه بالای بلوری بودن و نظم ساختاری نشان داده شده در الگوی پراش اشعه ایکس نیز حاکی از $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بودن نمونه است.

۳-۷- بازبایی کلی فرآیند

بازبایی هر یک از مراحل لیچینگ، تخلیص و ترسیب به ترتیب ۹۴٫۸۷٪، ۹۴٫۳۰۵٪ و ۹۹٫۹۹٪ به دست آمد. اگر درصد بازبایی لیچینگ را R_1 ، درصد بازبایی تخلیص را R_2 و درصد بازبایی ترسیب را R_3 بنامیم، بازبایی کل آلومینا از طریق معادله ۵ به دست می‌آید، بنابراین از فرآوری ۱۰۰ g کائولن کلسینه

جدول ۹: ترکیب شیمیایی آلومینای تولید شده

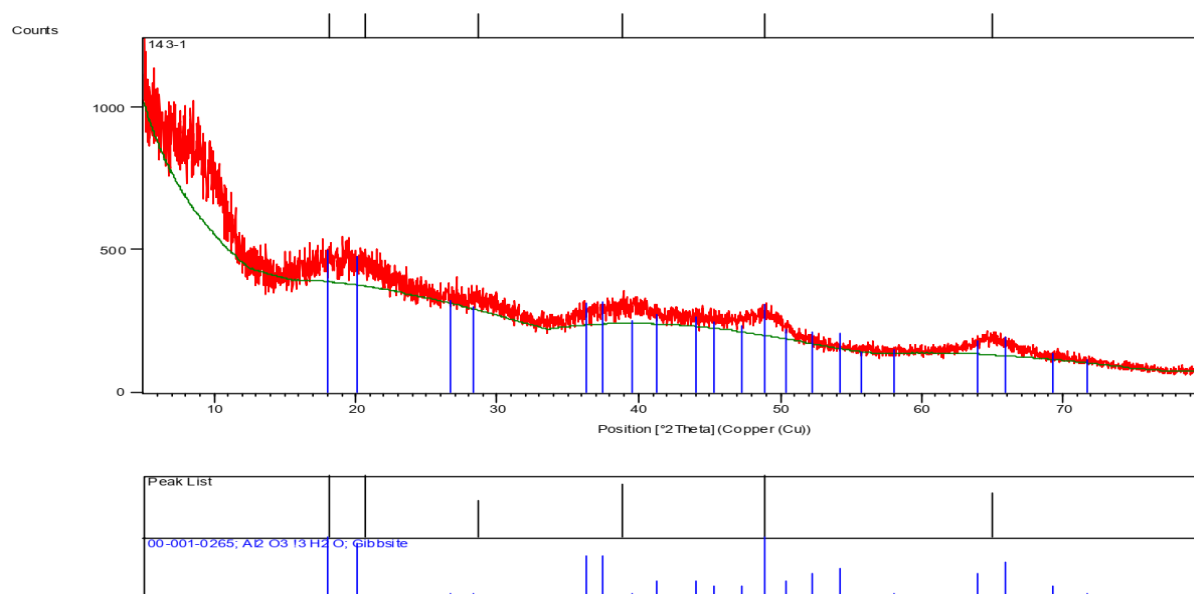
اکسیدهای اصلی	درصد وزنی	اکسیدهای اصلی	درصد وزنی
Al_2O_3	۹۷٫۰۱	MgO	۰٫۰۶
SiO_2	۰٫۹	Na_2O	۰٫۴۳
CaO	۰٫۱	P_2O_5	۰٫۶۸
Fe_2O_3	۰٫۵۵	SO_3	۰٫۰۵
K_2O	۰٫۰۵	LOI	۰٫۱۸

که به شکل گیبسیت شناسایی شده و فاز ناخالص دیگری همراه آن نیست. ساختار رسوب ایجاد شده از ترسیب محلول آلومینیم سولفات عموماً آمورف بوده ولی پیک‌های گیبسیت در آن شناسایی شده‌اند.

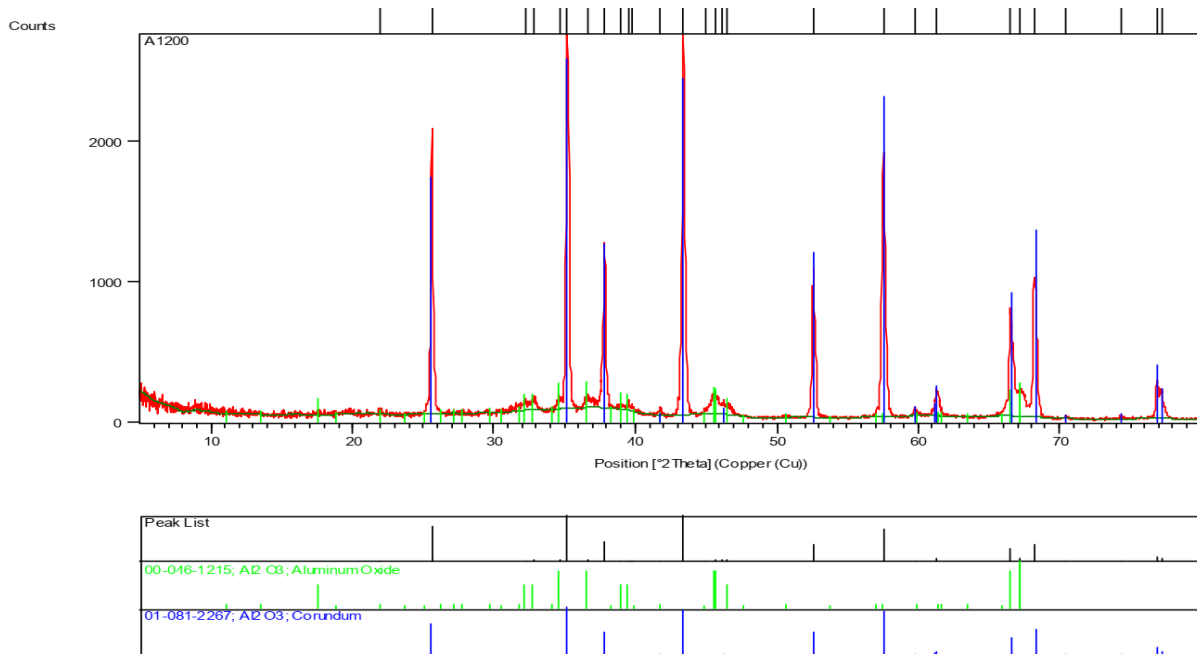
۳-۶- شناسایی آلومینای تولید شده

کلسیناسیون آلومینیم هیدروکسید تولید شده در مرحله ترسیب، باعث حذف آب و مواد آلی آن شده و در نتیجه باعث تولید Al_2O_3 می‌شود. کلسیناسیون رسوب آلومینیم هیدروکسید در دمای 1200°C انجام شد و مدت زمان کلسیناسیون ۲ ساعت بود. آلومینای تولید شده تحت آنالیز ذوب قلیایی قرار گرفت تا ترکیب شیمیایی و خلوص آن بررسی شود. جدول ۹ درصد اکسیدهای اصلی در ترکیب شیمیایی آلومینای تولید شده را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج ارائه شده، کلسیناسیون در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت، باعث تولید آلومینا با خلوص ۹۷ درصد می‌شود، زیرا کلسیناسیون در این دما باعث حذف مقدار زیادی از مواد فرار مثل آب و SO_3 شده است.

برای بررسی فازهای ترمودینامیکی آلومینا نیاز به آنالیز XRD آن است. عموماً آلومینایی که از کلسیناسیون در دمای 900°C حاصل می‌شود $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و آلومینایی که از کلسیناسیون در دمای 1200°C حاصل می‌شود $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



شکل ۱۰: الگوی پراش اشعه ایکس رسوب ایجاد شده از فرآیند ترسیب



شکل ۱۱: الگوی پراش اشعه ایکس آلومینای تولید شده

و به سرعت در مرحله لیچینگ به محلول منتقل شود. شرایط بهینه کلسیناسیون کاتولن در دمای 700°C و به مدت ۲ ساعت به دست آمد.

- با بررسی تاثیر مقادیر مختلف پارامترهای لیچینگ بر بازیابی آلومینیم، شرایط بهینه پارامترهای فرآیند لیچینگ به اینصورت به دست آمد: دمای لیچینگ 90°C ، مدت زمان لیچینگ ۳ ساعت، غلظت اسید 2.5 M ، نسبت مایع به جامد 7 ml/g و سرعت همزنی 600 rpm . تحت شرایط بهینه، بازیابی آلومینیم 94.87% .

- روش استخراج حلالی با دپا، به طور موثر باعث حذف ناخالصی آهن می شود، زیرا که به صورت انتخابی آهن را از محلول آلومینیم سولفات استخراج می کند. با این روش 88.71% آهن حذف شد.

- نتایج ترسیب و بررسی تاثیر pH بر بازیابی آن نشان داد که با افزایش pH تا ۷، بازیابی فرآیند ترسیب نیز افزایش می یابد و با ترسیب محلول آلومینیم سولفات با NaOH، آلومینیم هیدروکسید به شکل گیسیت رسوب می کند که با کلسیناسیون می توان آن را به آلومینا تبدیل کرد.

- با کلسیناسیون رسوب آلومینیم هیدروکسید در دمای 1200°C به مدت ۲ ساعت، آلومینایی با خلوص 97% تولید شد که این خلوص برای کاربردهایی که نیاز به

شده برای استحصال آلومینا در این فرآیند، 10.99 g آلومینا (وزن نشان داده شده به وسیله ترازو) با خلوص ۹۷ درصد و با بازیابی کلی 89.458% به دست آمد.

(۵)

$$\frac{R_1 \times R_2 \times R_3}{100 \times 100} = \frac{94.87 \times 94.305 \times 99.99}{100 \times 100} = 89.458$$

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، استحصال آلومینا از کاتولن با فرآیند اسیدی که شامل مراحل از جمله کلسیناسیون کاتولن، لیچینگ اسیدی کاتولن کلسینه شده، حذف آهن از محلول لیچینگ باردار با استفاده از روش استخراج حلالی، ترسیب محلول لیچینگ باردار تخلیص شده با سدیم هیدروکسید و کلسیناسیون رسوب آلومینیم هیدروکسید برای تولید آلومینا بود، بررسی شد. نتایج به دست آمده به شرح زیر است:

- به دلیل محتوای بالای آلومینا در داخل کاتولن، می توان آن را به عنوان یک منبع جایگزین به جای بوکسیت برای استحصال آلومینا در نظر گرفت.

- نتایج کلسیناسیون کاتولن نشان داد که کلسیناسیون ساختار کاتولن را تخریب می کند و آن را به متاکاتولن که واکنش پذیرتر است تبدیل می کند، تا Al به راحتی

"Nepheline syenite as an alternative source for aluminum production". Minerals, 11(7): 734.

[۱۰] رضوی، م. ح.؛ ۱۳۹۳؛ "کانی شناسی سیلیکات‌ها". دانشگاه تربیت معلم (خوارزمی)، تهران، ۳۵۱ صفحه.

[۱۱] بصیری، م.، نبییان جوردی، ف. س.؛ ۱۳۸۳؛ "بررسی مزیت نسبی معادن درحال بهره برداری کائولن ایران با استفاده از روش هزینه منابع داخلی (DRC)". کنفرانس مهندسی معدن ایران.

[۱۲] نوری، ت.، معصومی، ر.؛ ۱۳۹۷؛ "ارزیابی پتانسیل‌های اکتشافی ذخایر کائولن در استان اردبیل". دانشگاه محقق اردبیلی.

[13] Ali, A. H., AL-Taie, M. H., and Ayoob, I. F. (2019). "The Extraction of Alumina from Kaolin". Engineering and Technology Journal, 37(4A): 133-139.

[14] Tuncuk, A., Ciftlik, S., and Akcil, A. (2013). "Factorial experiments for iron removal from kaolin by using single and two-step leaching with sulfuric acid". Hydrometallurgy, 134: 80-86.

[۱۵] مجیدی، ط.، فاضلی، م. س.؛ ۱۳۹۸؛ "گزارش وضعیت کائولن در ایران و جهان". وزارت صنعت، معدن و تجارت.

[16] Nnanwube, I. A., Keke, M., and Onukwuli, O. D. (2022). "Assessment of Owhe kaolinite as potential aluminium source in hydrochloric acid and hydrogen peroxide solutions: Kinetics modeling and optimization". Cleaner Chemical Engineering, 2: 100-022.

[17] Maria, B., Efthymios, B., and Dimitrios, P. (2021). "Exploitation of Kaolin as an Alternative Source in Alumina Production". Materials Proceedings, 5(1): 24.

[18] Xu, K., Li, J., and Zhang, Y. (2021). "Preparation of Spherical Sub-Micron Alumina from Hainan Kaolin". Converter Magazine, 2021(3): 317-325.

[19] Toama, H. Z., Al-Ajeel, A., and Jumaah, A. H. (2018). "Studying the efficiency of lime-soda sinter process to extract alumina from colored kaolinite ores using factorial technique of design of experiments". Engineering and Technology Journal, 36(5 Part A): 500-508.

[20] Tantawy, M. A., and Alomari, A. A. (2019). "Extraction of alumina from nawan kaolin by acid leaching". Oriental Journal of Chemistry, 35(3): 10-13.

[21] Al-Harahsheh, M., Olaem, N. A., Tahat, O., and Altarawneh, M. (2023). "Pressure leaching of aluminum from kaolin by HCl: Experimental and DFT study". Hydrometallurgy, 221: 106122.

[22] Hulbert, S., and Huff, D. (1970). "Kinetics of alumina removal from a calcined kaolin with nitric, sulphuric and hydrochloric acids". Clay Minerals, 8(3): 337-345.

استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی، حرارت و جریان الکتریکی دارند مناسب است، بنابراین می‌تواند در صنعت سرامیک برای انواع محصولات سرامیکی، مورد کاربرد قرار گیرد.

• نتایج بررسی فاز ترمودینامیکی آلومینای تولید شده، نشان داد که با کلسیناسیون آلومینیم هیدروکسید در مدت ۲ ساعت و در دمای 1200°C ، $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تولید می‌شود.

• از فرآوری ۱۰۰ گ کائولن کلسینه شده برای استحصال آلومینا، با شرایط بهینه به دست آمده در تمامی مراحل فرآیند، ۱۰۹۹/۹۹ آلومینا با خلوص ۹۷ درصد و با بازیابی کلی ۸۹/۴۶٪ تولید شد، بنابراین از هر ۱۰۰ گ کائولن، ۱۰ تا ۱۱ گرم Al_2O_3 به دست می‌آید.

۵- مراجع

[1] Davis, K. (2010). "Material Review: Alumina (Al_2O_3)". School of Doctoral Studies European Union Journal. 2010(2): pp. 109.

[2] Al-Sumaidaie, D. M. O. (2017). "Study of alumina prepared from Iraqi kaolin". Iraqi Journal of Physics, 15(34): 148-152.

[۳] حسینی، س. ع.، چیتان، م.؛ ۱۳۹۵؛ "آلومینا، روشهای تهیه و خواص سطحی آن". فصلنامه سرامیک ایران، دوره دوم، شماره ۴۶، ص ۴۴-۵۱.

[4] Pereira, J. A. M., Schwaab, M., Dell'Oro, E., Pinto, J. C., Monteiro, J. L. F., and Henriques, C. A. (2009). "The kinetics of gibbsite dissolution in NaOH". Hydrometallurgy, 96(1-2): 6-13.

[۵] شفاغی، س. ض.، عبدالهی، م.؛ ۱۳۹۶؛ "هیدرومتالورژی: کلیات و لیچینگ کانی‌های مختلف". انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان، ۴۰۰ صفحه.

[۶] طهرانچی، ف.؛ ۱۳۹۴؛ "بررسی جامع صنعت آلومینیوم در ایران و جهان". گزارش واحد خدمات سرمایه گذاری کارگزاری تامین سرمایه نوین، ۳۲ صفحه.

[۷] ساریخانی، ا.، عزیزی، ه.، تخم‌چی، ب.؛ ۱۳۸۳؛ "آلومینیم، واقعیات راهکار توسعه". کنفرانس مهندسی معدن ایران.

[8] Bradt, R. C. (2008). "The sillimanite minerals: andalusite, kyanite, and sillimanite". In Shackelford, J. F., Doremus, R. H. (Eds.): Ceramic and glass materials, Springer, Boston, MA, 41-48.

[9] Bagani, M., Balomenos, E., and Panias, D. (2021).

- Shams Engineering Journal, 14(6): 102142.
- [31] Johnston, C. J., Pepper, R. A., Martens, W. N., and Couperthwaite, S. (2022). "Relationship between thermal dehydroxylation and aluminium extraction from a low-grade kaolinite: Role of clay chemistry and crystallinity". *Hydrometallurgy*, 214: 105967.
- [32] Rao, B., Dai, H., Gao, L., He, F., Zhang, M., Gan, F., Zhang, Q., Liu, M., and Yin, Z. (2023). "A novel combined metallurgy-beneficiation method for the facile and low-cost comprehensive resource utilization of low-grade kaolin solid wastes". *Journal of Environmental Management*, 345: 118650.
- [33] www.morgantechnicalceramics.com, Advanced Thinking in Technical Ceramics, Morgan Advanced Materials Company.
- [34] Kyriakogona, K., Giannopoulou, I., and Panias, D. (2017). "Extraction of aluminium from kaolin: A comparative study of hydrometallurgical processes". In: *Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'17)*, Rome, Italy, Citeseer.
- [35] Wang, H., Li, C., Peng, Z., and Zhang, S. (2011). "Characterization and thermal behavior of kaolin". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1): 157-160.
- [36] Chandrasekhar, S., and Ramaswamy, S. (2002). "Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products". *Applied Clay Science*, 21(3-4): 133-142.
- [37] Eskelinen, A., Hearle, J., Zakharov, A., and Jamsa-Jounela, S.-L. (2015). "Dynamic modeling of a multiple hearth furnace for kaolin calcination". *AIChE Journal*, 61(11): 3683-3698.
- [38] شفائی، س. ض.، عبدالهی، م.؛ ۱۳۹۳؛ "هیدرومتالورژی: عمل آوری محلول های لیچینگ". انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود، سمنان.
- [23] Bhattacharyya, S., and Behera, P. S. (2017). "Synthesis and characterization of nano-sized α -alumina powder from kaolin by acid leaching process". *Applied Clay Science*, 146: 286-290.
- [24] Hosseini, S. A., Niaei, A., and Salari, D. (2011). "Production of γ - Al_2O_3 from Kaolin". *Open Journal of Physical Chemistry*, 1(2): 23-27.
- [25] Zhao, Y., Zheng, Y., He, H., Sun, Z., and Li, A. (2021). "Effective aluminum extraction using pressure leaching of bauxite reaction residue from coagulant industry and leaching kinetics study". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2): 104770.
- [26] Al-Ajeel, A. W. A., Abdullah, S. Z., Muslim, W. A., Abdulkhader, M. Q., Al-Halbosy, M. K., and Al-Jumely, F. A. (2014). "Extraction of Alumina from Iraqi colored kaolin by lime-sinter process". *Iraqi Bulletin of Geology and Mining*, 10(3): 109-117.
- [27] Cao, P., Luo, J., Jiang, H., Zhang, X., Rao, M., and Li, G. (2022). "Extraction of alumina from low-grade kaolin in the presence of lime and NaOH via multi-stage hydrothermal process". *Applied Clay Science*, 229: 106675.
- [28] ElDeeb, A., Brichkin, V. N., Bertau, M., Savinova, Y. A., and Kurtenkov, R. V. (2020). "Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction". *Applied Clay Science*, 196: 105-771.
- [29] Lin, M., Liu, Y.-Y., Lei, S.-M., Ye, Z., Pei, Z.-Y., and Li, B. (2018). "High-efficiency extraction of Al from coal-series kaolinite and its kinetics by calcination and pressure acid leaching". *Applied Clay Science*, 161: 215-224.
- [30] Khaled, Z., Mohsen, A., Soltan, A., and Kohail, M. (2023). "Optimization of kaolin into Metakaolin: Calcination Conditions, mix design and curing temperature to develop alkali activated binder". *Ain*