



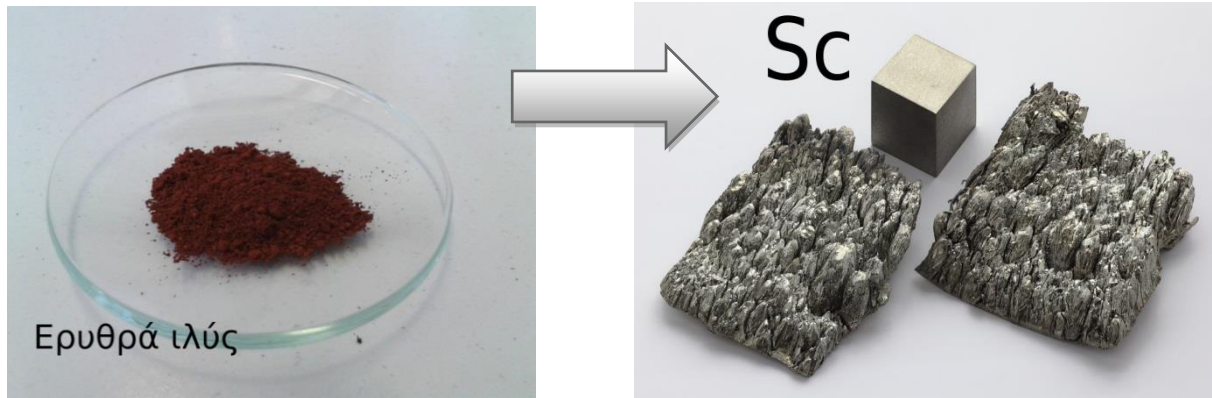
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

“Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών”

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

“Προσδιορισμός και ανάκτηση σπανίων γαιών από βιομηχανικά απόβλητα”



Γκαγκτζή Χρυσούλα

Επιβλέπων: Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

Συνεπιβλέπουσα: Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, Ομότιμη Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών

Ιούνιος 2016

Αθήνα

Copyright © Γκαγκτζή Χρυσούλα, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Πρόλογος

Η εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών” και σε συνεργασία με τον κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, επίκουρο καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, και την κυρία Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, ομότιμη καθηγήτρια του τμήματος Χημικών Μηχανικών.

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια της μακροχρόνιας έρευνας της ερευνητικής ομάδας της Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου σχετικά με την ανάκτηση των σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ, μια έρευνα κρίσιμης σημασίας με ευρείες περιβαλλοντικές και οικονομικές προεκτάσεις για την Ελλάδα αλλά και διεθνώς.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κυρία Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα για την πολύτιμη βοήθεια της και τις χρήσιμες συμβουλές της, την κυρία Βέρα Λυμπεροπούλου για την άψογη συνεργασία και την εκπαίδευση που μου παρείχε, και το προσωπικό των τμημάτων των Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών για την συνεργασία τους.

Ιδιαίτερος θέλω να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη και την κυρία Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου για την ευκαιρία που μου έδωσαν να ασχοληθώ με ένα θέμα υψίστου ενδιαφέροντος και για την συνεργασία τους. Επίσης ευχαριστώ τον κύριο Κωνσταντίνο Χαριτίδη, καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών, ο οποίος ήταν μέλος της τριμελούς επιτροπής.

Τέλος, θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και σε όλους τους φίλους μου, για την στήριξη και την υπομονή που μου έδειξαν καθ’ όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Περίληψη

Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κύριο στερεό κατάλοιπο του βωξίτη (bauxite residue) που δημιουργείται κατά την παραγωγή αλουμίνας από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι ένα στερεό απόβλητο με παγκόσμια αποθέματα γύρω στους 2,7 billion tones. Στην Ελλάδα, η αλουμίνα παράγεται από το εργοστάσιο “Αλουμίνιον της Ελλάδος”, μέλος του ομίλου Μυτιληναίου, και η παραγωγή της είναι περίπου 800 ktp/year, και της ερυθράς ιλύος περίπου 760 ktp/year. Η απόθεση της ερυθράς ιλύος αποτελεί ένα περίπλοκο πρόβλημα λόγω της υψηλής αλκαλικότητάς του (pH = 10-13) και των τεράστιων ποσοτήτων που παράγονται. Έρευνες οδήγησαν σε φιλικές προς το περιβάλλον αλλά και οικονομικές μεθόδους αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος, όπως η χρήση της σε οικοδομικά υλικά (τούβλα, μπετόν, τσιμέντα, υλικά για τους δρόμους), προσροφητικά υλικά, πηκτικά, καταλύτες αλλά και ως μέσα για την εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων. Ωστόσο, η χρήση της ερυθράς ιλύος για αυτές τις εφαρμογές είναι μόνο 90 Mt/year σε παγκόσμιο επίπεδο. Η ερυθρά ιλύς, μπορεί να θεωρηθεί ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη για την ανάκτηση πολύτιμων ουσιών, όπως σίδηρο, αλουμίνιο, πυρίτιο, τιτάνιο και σπανίων γαιών, όπως το σκάνδιο. Ο παράγοντας εμπλουτισμού των σπανίων γαιών στην ερυθρά ιλύ της Ελλάδας, της περιοχής Παρνασσού –Γκιώνας, είναι διπλάσιος έναντι του αρχικού βωξίτη. Η περιεκτικότητα του σκανδίου στη ξηρή ερυθρά ιλύ της Ελλάδας βρέθηκε ίση με 130 ppm και αντιστοιχεί στο 0,02% Sc_2O_3 του υλικού αυτού. Ως συνέπεια αυτού, το γεγονός ότι τα ορυκτά τα οποία περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε σκάνδιο βρίσκονται σε πολύ μικρά αποθέματα καθώς και ότι η συγκέντρωση του σκανδίου στην ερυθρά ιλύ είναι υψηλότερη από το μέσο όρο αφθονίας του σκανδίου στο φλοιό της Γης (22 ppm), καθιστούν την ερυθρά ιλύ σημαντική πηγή σκανδίου. Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την μελέτη της έκπλυσης (leaching) του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση θειικού οξέος ως μέσο έκπλυσης. Μελετήθηκαν ορισμένοι παράγοντες (όπως η διάρκεια της διαδικασίας έκπλυσης, η συγκέντρωση του θειικού οξέος, η θερμοκρασία, και η ανάδευση) που επηρεάζουν την διαδικασία leaching. Πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση του υπερκείμενου υγρού με τη μέθοδο ICP-OES με όριο ανίχνευσης για το σκάνδιο 1,6 ppb για matrix πλούσιο σε Fe και κύρια στοιχεία και 0,1 ppb για υδατικά συνθετικά πρότυπα δείγματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάκτηση του σκανδίου είναι εφικτή σε ποσοστό έως και 55%. Επίσης πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά την διαδικασία leaching με τις μεθόδους XRF και XRD, αντίστοιχα.

Abstract

Red mud is the main solid bauxite residue produced during the alumina production via Bayer process. Red mud global reserves are estimated around 2.7 billion tones. In Greece, alumina is produced by “Aluminium of Greece”, a member of Mytilineos Group. Alumina production is about 800 ktn/year, thus about 760 ktn/year red mud are also produced. Red mud depositing is a complex problem due to its high alkalinity ($\text{pH} = 10\text{-}13$) and the large produced quantities. Research has led to more environmental-friendly and efficient utilization methods, such as in construction materials (bricks, concrete, cement, road-foundations), adsorptive materials, coagulants, catalysts, and as agents for neutralizing acidic waste. However, all these options can only accommodate a very small fraction of the globally generated red mud (90 Mt/year). Red mud can be considered as a secondary raw material for the recovery of valuable elements such as iron, aluminium, silicon, titanium and rare earths such as scandium. The rare earth enrichment factor of Greek red mud encountered in the Parnassos-Giona area is two times more than the original bauxite. The scandium concentration in dry Greek red mud was found to be 130 ppm and this is equivalent to a 0,02% Sc_2O_3 concentration. As a result, the facts that scandium-rich mineral deposits are very rare, as well as the fact that scandium concentration in red mud is considerably higher than that of the earth's mantle (22 ppm) render red mud an important source of scandium. The goal of this thesis is to study the leaching of scandium from red mud by using sulfuric acid (H_2SO_4) as a leaching agent. Several parameters (leaching duration, H_2SO_4 molarity, temperature, kind of agitation) that affect the leaching process were studied. Quantitative analysis of the leachate for scandium was conducted via the ICP-OES method with limit of detection for scandium 1.6 ppb for matrix which is rich in Fe and others elements and 0.1 ppb for aqueous synthetic standard media. Chemical and mineral analysis of the red mud before and after the leaching process was conducted as well, using the XRF and XRD methods respectively. The results indicate that scandium recovery is possible to levels up to 55%.

Keywords: red mud, leaching Sc, IPC-OES analysis, H_2SO_4

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη | 4 |
| Abstract | 5 |
| A` Μέρος – Θεωρητικό υπόβαθρο..... | 14 |
| Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή | 14 |
| Κεφάλαιο 2. Βωξίτης και επεξεργασία βωξίτη..... | 18 |
| 2.1. Γεωλογικά χαρακτηριστικά Βωξιτών | 18 |
| 2.2. Ορυκτολογία βωξιτών..... | 21 |
| 2.3. Χημική σύσταση βωξιτών | 24 |
| 2.4 Χρήσεις Βωξίτη | 27 |
| 2.5. Αποθέματα βωξίτη..... | 27 |
| 2.5.1. Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη..... | 27 |
| 2.5.2. Αποθέματα βωξίτη στον ελλαδικό χώρο | 29 |
| 2.6. Παραγωγή αλουμίνας και παραγωγή αλουμινίου | 31 |
| 2.6. 1. Παραγωγή αλουμίνας – Bayer Process..... | 31 |
| 2.6.2. Παραγωγή Αλουμινίου – Process Hall Heroult | 38 |
| 2.7.3. Απόβλητα διεργασιών..... | 40 |
| 3. Ερυθρά ιλύς | 42 |
| 3.1. Σύσταση Ερυθράς ιλύος..... | 43 |
| 3.2. Ραδιενέργεια βωξιτών και ερυθράς ιλύος..... | 47 |
| 3.3. Τοξικότητα της ερυθράς ιλύος..... | 48 |
| 4. Σπάνιες γαίες..... | 51 |
| 5. Μέθοδοι Έπλυσης (Leaching) της ερυθράς ιλύος | 58 |
| 5.1 Περί έκπλυσης | 58 |
| 5.2. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ | 60 |
| 5.2.1. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση HNO ₃ | 60 |
| 5.2. 2. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση HCl..... | 61 |
| 5.2.3. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση H ₂ SO ₄ | 62 |
| 5.2.4. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση οργανικών οξέων..... | 63 |
| 5.2.5. Bioleaching Sc από την ερυθρά ιλύ | 64 |
| 6.Μέθοδοι ανάλυσης | 66 |
| 6.1. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES) | 66 |
| 6.2. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X | 70 |

| | |
|---|-----|
| 6.2.1. Μέθοδος Φθορισμού ακτίνων X (X Ray Fluorescence, XRF) | 70 |
| 6.2.2. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (X Ray Diffraction, XRD)..... | 74 |
| 7. Βιβλιογραφική ανασκόπηση | 76 |
| | |
| B. Μέρος- Πειραματικό μέρος | |
| 8. Μεθοδολογία | 78 |
| 9. Οργανολογία - Αναλυτική πορεία | 82 |
| 9.1 Οργανολογία | 82 |
| 9.1.1. Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για ποσοτική ανάλυση..... | 82 |
| 9.1.2. Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για στοιχειακή ανάλυση | 84 |
| 9.1.3. Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση..... | 86 |
| 9.1.4. Μικροεξοπλισμός..... | 88 |
| 9.1.5. Αντιδραστήρια | 88 |
| 9.2 Αναλυτική Διαδικασία..... | 89 |
| 9.2.1. Σύντηξη της ερυθράς ιλύος..... | 89 |
| 9.2.2. Πειράματα leaching της ερυθράς ιλύος | 90 |
| 9.2.2.1. Πειράματα επίδρασης χρόνου εκχύλισης Sc από την ερυθρά ιλύ | 90 |
| 9.2.2.2 Πειράματα επίδρασης της μοριακότητας του θεικού οξέος..... | 91 |
| 9.2.2.3 Πειράματα επίδρασης της θερμοκρασίας | 91 |
| 9.2.2.4 Πειράματα επίδρασης της μάζας της ερυθράς ιλύος (S) προς τον όγκο υγρού εκχύλισης (L) με σταθερό το λόγο στερεού-υγρού 1/50 | 93 |
| 9.2.2.5 Πειράματα επίδρασης της ανάδευσης στην εκχύλιση Sc από την ερυθρά ιλύ | 94 |
| 10. Αποτελέσματα- Συζήτηση | 97 |
| 10.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία leaching | 97 |
| 10.2. Μελέτη επίδρασης ορισμένων παραγόντων κατά τη διεργασία leaching ως προς την παραλαβή του Sc..... | 106 |
| 10.2.1. Επίδραση χρόνου leaching του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ | 106 |
| 10.2.2 Επίδραση της μοριακότητας του H ₂ SO ₄ ως μέσο εκχύλισης (leaching) του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ | 110 |
| 10.2.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση Sc από την ερυθρά ιλύ | 112 |
| 10.2.4. Επίδραση της μάζας ερυθράς ιλύος (S) προς όγκο υγρού έκπλυσης (L) με σταθερό το λόγο στερεού-υγρού 1/50..... | 114 |
| 10.2.5. Επίδραση της ανάδευσης στην εκχύλιση του Sc από την ερυθρά ιλύ. | 116 |
| 10.2.5 Συμπεράσματα ενότητας..... | 118 |

| | |
|--|-----|
| 10.2.5. Οπτικός χαρακτηρισμός της ερυθρά ιλύος πριν και μετά την κατεργασία leaching | 119 |
| 10.2.8. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθρά ιλύος μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία (leaching)..... | 120 |
| 10.2.9 Χημική και ορυκτολογική σύγκριση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διεργασία leaching με θειικό οξύ..... | 124 |
| 10.2.10. Σύγκριση ερυθράς ιλύος μετά τη διαδικασία leaching με χρήση θειικού και νιτρικού οξέος..... | 129 |
| 11. Συμπεράσματα | 131 |
| Βιβλιογραφία | 134 |

Λίστα Πινάκων

| | |
|--|----|
| Πίνακας 2.1: Ορυκτολογική σύσταση βωξιτών..... | 23 |
| Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση του λατεριτικού και καρστικού βωξίτη | 24 |
| Πίνακας 2.3: Μέση χημική σύσταση βωξιτών | 26 |
| Πίνακας 2.4: Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας και εξόρυξη βωξίτη..... | 28 |
| Πίνακας 2.5: Ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών της περιοχής Παρνασσού-Γκιώνας | 30 |
| Πίνακας 2.6: Γενικές συνθήκες εκχύλισης τύπων βωξίτη | 34 |
| Πίνακας 3.1: Μέση σύσταση της ερυθρά ιλύος..... | 43 |
| Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος από διάφορους τόπους του πλανήτη. | 44 |
| Πίνακας 3.3: Μέση ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος..... | 45 |
| Πίνακας 3.4: Συγκεντρώσεις της ραδιενέργειας στο βωξίτη και στην ερυθρά ιλύ από όλο το πλανήτη..... | 48 |
| Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις της ραδιενέργειας ερυθράς ιλύος ορισμένων χωρών | 48 |
| Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικά (pH, βαρέα μέταλλα) της ερυθρά ιλύος ορισμένων χωρών..... | 50 |
| Πίνακας 4.1: Τα παγκόσμια αποθέματα των σπανίων γαιών και η ετήσια εξόρυξη αυτών ανά χώρα για τα έτη 2014 και 2015. | 54 |
| Πίνακας 4.2: Μέση σύσταση των σπανίων γαιών του ελληνικού βωξίτη και της προκύπτουσας ερυθράς ιλύος, και ο παράγοντας εμπλουτισμού της ερυθράς ιλύος. | 56 |
| Πίνακας 9.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά λειτουργίας του φασματομέτρου ICP – OES..... | 83 |
| Πίνακας 9.2: Παράμετροι λειτουργίας του φασματομέτρου ICP – OES | 83 |
| Πίνακας 9.3: Όρια ανίχνευσης (DI) και παρεμβολές στο φασματόμετρο Optima 7000DV Perkin Elmer..... | 84 |
| Πίνακας 9.4: Παράμετροι που ορίστηκαν για τις μέτρηση με τη μέθοδο XRF..... | 85 |
| Πίνακας 9.5: Παράμετροι που ορίστηκαν για τη μέτρηση με το όργανο XRD | 86 |
| Πίνακας 9.6: Διακύμανση των θερμοκρασιών κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων | 92 |
| Πίνακας 9.7: Τιμές της μάζας της ερυθράς ιλύος και του όγκου του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, για τα διαλύματα K1, K2, και K3, των οποίων η αναλογία στερεού-υγρού είναι 1/50..... | 93 |
| Πίνακας 9.8: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης (1M H ₂ SO ₄ , T=25°C, t = 30 και 60min, S/L: 1/50) | 94 |
| Πίνακας 10.1: Περιεκτικότητα σκανδίου σε διάφορες παρτίδες της ερυθράς ιλύος | 98 |
| Πίνακας 10.2: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν τη διαδικασία Leaching που προέκυψε από την ανάλυση με την ημιποσοτική μέθοδο XRF. Τα στοιχεία Ti, V, Y βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από αυτή που μπορεί να υπολογιστεί με το όργανο XRF που χρησιμοποιήθηκε..... | 99 |

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 10.3: Ορυκτολογική σύσταση της ξηρής ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία εκχύλισης, η οποία προέκυψε με τη μέθοδο XRD..... | 102 |
| Πίνακας 10.4: Σύγκριση της ορυκτολογικής σύστασης των παρτίδων της ερυθράς ιλύος και της σιδηροαλούμινας από την παραγωγική διαδικασία της βιομηχανίας “Αλουμίνιο της Ελλάδας” | 105 |
| Πίνακας 10.5: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης της ερυθράς ιλύος..... | 108 |
| Πίνακας 10.6: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, σε διαφορετικές μοριακότητες H ₂ SO ₄ | 110 |
| Πίνακας 10.7: Διακύμανση των θερμοκρασιών κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων | 112 |
| Πίνακας 10.8: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη | 113 |
| Πίνακας 10.9: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, στην ίδια αναλογία στερεού-υγρού μεταβάλλοντας τη μάζα της ερυθράς ιλύος και τον όγκο του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος | 115 |
| Πίνακας 10.10: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης | 116 |
| Πίνακας 10.11: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος μετά τη διαδικασία Leaching. | 120 |
| Πίνακας 10.12: Ορυκτολογική σύσταση της ξηρής ερυθράς ιλύος μετά την διεργασία Εκχύλισης | 122 |
| Πίνακας 10.13: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διαδικασία Leaching με τη μέθοδο XRF | 125 |
| Πίνακας 10.14: Ορυκτολογική σύσταση ξηρής ερυθράς ιλύς πριν και μετά την διεργασία Εκχύλισης με τη μέθοδο XRD | 127 |
| Πίνακας 10.15: Ορυκτολογική σύσταση ξηρής ερυθράς ιλύς μετά την διεργασία έκπλυσης με το νιτρικό και θειικό οξύ αντίστοιχα | 130 |

Λίστα διαγραμμάτων

| | |
|--|-----|
| Διάγραμμα 8.1: Διάγραμμα ροής πειραμάτων..... | 81 |
| Διάγραμμα 10.1: Ακτινοδιάγραμμα της ορυκτολογικής σύστασης της ξηρής ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία leaching με τη μέθοδο XRD. | 101 |
| Διάγραμμα 10.2: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης της ερυθράς ιλύος σε εργαστηριακή κλίμακα | 107 |
| Διάγραμμα 10.3: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει του χρόνου έκπλυσης της ερυθράς ιλύος σε πιλοτική κλίμακα | 109 |
| Διάγραμμα 10.4: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει της μοριακότητας του | 111 |
| Διάγραμμα 10.5: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε χρόνο 30min και 60min | 113 |
| Διάγραμμα 10.6: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει της αναλογία στερεού-υγρού 1/50 στην ίδια αναλογία στερεού-υγρού μεταβάλλοντας τη μάζα της ερυθράς ιλύος και τον όγκο του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος | 117 |
| Διάγραμμα 10.7: Γράφημα συγκεντρώσεων ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης και σε διαφορετικό χρόνο | 118 |
| Διάγραμμα 10.8: Ακτινοδιάγραμμα της ορυκτολογικής σύστασης της ξηρής ερυθράς ιλύος μετά τη διεργασία leaching με τη μέθοδο XRD. | 123 |
| Διάγραμμα 10.9 : Ακτινοδιαγράμματα της ερυθράς ιλύος πριν (μαύρο χρώμα) και μετά (κόκκινο χρώμα) την υδρομεταλλουργικής κατεργασία με θειικό..... | 128 |

Λίστα Εικόνων

| | |
|--|-----|
| Εικόνα 2.1: Παγκόσμια αποθέματα καρστικού και λατεριτικού βωξίτη | 29 |
| Εικόνα 2.2 : Δείγματα βωξίτη από τη βωξιτοφόρο περιοχή Παρνασσού | 30 |
| Εικόνα 2.3: Κατανομή βωξιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα | 31 |
| Εικόνα 2.4: Κύκλος Bayer | 38 |
| Εικόνα 2.5 : Ηλεκτρολυτικό κελί παραγωγής αλουμινίου από αλουμίνα | 40 |
| Εικόνα 4.1: Οι σπάνιες γαίες στον περιοδικό πίνακα | 52 |
| Εικόνα 4.2: α) Κύβος καθαρού σκανδίου και δενριτικοί κρύσταλλοι, β) Κύβος καθαρού υτρίου και δενριτικοί κρύσταλλοι, γ) καθαρό λανθάνιο , γ) καθαρό δημήτριο, ε) καθαρό νεοδύμιο, στ) κύβος καθαρού λουτετίου και δενδριτικοί κρύσταλλοι | 53 |
| Εικόνα 6.1: Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό (Torch)..... | 66 |
| Εικόνα 9.1: Φασματοόμετρο ICP–OES που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Optima 7000DV Perkin Elmer Διαδοχικής ανάλυσης..... | 82 |
| Εικόνα 9.2: Φασματοόμετρο φθορισμού ακτίνων X (XRF) SPECTRO XEPOS της εταιρίας SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS | 85 |
| Εικόνα 9.3: Φασματοόμετρο περίθλασης ακτίνων X (XRD), D8 ADVANCED BRUKER..... | 87 |
| Εικόνα 9.4: α) και β) Διατάξεις διεργασίας υδρομεταλλουργικής κατεργασίας με όξινη προσβολή της ερυθράς ιλύος..... | 96 |
| Εικόνα 10.1: α)Αριστερά: ξηρή ερυθρά ιλύς μετά το leaching. β)Δεξιά: ξηρή ερυθρά ιλύς πριν τη διαδικασία leaching. Διακρίνουμε τη χρωματική διαφορά των δύο υλικών..... | 119 |

*Αφιερώνεται
σε δυό ψυχές αγαπημένες,
που όμως βιάστηκαν να φύγουν·
στην Ελένη και τον Δημήτρη*

“ Ό,τι θα μπορούσε να συμβεί και ό,τι συνέβη
δείχνουν σ' ένα τέλος που είναι πάντοτε παρόν.

Και αυτό για το οποίο νόμισες ότι ήρθες
είναι μονάχα ένα κέλυφος, ένα τσόφλι νοήματος
άπ' όπου βγαίνει ο σκοπός μόνο όταν εκπληρωθεί,
αν ποτέ εκπληρωθεί.”

Τ.Σ. Έλιοτ

Α' Μέρος – Θεωρητικό υπόβαθρο

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

Ο βωξίτης είναι το κύριο μέταλλευμα για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων που περιλαμβάνει, πρώτον το σχηματισμό της αλουμίνας από το βωξίτη μέσω της διαδικασίας Bayer, και δεύτερον, την ηλεκτρολυτική αναγωγή της αλουμίνας σε μέταλλο αλουμίνιο (διαδικασία Hall - Heroult). Περίπου το 85% του συνόλου του βωξίτη που εξορύσσεται μετατρέπεται σε αλουμίνα για την παραγωγή μετάλλου αλουμινίου, το 10% χρησιμοποιείται για αμέταλλα προϊόντα, και το υπόλοιπο 5% σε μη μεταλλουργικές εφαρμογές, καθώς και στη παραγωγή πυρίμαχων και λειαντικών υλικών. ^[1]

Ο βωξίτης είναι ένα μέταλλευμα πλούσιο σε οξείδια του αλουμινίου ($Al_2O_3 > 30\%$). Χημικά ο βωξίτης αποτελείται κυρίως από ένυδρα οξείδια του αλουμινίου και οξείδια του σιδήρου ενώ σε μικρότερη ποσότητα απαντώνται οξείδια του πυριτίου, οξείδια του τιτανίου και ανθρακικό ασβέστιο. Στα ιχνοστοιχεία συγκαταλέγονται αρκετές σπάνιες γαίες όπως σκάνδιο, ύτριο, λανθάνιο, δημήτριο, σαμάριο, και άλλα, καθώς και οργανική ύλη (organic matter). Η απώλεια πύρωσης εξαρτάται από τη σύσταση του βωξίτη και κυμαίνεται μεταξύ 15 – 30%. ^[2]

Σύμφωνα με στοιχεία του United States Geological Survey (USGS) για το Γενάρη του 2016, τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη υπολογίζονται περίπου στα 55 έως 75 billion tons όπου η Αφρική έρχεται πρώτη (32%), ακολουθούν η Αυστραλία (23%), η Νότια Αμερική και η Καραϊβική (21%), η Ασία (18%) και οπουδήποτε αλλού (6%). Η Κίνα βρίσκεται στη κορυφή της ετήσιας παραγωγής της αλουμίνας ^[3]

Η διεργασία Bayer είναι η κύρια μέθοδος για την παραγωγή αλουμίνας από βωξίτη σε όλο τον κόσμο. ^[4] Η μέθοδος Bayer είναι μια υδρομεταλλουργική μέθοδος, μέσω της οποίας το αργίλιο το οποίο περιέχεται στο βωξιτικό μέταλλευμα, αρχικά εκχυλίζεται με διάλυμα καυστικού νατρίου και εξάγεται με τη μορφή υδροξειδίου, $Al(OH)_3$. Έπειτα με πύρωση του υδροξειδίου του αργιλίου λαμβάνεται η άνυδρη αλουμίνα αAl_2O_3 . ^[5]

Με τη μέθοδο Bayer σχηματίζεται ένα παραπροϊόν, το οποίο αποτελείται από τα αδιάλυτα μέρη του βωξίτη, όπως οξείδια του σιδήρου (20 – 45%), οξείδιο του τιτανίου (2 – 15%), οξείδιο του πυριτίου (5 – 20%), μη διαλυτοποιημένη αλουμίνα (0 – 20%), μαζί με ένα ευρύ φάσμα άλλων οξειδίων και στοιχείων ανάλογα με την αρχική σύσταση του βωξίτη. Η

υψηλή συγκέντρωση των οξειδίων του σιδήρου στο παραπροϊόν προσδίδει σ' αυτό ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, και ως εκ τούτου καλείται ερυθρά ιλύς (red mud).^[6]

Η παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου από καθαρή αλουμίνα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή 1,5 – 4 τόνους ερυθράς ιλύος (για την παραγωγή ενός τόνου αλουμίνας παράγονται κατά μέσο όρο 0.7 – 2 τόνοι ερυθράς ιλύος) και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του βωξιτικού μεταλλεύματος και τις συνθήκες εκχύλισης της αλουμίνας. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή της ερυθράς ιλύος είναι περίπου 120 milion tones και 2,7 billion tones που έχουν ήδη αποθηκευτεί.^[6,7]

Η διαχείριση της ερυθράς ιλύος συνεχίζει να είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι βιομηχανίες αλουμίνας και η τοπική αυτοδιοίκηση, εξαιτίας των μαζικών όγκων που δημιουργούνται και των επιβλαβών επιπτώσεων που προκύπτουν από την απόθεση της.^[8]

Η ερυθρά ιλύς, μπορεί να θεωρηθεί ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη για την ανάκτηση πολύτιμων ουσιών, όπως σίδηρο, αλουμίνιο, πυρίτιο, τιτάνιο και σπάνιων γαιών, όπως το σκάνδιο. Βέβαια, η ανάκτηση των μετάλλων από την ερυθρά ιλύ είναι μια δύσκολη διαδικασία διότι τα μέταλλα βρίσκονται σε περίπλοκες ορυκτολογικές φάσεις, όπως αιματίτης (hematite), βοημίτης (boehmite), σοδάλιθος (sodalite), αλουμινοπυρίτης (aluminosilicate), χαλαζίας (quartz), περοβσκίτης (perovskite), γκαιτίτης (goethite), και κανκρινίτης (cancrinite). Οι σπάνιες γαίες υπάρχουν στην ερυθρά ιλύ είτε σε ορυκτές φάσεις είτε ως ιόντα που απορροφώνται στην επιφάνεια των ορυκτών ή αντικαθιστούν παρόμοια ιόντα στο μητρικό πλέγμα του ορυκτού.^[8,9] Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα των σπάνιων γαιών στην ερυθρά ιλύ είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή στο βωξίτη. Η μέση συγκέντρωση των σπάνιων γαιών του βωξίτη από τη περιοχή Παρνασσού-Γκιώνας στην Ελλάδα, είναι 506 ppm, ενώ η μέση συγκέντρωση της προκύπτουσας ερυθράς ιλύος είναι 1040 ppm.^[10]

Η ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ θα μπορούσε να είναι υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος, εξαιτίας της έλλειψης κοιτασμάτων πλούσια σε σκάνδιο και της συνεχής ζήτησης του σε διάφορες εφαρμογές (όπως σε κράματα αλουμινίου). Το σκάνδιο αντιπροσωπεύει πάνω από το 95% της οικονομικής αξίας των σπάνιων γαιών της ερυθράς ιλύος. Κάθε εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνας με χωρητικότητα πάνω από ένα εκατομμύριο τόνους Al_2O_3 έχει τη δυνατότητα να παράγει 150 τόνους σκανδίου ή και περισσότερους.^[11]

Το σκάνδιο είναι το ακριβότερο μέταλλο από τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Η τιμή του καθαρού σκανδίου (99.9%) είναι 15,000 US\$/Kg και του οξειδίου του σκανδίου (99.95%) είναι 4,200 US\$/Kg. ^[12]

Υπάρχουν πολυάριθμες μελέτες σχετικά με την εξαγωγή των σπανίων γαιών, και ειδικότερα του σκανδίου, από την ερυθρά ιλύ. Οι κύριες προσεγγίσεις είναι είτε καθαρά υδρομεταλλουργικές διεργασίες είτε συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών. Ο σκοπός της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας είναι η επιλεκτική έκπλυση (leaching) των μετάλλων από την ερυθρά ιλύ. Σημαντική ανακάλυψη αποτελεί το γεγονός ότι οι σπάνιες γαίες της ερυθράς ιλύος εύκολα εκπλύονται σε αραιωμένα ανόργανα οξέα, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα περισσότερα στοιχεία, όπως ο σίδηρος, δεν μπορούν να ανακτηθούν (leached) στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. ^[11]

Προγενέστερη μελέτη του εργαστηρίου, πραγματοποίησε μια εκτενή μελέτη ανάκτησης σπανίων γαιών και ιδιαίτερα του σκανδίου με τη χρήση HNO_3 από την ερυθρά ιλύ του εργοστασίου “Αλουμίνιον της Ελλάδος”. Στη μελέτη αυτή, η έκπλυση της ερυθράς ιλύος πραγματοποιήθηκε σε δυο στάδια με τη χρήση νιτρικού οξέος, με αποτέλεσμα η ανάκτηση του σκανδίου να είναι έως 75%. ^[13-15] Η ανάγκη προς μια μέθοδο πιο φιλική προς το περιβάλλον και περισσότερο οικονομική, αποτέλεσε σταθμός για την επιλογή του θεικού οξέος ως μέσο έκπλυσης (leaching). Στη παρούσα εργασία η έρευνα εστιάζεται στην εύρεση των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν θετικά την αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του θεικού οξέος. Οι παράγοντες που ερευνώνται είναι η διάρκεια της διαδικασίας leaching, η συγκέντρωση του θεικού οξέος, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Από τη χημική και την ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία, είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε τις ενώσεις που διαλύθηκαν. Τέλος, η ορυκτολογική σύγκριση της ερυθράς ιλύος με παλαιότερες παρτίδες, μας οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι η υπό μελέτη ερυθρά ιλύς περιείχε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε διάσπορο από ότι οι παλαιότερες παρτίδες. Η παρουσία του διασπόρου δυσχεραίνει την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer, καθώς για τη διάλυση του διασπόρου απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις. Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε αποτελούσε βιομηχανικό απόβλητο του εργοστασίου «Αλλουμίνιον της Ελλάδος».

Κεφάλαιο 2. Βωξίτης και επεξεργασία βωξίτη

Ο βωξίτης είναι το κύριο μέταλλευμα για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων που περιλαμβάνει, πρώτον το σχηματισμό της αλουμίνας από το βωξίτη μέσω της διαδικασίας Bayer, και δεύτερον, την ηλεκτρολυτική αναγωγή της αλουμίνας σε μέταλλο αλουμίνιο (διαδικασία Hall - Heroult). Περίπου το 85% του συνόλου των βωξίτη που εξορύσσεται μετατρέπεται σε αλουμίνα για την παραγωγή μετάλλου αλουμινίου, το 10% χρησιμοποιείται για αμέταλλα προϊόντα, και το υπόλοιπο 5% σε μη μεταλλουργικές εφαρμογές, καθώς και στη παραγωγή πυρίμαχων και λειαντικών υλικών. ^[1]

Από τη πλευρά της γεωλογίας, ο βωξίτης είναι ένα ετερογενές, φυσικό υλικό (πέτρωμα) ποικίλης σύνθεσης που είναι σχετικά πλούσιο σε αλουμίνιο. Τα κύρια μεταλλεύματα αλουμινίου στο βωξίτη είναι ο βοεμίτης, ο γκιβίτης και το διάσπορο. Περιέχονται επίσης σε σημαντικό ποσοστό οξείδια του σιδήρου, ενώ σε μικρότερο ποσοστό παρατηρούνται και τα ορυκτά αλλουσίτης, καολίνης και νοτρονίτης. ^[16] Ο βωξίτης ανακαλύφθηκε το 1821 από το Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier, στην πόλη Μπω (Les Baux-de-Provence) της νότιας Γαλλίας (Προβηγκία), από την οποία πήρε το όνομά του. ^[2]

2.1. Γεωλογικά χαρακτηριστικά Βωξιτών

Τα αποθέματα βωξίτη προέρχονται από την αλλαγή και τη χημική αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων, τα οποία είναι πλούσια σε αλουμινο-πυρικά ορυκτά.^[17] Ως κατάλοιπο κολλοειδών ιζημάτων, αποτέλεσμα της έντονης χημικής αποσάθρωσης των πυριτικών αλάτων, ο βωξίτης υπέστη σταδιακή αλλαγή του περιβάλλοντός του, από ανοιχτό και με συνθήκες υψηλής οξειδωσης σε ένα περιβάλλον κλειστό και περιορισμένο. Οι αλλαγές του χρώματος, και περισσότερο οι ασαφείς συγκεντρώσεις των ορυκτών, δείχνουν το μετασχηματισμό των ορυκτών που περιέχονται στο βωξίτη.^[18]

Αρκετοί ερευνητές έχουν μελετήσει τα γενετικά μοντέλα, τη κινητικότητα των χημικών στοιχείων, την αλλαγή της μάζας, την υφή των μεταλλευμάτων του βωξίτη σε όλο το κόσμο και έχουν αναγνωρίσει ποικίλα μεταλλεύματα όπως ωολιθικό (oolitic), πισολιθικό (pisolitic), στρωματικό (bedding) και άστρωτο (massive), καθώς και διαφορετικά γενετικά μοντέλα υψηλού και χαμηλού επιπέδου βωξιτών. ^[17]

Τα αποθέματα των γενετικών ομάδων βωξίτη χαρακτηρίζονται από τα διάφορα κοιτάσματα (orebodies) που περιέχουν, τη περιοχή στην οποία έχουν εντοπιστεί, τη δομή και την υφή τους. Η χημική σύνθεση των βωξιτών εξαρτάται από τη σύνθεση του μητρικού πετρώματος, ενώ η ορυκτολογική σύνθεση εξαρτάται από τις υπερτιθέμενες διαδικασίες. ^[19]

Ως το πιο ενυδατωμένο υπεργενετικό πέτρωμα (supergene rock) της επιφάνειας της Γης (W 15%), ο βωξίτης περιέχει αρκετό νερό, οργανικό άνθρακα, θείο και οξείδια του σιδήρου, με αποτέλεσμα να δημιουργεί κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών πάνω σε αυτό, και την επίδραση της εξέλιξης του από την δραστηριότητα αυτών. ^[18]

Επιπλέον ο βωξίτης αποτελεί το καλύτερο πέτρωμα ως παλαιοκλιματικό δείκτη των θερμών και υγρών παλαιοκλιμάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επαλήθευση παλαιοκλιματικών χαρτών και μοντέλων διότι καταγράφει διάφορες κλιματικές, βιολογικές και πεδογενικές συνθήκες που επικράτησαν στα παλαιοπεριβάλλοντα. Χρησιμοποιείται για τη μελέτη της παλαιοαποσάθρωσης (paleoweathering) και της παλαιοεπιφάνειας (palaiosurface), διαδικασίες που σχετίζονται με τα ηπειρωτικά αποθέματα. ^[18]

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό των κοιτασμάτων βωξίτη είναι το μητρικό πέτρωμα (parent rock), το κλίμα, η αποστράγγιση των υδάτων, η τοπογραφία της περιοχής, η χημεία των υπόγειων υδάτων, η μικροβιακή δραστηριότητα, το νερό, καθώς και η χρονική διάρκεια της αποσάθρωσης. ^[17]

Για τη γένεση των βωξιτικών κοιτασμάτων διακρίνουμε δύο τύπους, τους

- I. **Αυτόχθονους βωξίτες:** Οι αυτόχθονες βωξίτες προήλθαν από την επιτόπου αποσάθρωση πυριγενών, μεταμορφωμένων ή ιζηματογενών πετρωμάτων. Με την αποσάθρωση απομακρύνθηκαν τα διαλυτά ορυκτά και σαν υπόλειμμα παρέμειναν τα αδιάλυτα αργιλοπυριτικά ορυκτά. ^[20]
- II. **Αλλόχθονους βωξίτες:** Οι αλλόχθονοι βωξίτες σχηματίστηκαν αρχικά σε διαφορετική τοποθεσία από αυτή που τους εντοπίζουμε σήμερα με τη βοήθεια λατεριτικής αποσάθρωσης αργιλοπυριτικών πετρωμάτων και στη συνέχεια διαβρώθηκαν, μεταφέρθηκαν και αποτέθηκαν στη σημερινή τους θέση (πχ καρστικά έγκυλα). Η λατερετίωση πιθανόν συνεχίστηκε και αποπερατώθηκε στη νέα θέση των καρστικών έγκυλων όπου συγκεντρώθηκε το βωξιτικό υλικό. ^[20]

Σύμφωνα με τη ορυκτολογία, τη γεωχημεία και τη στρωματική λιθογραφία (bedrock lithography), τα αποθέματα βωξίτη διακρίνονται σε τρεις κύριες κατηγορίες, το λατεριτικό βωξίτη, τον καρστικό βωξίτη και τον ιζηματογενή βωξίτη. ^[2,17]

- i. **Λατεριτικός βωξίτης, Lateritic Bauxite:** σχηματίζεται από την επί τόπου (in situ) λατερίωση των βασικών αλουμινοπυριτικών πετρωμάτων. ^[17]

Η κύρια διαδικασία κατά το σχηματισμό λατεριτικού βωξίτη είναι ο διαχωρισμός του αλουμινίου και του πυριτίου. Σύμφωνα με τον Matveeva (1987), η λατεριτική αποσάθρωση συμβαίνει σε pH = 3,9-9. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά αποσυντίθενται σε όξινα μέσα (pH < 5), ενώ το αλουμίνιο καθιζάνει σε pH = 5-8,5. Ο καολινίτης (Kaolinite) και ο πυροφυλίτης (pyrophyllite) δεν αποσυντίθενται τόσο εύκολα, επειδή το αλουμίνιο περιορίζεται σε σταθερά οκταεδρικά στρώματα, όπου ο ισομορφισμός εκδηλώνεται λιγότερο. Το αλουμίνιο διαχωρίζεται πλήρως από το Si κατά τη καθίζηση, όταν η περιεκτικότητα του SiO₂ είναι μικρότερη από 1-2g/L. ^[19]

Οι ερευνητές Bardossy and Aleva (1990) έχουν περιγράψει 6 τύπους λατεριτικού βωξίτη, οι οποίοι διαφοροποιούνται κυρίως ως προς την ηλικία και τις καιρικές συνθήκες που εκτέθηκαν. Το κύριο πυριτικό ορυκτό είναι ο καολινίτης, ο οποίος συνδέεται συχνά με το γκαϊτίτη (goethite). Αργιλικά ορυκτά είναι κυρίως ο γκιβσίτης (gibbsite) και σε ένα μικρότερο βαθμό ο βαιμίτης (boehmite). ^[4]

- ii. **Καρστικός βωξίτης, Karstic Bauxite:** είναι προϊόντα αποσάθρωσης τα οποία συμβαίνουν πάνω σε ανθρακικά πετρώματα όπως ο δολομίτης (dolomite) και ο ασβεστόλιθος (limestone). Οι βωξίτες αυτοί έχουν διαφορετική ορυκτολογική σύνθεση και συνήθως υψηλότερα ποσοστά βαιμίτη και διάσπορο από τους λατεριτικούς βωξίτες που είναι πλούσιοι σε γκιβίτη. Από τα πυριτικά ορυκτά κυριαρχεί ο καολινίτης, ωστόσο είναι δυνατό να περιέχονται και άλλα ορυκτά όπως κρανδαλλίτης (crandallite) και χαμοσίτης (chamosite), τα οποία δυσκολεύουν την επεξεργασία του πετρώματος. ^[21]

Από τη πλευρά της χημείας, η διαδικασία σχηματισμού καρστικού βωξίτη διαφέρει ελάχιστα από αυτή του λατεριτικού βωξίτη. Κατά το σχηματισμό του καρστικού βωξίτη υφίσταται διαχωρισμός του αλουμινίου και πυριτίου, παρατηρείται συσσώρευση του αλουμινίου και το πυρίτιο απομακρύνεται από το ίζημα, καθώς και τα αλκαλικά μέταλλα και οι σπάνιες γαίες (Na, K, Ca, Mg, κ.α.). Οι καρστικοί βωξίτες λαμβάνουν αλουμίνιο

από τον αδιάλυτο ασβεστόλιθο, από αργυλοπυριτικά υλικά (όπως ηφαιστειακή τέφρα και αργιλώδη ενδιάμεσα στρώματα μεταξύ ασβεστολίθων) ή αργυλοπυριτικά πετρώματα, τα οποία βρίσκονται σε μια ζώνη ανθρακικών πετρωμάτων, έχουν διαβρωθεί και μεταφέρονται σε μια ζώνη καρστικοποιημένου ασβεστολίθου. ^[19]

- iii. **Ιζηματογενής βωξίτης (Βωξίτης Tikhvin), Sedimentary Bauxite (Tikhvin Bauxite):** είναι λιγότερο συνηθισμένοι και εμφανίζονται με τη μορφή στρωματοειδών συγκεντρώσεων σε ιζηματογενείς ακολουθίες. Αποτελούνται από θραύσματα άλλων λατεριτικών στρωμάτων που διαβρώθηκαν και μεταφέρθηκαν σε νέες θέσεις. ^[17]

Τα μεγαλύτερα αποθέματα βωξίτη ολόκληρου του πλανήτη είναι ο λατεριτικός βωξίτης, σε ποσοστό 88%. Ακολουθεί ο καρστικός βωξίτης σε ποσοστό 11,5% , και ο βωξίτης Tikhvin αποτελεί μόλις το 0,5% των παγκόσμιων αποθεμάτων βωξίτη. ^[1,2]

2.2. Ορυκτολογία βωξιτών

Όπως έχει αναφερθεί, ο βωξίτης είναι προϊόν κυρίως χημικής αποσάθρωσης που σχηματίζεται από τα αργυλοπυριτικά ορυκτά των πετρωμάτων. Αρχικά σχηματίζεται ο καολινίτης, στη συνέχεια σε αλκαλικό περιβάλλον και με υδρόλυση σχηματίζεται ελεύθερο υδροξείδιο του αργιλίου και διοξείδιο του πυριτίου. Ιδιαίτερα ευνοϊκό είναι το εναλλασσόμενο τροπικό κλίμα, γιατί κατά τη ξηρασία το ανερχόμενο υπόγειο νερό είναι αλκαλικό, ενώ με τις βροχές εκπλύνονται το διοξείδιο του πυριτίου και τα άλατα. ^[20]

Μαζί με το υδροξείδιο του αργιλίου αποβάλλεται το υδροξείδιο του σιδήρου το οποίο σχηματίζει λατερίτη. Εάν υπάρχει ο σίδηρος έχουμε λατερικό σιδηρομετάλλευμα, εάν υπάρχει το αργίλιο τότε έχουμε βωξίτη. ^[20]

Ορυκτολογικά ο βωξίτης αποτελείται κυρίως από υδροξείδια του αργιλίου, υδροξείδια ή οξείδια του σιδήρου και υδροαργυλοπυριτικά ορυκτά. ^[20]

Τα βασικότερα υδροξείδια του αργιλίου είναι ο βαιμίτης, το διάσπορο και ο υδραργιλίτης ή γκιψίτης. Στον βωξίτη μπορεί να υπάρχει καθαρό ένα από αυτά τα υδροξείδια ή να

συνυπάρχουν με τους παρακάτω συνδυασμούς: βαιμίτης και διάσπορο, γκιψίτης και βαιμίτης, και σπάνια διάσπορο και γκιψίτης. ^[20]

Τα βασικότερα υδροξειδία ή οξειδία του σιδήρου είναι ο γκαιτίτης, ο λεπιδοκροκίτης, ο λειμωνίτης και αιματίτης. Στα παραπάνω ορυκτά οφείλονται κυρίως και τα διάφορα χρώματα του βωξίτη. Έτσι διακρίνουμε α) κόκκινους ή καστανοκόκκινους (οφείλεται κυρίως στον αιματίτη, 15 - 30% Fe_2O_3), β) κίτρινους (οφείλεται στο γκαιτίτη, 10 - 25% Fe_2O_3), γ) γκριζούς (οφείλεται στο μικρό ποσοστό οξειδίων σιδήρου, 0,5 - 5% Fe_2O_3) και δ) λευκούς (οφείλεται στην απουσία οξειδίων σιδήρου). Στους βωξίτες μπορεί να συναντήσουμε και άλλα χρώματα που κυρίως οφείλονται στη δευτερογενή αλλοίωση διαφόρων ορυκτών π.χ. ύπαρξη μαρκασίτη δίνει σταχτοπράσινη απόχρωση. Τα βασικότερα υδροαργιλοπυριτικά ορυκτά είναι ο καολινίτης και ο αλουσίτης. ^[20]

Στο βωξίτη μπορεί να συμμετέχουν οξειδία του τιτανίου (με συνήθη αναλογία 1,5 - 3%, με την μορφή ανατάση κυρίως, ή ρουτιλίου σπανιότερα), οξειδία του μαγγανίου (με την μορφή του Lithophorite, κυρίως στους καρστικούς βωξίτες), σουλφίδια του σιδήρου (κυρίως σιδηροπυρίτης ή μαρκασίτης), άσβεστος (σαν ανθρακικό ασβέστιο και μερικές φορές σαν όξινο ανθρακικό ασβέστιο) καθώς επίσης και πολλά άλλα στοιχεία όπως V, Ga, P, F, Cr, Ni, U, Sc κα. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις, όταν οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων συμφέρουν οικονομικά, γίνεται ανάκτηση των στοιχείων από το αργιλικό διάλυμα στο στάδιο της επεξεργασίας του βωξίτη για παραγωγή αλούμινας. ^[2,20]

Η ποιότητα των βωξιτών κυμαίνεται μεταξύ μεγάλων ορίων, σε αρκετές περιπτώσεις μάλιστα παρατηρείται διαφορά σύστασης στο ίδιο κοίτασμα. ^[20]

Συνήθως η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών εξαρτάται από την ηλικία τους. Νεότεροι βωξίτες είναι γκιψιτικοί, με τα χρόνια ο γκιψίτης αφήνει τόπο στο βαιμίτη και το διάσπορο. Ο βωξίτης πρέπει να πληρεί ορισμένους χημικούς όρους για να συμφέρει οικονομικά για εκμετάλλευση. ^[20] Στον Πίνακα 2.1, αναγράφεται η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών και στον Πίνακα 2.2 η ορυκτολογική σύσταση του λατεριτικού και καρστικού βωξίτη.

Πίνακας 2.1: Ορυκτολογική σύσταση βωξιτών ^[2,20]

| Οξείδια | Ορυκτό | Χημικός τύπος |
|---|--|---|
| Οξείδια αργιλίου (Alumina minerals) | Υδροαργιλίτης ή γκιψίτης (Gibbsite) Βαιμίτης (Boehmite) Διάσπορο (Diasporo) | $Al(OH)_3$ $\gamma AlO(OH)$ $\alpha AlO(OH)$ |
| Οξείδια σιδήρου (Iron minerals) | Αιματίτης (Hematite) Γκαιτίτης (Goethite) Λεπιδοκροτίτης (Lepidocrocite) Λειμωνίτης | αFe_2O_3 $\alpha-FeO(OH)$ $\gamma-FeO(OH)$ $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ |
| Αργιλοπυριτικά ορυκτά (Silicate minerals) | Καολινίτης (Kaolinite) Αλοϋσίτης (Halloysite) | $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ $Al_4(OH)_4Si_4O_{10}$ |
| Οξείδια τιτανίου (Titanium minerals) | Ρουτίλιο (Rutile) Ανατάσης (Anatase) | TiO_2 (hcp Κρυσταλλική Δομή) TiO_2 (ccp Κρυσταλλική Δομή) |
| Οξείδια μαγγανίου (Manganum minerals) | Λιθιοφορίτης (Lithiophorite) | $Li_2Al_8Mn^{2+}Mn^{4+}_{10}O_{35}$ |
| Ανθρακικά οξείδια (Carbonate minerals) | Ασβεστίτης (Calcite) Όξινο ανθρακικό αβέστιο | $CaCO_3$ $Ca(HCO_3)_2$ |
| Θειούχα ορυκτά (Sulfide minerals) | Σιδηροπυρίτη (Pyrite) Μαρκασίτη (Marcasite) | FeS_2 (ccp Κρυσταλλική Δομή) FeS_2 (Ρομβική Κρυσταλλική Δομή) |

Πίνακας 2.2: Ορυκτολογική σύσταση του λατεριτικού και καρστικού βωξίτη ^[4]

| Lateritic bauxite | Karst bauxite |
|-------------------------------|---|
| Gibbsite, boehmite | Boehmite, diaspore |
| Kaolinite, quartz | Kaolinite, quartz, chamosite, illite |
| Goethite, hematite | Hematite, goethite maghemite, magnetite |
| Anatase, rutile | Anatase, rutile, ilmenite |
| Calcite, apatite, crandallite | Calcite, apatite, crandallite |

2.3. Χημική σύσταση βωξιτών

Ο βωξίτης είναι ένα μέταλλευμα το οποίο είναι πλούσιος σε οξείδια του αλουμινίου ($Al_2O_3 > 30\%$). Χημικά ο βωξίτης αποτελείται κυρίως από ένυδρα οξείδια του αλουμινίου ενώ σε μικρότερη ποσότητα απαντώνται οξείδια του πυριτίου, οξείδια του σιδήρου, οξείδια του τιτανίου και ανθρακικό ασβέστιο. Ως ιχνοστοιχεία περιέχονται αρκετές σπάνιες γαίες όπως το σκάνδιο, καθώς και οργανική ύλη (organic matter). Η απώλεια πύρωσης εξαρτάται από τη σύσταση του βωξίτη και κυμαίνεται μεταξύ 15 – 30%. ^[2] Στο Πίνακα 2.3, παρουσιάζεται η μέση χημική σύσταση των βωξιτών.

Ο βωξίτης έχει ειδικό βάρος 2,7 – 3,5 gr/cm^3 ανάλογα με την σύστασή του. Η διαλυτότητα του σε οξέα ή αλκάλια ποικίλει ανάλογα με την ορυκτολογική του σύσταση. Ο γκινίτης και ο βαϊμίτης διαλύονται εύκολα ενώ το διάσπορο απαιτεί ειδικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η διαλυτότητα του στο καυστικό νάτριο παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία Bayer μέσω της οποίας παράγεται η αλουμίνα. ^[2,20]

Οικονομικά εκμεταλλεύσιμος για την παραγωγή της αλουμίνας και του αλουμινίου θεωρείται ο βωξίτης ο οποίος περιέχει Al_2O_3 σε ποσοστό μεγαλύτερο των 45 – 50%. Επίσης, η περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 20% και αυτή του SiO_2 πρέπει να βρίσκεται σε ποσοστό μικρότερο των 5%. Κατά το στάδιο της εκχύλισης, το διάλυμενο SiO_2 δεσμεύει ένα μέρος της αλουμίνας και του καυστικού νατρίου, με αποτέλεσμα η ποσότητα της παραγόμενης αλουμίνας να είναι μικρότερη από την αναμενόμενη με ταυτόχρονη αύξηση της

κατανάλωσης του εκχυλιστικού μέσου (NaOH). Σε βωξίτες στους οποίους το SiO₂ βρίσκεται σε μεγαλύτερα ποσοστά έως και 8% προτείνεται ο εμπλουτισμός τους. ^[2]

Πίνακας 2.3: Μέση χημική σύσταση βωξιτών [2]

| Atomic number | Element | Threshold of detection g/t | Relative error of analysis % | Ranges g/t | | Weighted average g/t | Concentration coefficient |
|---------------|---------|----------------------------|------------------------------|--------------------|------------------|----------------------|---------------------------|
| | | | | individual samples | deposit averages | | |
| 1 | H | — | 2.4 | — | — | 28 100 | 5.7 |
| 3 | Li | 0.5 | 17—35 | 0.5—660 | 0.6—320 | 12 | 0.20 |
| 4 | Be | 0.5 | 7.0 | 0.5—17 | 0.7—7.4 | 0.9 | 0.26 |
| 6 | C | 1.0 | 30 | 890—15 100 | 1480—11 100 | 2680 | 0.17 |
| 8 | O | — | 1.5 | — | — | 557 000 | 0.88 |
| 9 | F | 50 | 28 | 50—1300 | 60—930 | 228 | 0.30 |
| 11 | Na | 300 | 21 | 300—17 800 | 380—5400 | 2060 | 0.12 |
| 12 | Mg | 60 | 15 | 66—11 100 | 121—7480 | 356 | 0.012 |
| 13 | Al | 100 | 1.0 | 203 000—325 000 | 213 000—314 000 | 268 000 | 2.3 |
| 14 | Si | 200 | 3.8 | 4180—167 000 | 5140—85 600 | 23 800 | 0.068 |
| 15 | P | 20 | 20 | 20—3650 | 95—2150 | 422 | 0.40 |
| 16 | S | 10 | 16 | 10—24 000 | 60—75 000 | 419 | 0.095 |
| 19 | K | 300 | 42 | 300—12 600 | 360—4140 | 523 | 0.019 |
| 20 | Ca | 70 | 11 | 150—36 000 | 393—28 400 | 1900 | 0.036 |
| 21 | Sc | 1 | 10—20 | 8—180 | 10—120 | 25 | 1.3 |
| 22 | Ti | 300 | 7.8 | 4170—56 700 | 5640—46 500 | 13 500 | 1.8 |
| 23 | V | 3 | 36 | 18—1550 | 77—1370 | 291 | 1.5 |
| 24 | Cr | 70 | 7—33 | 70—8660 | 85—5100 | 419 | 2.5 |
| 25 | Mn | 80 | 25 | 80—2320 | 87—1250 | 188 | 0.15 |
| 26 | Fe | 700 | 1.8 | 31 700—242 000 | 44 400—189 000 | 103 000 | 1.3 |
| 27 | Co | 5 | 38 | 5—180 | 7—70 | 18 | 0.51 |
| 28 | Ni | 5 | 38 | 5—670 | 7—320 | 29 | 0.20 |
| 29 | Cu | 2 | 9 | 5—200 | 10—133 | 28 | 0.31 |
| 30 | Zn | 2 | 14 | 18—460 | 28—180 | 46 | 0.36 |
| 31 | Ga | 10 | 5—7 | 26—130 | 40—110 | 71 | 2.11 |
| 32 | Ce | 0.005 | 17 | 0.2—5.5 | 0.5—4.5 | 0.7 | 0.28 |
| 33 | As | 5 | 15 | 5—136 | 19—115 | 48 | 7.5 |
| 34 | Se | 0.01 | 31 | 0.01—3.8 | 0.1—2.4 | 0.2 | 0.37 |
| 38 | Sr | 30 | 30 | 30—3000 | 35—2010 | 298 | 0.51 |
| 40 | Zr | 30 | 16 | 40—1300 | 174—675 | 380 | 1.6 |
| 41 | Nb | 10 | 17—27 | 10—560 | 14—93 | 45 | 1.6 |
| 47 | Ag | 0.5 | 13 | 1.1—4.4 | 1.9—4.2 | 3.7 | 27.0 |
| 49 | In | 0.01 | 5 | 0.01—0.68 | 0.03—0.32 | 0.22 | 1.3 |
| 50 | Sn | 5 | 24 | 5—23 | 6—14 | 10 | 1.1 |
| 51 | Sb | 0.5 | 40 | 0.5—24 | 0.6—8.6 | 2.4 | 2.0 |
| | Σ RE | 5 | 6—18 | 20—3600 | 58—806 | 201 | 1.1 |
| 57 | La | 2 | 15 | 2—206 | 9—170 | 31 | 0.6 |
| 63 | Eu | 0.5 | 15 | 0.5—11 | 1—5 | 1.7 | 1.0 |
| 65 | Tb | 0.1 | 15 | 0.1—5.0 | 0.3—3.0 | 0.8 | 0.58 |
| 70 | Yb | 1.0 | 15 | 1.0—28 | 2.8—17 | 7 | 1.8 |
| 72 | Hf | 3 | 15 | 3—50 | 5—29 | 27 | 4.9 |
| 73 | Ta | 0.1 | 11 | 0.4—5.1 | 0.7—3.9 | 2.6 | 0.73 |
| 81 | Tl | 0.05 | 6—60 | 0.05—0.67 | 0.06—0.4 | 0.1 | 0.092 |
| 82 | Pb | 4 | 21 | 10—300 | 20—185 | 48 | 2.2 |
| 83 | Bi | 0.01 | 68 | 0.01—9 | 0.2—2.2 | 0.9 | 3.3 |
| 90 | Th | 0.5 | 24 | 2—73 | 6—56 | 30 | 2.8 |
| 92 | U | 0.1 | 15.20 | 0.2—32 | 2—22 | 6.4 | 2.0 |

2.4 Χρήσεις Βωξίτη

Ο βωξίτης χρησιμοποιείται κατά διάφορους τρόπους. Οι σπουδαιότερες χρήσεις του είναι: ^[20]

1. *Βιομηχανία Αλουμινίου:* Το 85% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη απορροφούνται για την ανάκτηση του μετάλλου (Al). Στη περίπτωση αυτή, κύριο ρόλο παίζει η περιεκτικότητα του βωξίτη σε Al_2O_3 και λιγότερο η διαλυτότητα του, καθώς με νέες τεχνολογίες βελτιώνεται η μέθοδος. ^[2,20]
2. *Παραγωγή ειδικών τσιμέντων:* Συνήθως διασπορικός, σκληρός και με προκαθορισμένες αναλογίες σε Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO βωξίτης, όταν τήκεται μαζί με κωκ και ασβεστόλιθο μετατρέπεται σε υλικό που αποτελεί το τσιμέντο ταχείας πήξης.
3. *Παραγωγή λειαντικών:* Από τον βωξίτη παράγεται τεχνητό κορούνδιο.
4. *Παραγωγή πυρίμαχων.* Ο βωξίτης επεξεργάζεται σε καμίλους για παραγωγή κατάλληλου υλικού, για παραγωγή πυρίμαχων τούβλων. Σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιείται βωξίτης με υψηλή περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και χαμηλή σε Fe_2O_3 και CaO
5. *Στη χημική βιομηχανία* χρησιμοποιείται λευκός βωξίτης
6. *Για καθαρισμό ορυκτελαίων* χρησιμοποιούνται ωχροκίτρινοι έως κόκκινοι βωξίτες με κολλοειδή υφή.
7. *Στη μεταλλουργία σιδήρου* χρησιμοποιούνται ειδικές ποιότητες βωξίτη.
8. *Για επίστρωση οδοστρωμάτων, διαδρόμων αεροδρομίων κ.α.* Από τον βωξίτη με πύρωση παράγεται υλικό με αντιτριβικές και αντιολισθητικές ικανότητες.

2.5. Αποθέματα βωξίτη

2.5.1. Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη

Σύμφωνα με στοιχεία του United States Geological Survey (USGS) για το Γενάρη του 2016, τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη υπολογίζονται περίπου 55 έως 75 billion tons όπου η Αφρική έρχεται πρώτη (32%), ακολουθούν η Αυστραλία (23%), η Νότια Αμερική και η Καραϊβική (21%), η Ασία (18%) και οπουδήποτε αλλού (6%). ^[22]

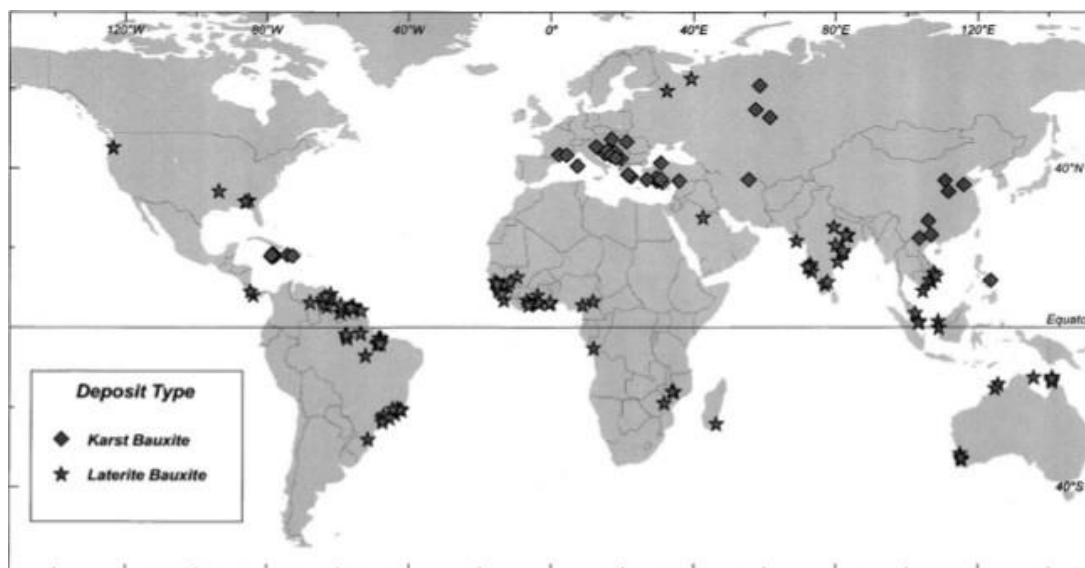
Η Κίνα βρίσκεται στη κορυφή της ετήσιας παραγωγής της αλουμίνας. Συγκεκριμένα το 2015 η ετήσια παραγωγή αλουμίνας ήταν 55,000 tons, ενώ δεύτερη ήταν η Αυστραλία με ετήσια

παραγωγή μόλις 20,200 tons αλουμίνας. Παρακάτω παρατίθεται ο Πίνακας 2.4, ο οποίος δείχνει την ετήσια παραγωγή βωξίτη και αλουμίνας ανά χώρα. ^[22]

Πίνακας 2.4: Παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας και εξόρυξη βωξίτη ^[22] Οι τιμές αναφέρονται σε million tones.

| | Alumina | | Bauxite | | Reserves |
|------------------------------|------------|------------|--------------|--------------|----------------|
| | 2014 | 2015 | 2014 | 2015 | |
| United States | 4,390 | 4,000 | NA | NA | 20,000 |
| Australia | 20,500 | 20,200 | 78,600 | 80,000 | 6,200,000 |
| Brazil | 10,600 | 10,300 | 34,800 | 35,000 | 2,600,000 |
| China | 47,800 | 57,000 | 55,000 | 60,000 | 830,000 |
| Greece | 800 | 800 | 1,900 | 1,900 | 250,000 |
| Guinea | — | — | 17,300 | 17,700 | 7,400,000 |
| Guyana | — | — | 1,600 | 1,700 | 850,000 |
| India | 5,060 | 5,470 | 16,500 | 19,200 | 590,000 |
| Indonesia | 240 | 300 | 2,550 | 1,000 | 1,000,000 |
| Jamaica | 1,850 | 1,950 | 9,680 | 10,700 | 2,000,000 |
| Kazakhstan | 1,600 | 1,600 | 5,200 | 5,200 | 160,000 |
| Malaysia | — | — | 3,260 | 21,200 | 40,000 |
| Russia | 2,570 | 2,580 | 5,590 | 6,600 | 200,000 |
| Suriname | 1,300 | 970 | 3,000 | 2,200 | 580,000 |
| Venezuela | 650 | 650 | 1,500 | 1,500 | 320,000 |
| Vietnam | 485 | 500 | 1,090 | 1,100 | 2,100,000 |
| Other countries | 10,600 | 11,400 | 7,200 | 8,500 | 2,400,000 |
| World total (rounded) | 108,000 | | 245,000 | 274,000 | 28,000,000 |

N.A. Not available
- Zero



Εικόνα 2.1: Παγκόσμια αποθέματα καρστικού και λατεριτικού βωξίτη ^[1]

2.5.2. Αποθέματα βωξίτη στον ελλαδικό χώρο

Στην Ελλάδα, οι βωξίτες εντοπίζονται στις περιοχές Παρνασσού, Γκιώνας, Ελίκωνα, Οίτης, Καλλίδρομου, Λοκρίδας, Δομοκού κ.α. Εμφανίσεις βωξιτών υπάρχουν στο Βροντερό Φλώρινας, Πετράλωνα Χαλκιδικής, Δυτικό Πήλιο, Βόλο, Σκόπελο, Ανατολική Όρθρυ, Εύβοια, Ελευσίνα, Ναύπακτο, Καϊάφα Ηλείας, Πύλο Μεσσηνίας, Αμοργό, Χίο κα ^[23]

Τα ελληνικά βωξιτικά κοιτάσματα οφείλουν τη γένεση τους στη λατερική αποσάρθρωση των οφιολιθικών ή άλλων αργιλοπυριτικών πετρωμάτων με επακόλουθο τη μεταφορά και την αλλόχθονη ιζηματογένεση. Οι συνθήκες (κλίμα κλπ) δημιουργίας των βωξιτών επαναλήφθηκαν αρκετές φορές με αποτέλεσμα την ύπαρξη βωξιτικών οριζόντων διαφορετικής γεωλογικής ηλικίας. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στις ζώνες Παρνασσού – Γκιώνας και Ανατολικής Ελλάδας ^[4]

Στη ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας διακρίνουμε τρεις βωξιτικούς ορίζοντες. Η πυκνότητα, η μορφή και η ποιότητα των κοιτασμάτων διαφέρουν κατά ορίζοντα, αλλά ακόμη και στον ίδιο ορίζοντα ^[4]

Γενικά η απώλεια πύρωσης στους ελληνικούς βωξίτες είναι χαμηλή, σε σύγκριση με τους βωξίτες της Γουινέας, Τζαμάικας, Σουρινάμ και Αυστραλίας (απώλεια πύρωσης : 25-33%). Αυτό οφείλεται στο ότι οι ελληνικοί βωξίτες περιέχουν βαιμίτη ή διάσπορο και όχι γκιβίτη. ^[4]

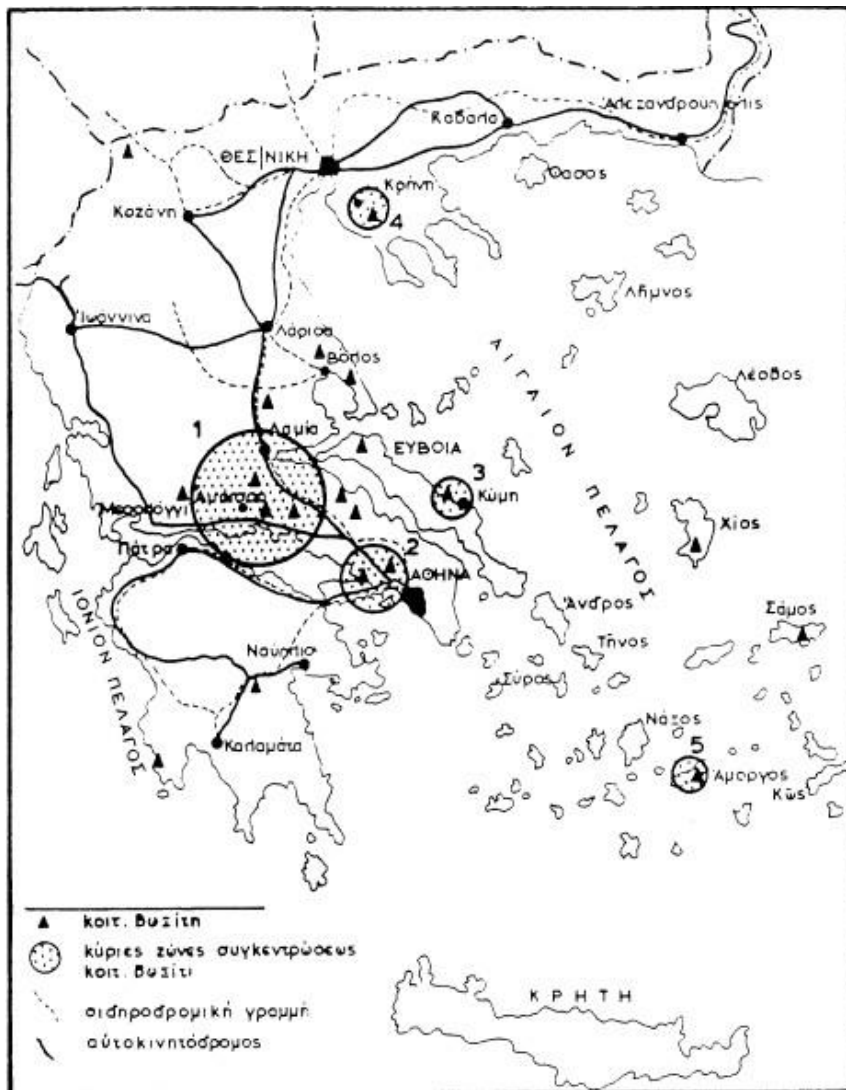
Οι βωξίτες στην Ελλάδα είναι καρστικοί βωξίτες. Το χρώμα τους είναι κυρίως καστανέρυθρο εξαιτίας των περιεχομένων οξειδίων του σιδήρου. Η ορυκτολογική σύσταση της ζώνης Παρνασσού – Γκιώνας παρουσιάζεται στο Πίνακα 2.5. ^[23]

Πίνακας 2.5: Ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών της περιοχής Παρνασσού-Γκιώνας ^[23]

| Ορυκτό | Ποσοστό |
|------------|---------|
| Βαιμίτης | 10-30% |
| Διάσπορο | 20-50% |
| Αιματίτης | 20-25% |
| Ασβεστίτης | 1-5% |
| Χαλαζίας | 1-2% |
| Καολινίτης | 1-5% |
| Ανατάσης | 0,5-2% |



Εικόνα 2.2 : Δείγματα βωξίτη από τη βωξιτοφόρο περιοχή Παρνασσού ^[24]



Εικόνα 2.3: Κατανομή βωξιτικών κοιτασμάτων στην Ελλάδα ^[4]

2.6 Παραγωγή αλούμινας και παραγωγή αλουμινίου

2.6.1. Παραγωγή αλουμίνης – Bayer Process

Η διεργασία Bayer είναι η κύρια μέθοδος για την παραγωγή αλουμίνης από βωξίτη σε όλο τον κόσμο. ^[4] Αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τον Αυστριακό χημικό Karl Josef Bayer το 1887, από όπου πήρε και το όνομά της. Η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου πραγματοποιήθηκε σε μια πειραματική εγκατάσταση στη Ρωσία. Μόλις το 1901 ξεκίνησε η πρώτη μεγάλη βιομηχανική εγκατάσταση στο ανατολικό St. Louis, Illinois. Από τότε έχουν φτιαχτεί

εγκαταστάσεις σε τουλάχιστον 25 χώρες και η παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής ξεπερνά τους $4 \cdot 10^7$ t/y. [25]

Η μέθοδος Bayer είναι μια υδρομεταλλουργική μέθοδος, μέσω της οποίας το αργίλιο το οποίο περιέχεται στο βωξιτικό μέταλλευμα, αρχικά εκχυλίζεται με διάλυμα καυστικού νατρίου και εξάγεται με τη μορφή υδροξειδίου, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Έπειτα με πύρωση του υδροξειδίου του αργιλίου λαμβάνεται η άνυδρη αλουμίνα $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. [5]

Το σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου Bayer είναι το γεγονός ότι οι ορυκτολογικές φάσεις του γκιψίτη και του βαιμίτη διαλύονται σε διάλυμα καυστικού νατρίου σε ήπιες συνθήκες, ενώ πιο έντονες συνθήκες απαιτεί το διάσπορο. Η διαλυτότητα του Al_2O_3 εξαρτάται από τη θερμοκρασία ενώ οι υπόλοιπες φάσεις του βωξίτη είναι αδιάλυτες στο καυστικό νάτριο, με τα οξείδια του πυριτίου να είναι σχεδόν αδιάλυτα. Έτσι είναι εφικτή η δημιουργία αλουμινούχου διαλύματος νατρίου με φυσικό διαχωρισμό από τις φάσεις που δεν διαλύθηκαν, και καθίζηση του καθαρού $\text{Al}(\text{OH})_3$ με την ψύξη του διαλύματος. [25]

Η μέθοδος Bayer υπό υψηλή θερμοκρασία και πίεση, περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια: α) Προετοιμασία βωξίτη (preparation of bauxite), β) Εκχύλιση του βωξίτη (digestion of bauxite), γ) Διαχωρισμός των φάσεων του πολτού (Settling and washing of residue) δ) Καταβύθιση (precipitation), ε) Θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας (calcination) [25,26]

i. Προετοιμασία βωξίτη – Λειοτρίβηση (Preparation of bauxite - grinding) [26]

Αρχικά ο βωξίτης συνθλίβεται για να σχηματιστούν κόκκοι διαμέτρου μικρότερης των 30 mm σε σφυρόμυλους. Στη συνέχεια αναμιγνύεται με το υγρό που ανακυκλώνεται από την διαδικασία και έπειτα αλέθονται περαιτέρω ώστε να σχηματιστούν λεπτοί κόκκοι διαμέτρου μικρότερης από 315 μm . Σημειώνεται ότι για το γκιψίτη η διάμετρος των κόκκων πρέπει να είναι μικρότερη των 2 mm και για το βαιμίτη μικρότερη των 0,5 mm [2,26]

Η άλεση είναι απαραίτητη διότι καθώς μειώνεται η κοκκομετρία του βωξίτη αυξάνεται η επιφάνεια επαφής μεταξύ αυτού και του διαλύματος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της εκχύλισης. Το ανακυκλωμένο νερό προέρχεται από το στάδιο της διήθησης μετά την καθίζηση των ένυδρων. Το υγρό αυτό εμπλουτίζεται με καυστικό νάτριο, (NaOH) και ασβέστη (CaO) , πριν από το στάδιο της άλεσης ώστε να επιταχυνθεί η

εκχύλιση. Εξαιτίας της μόνιμης ανακύκλωσης του υγρού και γενικότερα του νερού, η μέθοδος Bayer καλείται “Κύκλος Bayer”.^[26]

Το μίγμα υγρό-βωξίτης είναι ένας ερυθρός πολτός που διοχετεύεται στα αυτόκλειστα δοχεία.^[26]

ii. Εκχύλιση βωξίτη με διάλυμα καυστικού νατρίου (Digestion of bauxite with sodium solution)

Ο πολτός υγρού-βωξίτη που προκύπτει από την άλεση προθερμαίνεται και κατόπιν στέλνεται σε αυτόκλειστα δοχεία για αρκετές ώρες. Η θερμοκρασία και η πίεση που υφίστανται στα αυτόκλειστα δοχεία εξαρτάται από τη σύσταση του βωξίτη.^[26]

Ο πρώτος σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις συνθήκες της εκχύλισης είναι η παρουσία του γκιψίτη, ή του βαιμίτη ή του διασπόρου ή και κάποιο μίγμα αυτών, διότι αλλάζει ο ρυθμός διάλυσης του καθενός. Γενικά, σε ένα μίγμα με αρκετές διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις, ο ρυθμός διάλυσης καθορίζεται από το συστατικό που διαλύεται λιγότερο.^[26]

Έρευνες δείχνουν ότι η συγκέντρωση του Al_2O_3 μπορεί να αυξηθεί με αύξηση είτε της θερμοκρασίας, είτε της συγκέντρωσης του NaOH είτε και των δύο. Υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης, οπότε και την απαίτηση για ακριβότερο εξοπλισμό. Από την άλλη πλευρά, αύξηση της συγκέντρωσης του NaOH, επιτρέπουν την αύξηση της παραγωγής για δεδομένες ροές εισόδου-εξόδου μια εγκατάστασης. Ωστόσο η κατακρήμνιση πραγματοποιείται καλύτερα σε μικρότερες συγκεντρώσεις NaOH, οπότε απαιτούνται οι αντίστοιχες αραιώσεις με αποτέλεσμα την αύξηση των λειτουργικών εξόδων εξαιτίας των εξατμίσεων του υγρού.^[25] Στον Πίνακα 2.6 αναφέρονται οι γενικές συνθήκες εκχύλισης για τους τρεις τύπους βωξίτη.

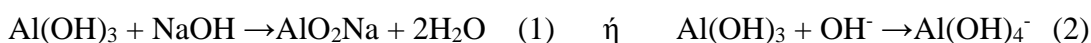
Πίνακας 2.6: Γενικές συνθήκες εκχύλισης τύπων βωξίτη ^[25]

| Bauxite type | Temperature (K) | C _{NaOH} (g/L) | Final C _{Al₂O₃} (g/L) |
|-----------------|-----------------|-------------------------|--|
| Gibbsite | 380 | 260 | 165 |
| | 415 | 10-145 | 90-130 |
| Boehmite | 470 | 150-250 | 120-160 |
| | 510 | 105-145 | 90-130 |
| Diaspore | 535 | 150-250 | 100-150 |

Η πιο ευδιάλυτη μορφή είναι ο γκιβίτης ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ο οποίος εκχυλίζεται στους 150°C περίπου. Ο βοημίτης ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) εκχυλίζεται δυσκολότερα σε θερμοκρασίες άνω των 200°C, ενώ το διάσπορο ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) όταν υπάρχει στο βωξίτη, είναι η πιο δυσκατέργαστη μορφή και απαιτεί κατά την εκχύλιση υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας (300°C), πίεσης, χρόνου και συγκέντρωσης καυστικού νατρίου. ^[27]

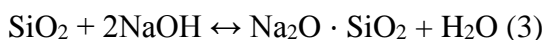
Κατά το στάδιο της εκχύλισης της διαδικασίας Bayer, συμβαίνουν δύο φαινόμενα, η διάλυση των οξειδίων του αλουμινίου που περιέχονται στο βωξίτη, και ο σχηματισμός των στερεών υπολειμμάτων, η λεγόμενη κόκκινη λάσπη (red mud or bauxite residue). ^[26]

Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι εξής: ^[2,5,26]



Η πορεία της αντίδρασης αυτής είναι αντιστρεπτή, ανάλογα με την πίεση και τη θερμοκρασία. Οι συνθήκες εκχύλισης (θερμοκρασία, πίεση) μετατοπίζουν την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά και έτσι τα οξείδια αλουμινίου που περιέχονται στο βωξίτη διαλύονται. ^[26]

Τα οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου (Fe_2O_3 , TiO_2) που περιέχονται στον βωξίτη, δεν προσβάλλονται από το διάλυμα καυστικού νατρίου και παραμένουν αδιάλυτα (ερυθρά ιλύς), ενώ αντίθετα μέρος του οξειδίου του πυριτίου που και αυτό συνυπάρχει στον βωξίτη αντιδρά με καυστικό νάτριο για να σχηματισθεί πυριτικό νάτριο σύμφωνα με την αντίδραση: ^[5]



Παράλληλα, το παραγόμενο κατά την εκχύλιση αργιλικό νάτριο με το παραγόμενο πυριτικό νάτριο αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας διπλό αδιάλυτο άλας αργιλοπυριτικού νατρίου ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, με αρνητικό αποτέλεσμα την απώλεια καυστικού νατρίου και αλουμινίου από το διάλυμα εκχύλισης: ^[5]



iii. Διαχωρισμός των φάσεων του πολτού (Settling and washing of residue)

Ο στόχος αυτού του σταδίου είναι ο διαχωρισμός των δύο φάσεων του πολτού, δηλαδή της υγρής φάσης που περιέχει το αργιλικό νάτριο και το υπόλειμμα που περιέχει κυρίως τα αδιάλυτα συστατικά του βωξίτη (ερυθρά ιλύς, red mud) ^[26]

Οι δύο αυτές φάσεις διαχωρίζονται με καθίζηση. Τα στερεά σωματίδια πέφτουν στον πυθμένα της δεξαμενής καθίζησης (η οποία έχει πολύ μεγάλη διάμετρο) και εκχυλίζονται με άντληση προς πλύσιμο της ερυθράς ιλύος. Το πλωτό υγρό φιλτράρεται και στη συνέχεια αποστέλλεται για καταβύθιση. ^[26]

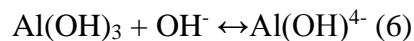
Το πλύσιμο της ερυθράς ιλύος έχει δύο στόχους: α) την ανάκτηση του αργιλικού νατρίου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί πάλι στο κύκλο Bayer και β) το καθαρισμό της ερυθράς ιλύος από το καυστικό νάτριο, ώστε να μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα φυσικό περιβάλλον. ^[26]

iv. Καταβύθιση (precipitation)

Αρχικά το υγρό ψύχεται, αραιώνεται με νερό (το οποίο προέρχεται από τη πλύση της ερυθράς ιλύος) και στη συνέχεια αποστέλλεται στις τεράστιες δεξαμενές πάχυνσης (μερικές χιλιάδες κυβικά μέτρα). Η ένυδρη αλουμίνα καθιζάνει αργά από δεξαμενή σε δεξαμενή καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Το εναιώρημα ανακτάται στην τελευταία δεξαμενή πάχυνσης. Το υγρό στη συνέχεια διηθείται για να διαχωριστεί η ένυδρη αλουμίνα από το υγρό. Το υγρό αυτό αποστέλλεται στα αυτόκλειστα δοχεία όπου γίνεται η εκχύλιση του βωξίτη, όπου και εμπλουτίζεται με καυστικό νάτριο και άσβεστο. ^[26]

Η κινητική της καταβύθισης είναι πολύ αργή, γεγονός που εξηγεί την ανάγκη για πολύ μεγάλες δεξαμενές όγκου. Στη πραγματικότητα, για μία δεδομένη ροή υγρού, ένας μεγάλος όγκος αντιστοιχεί σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα παραμονής στις δεξαμενές πάχυνσης. Προκειμένου να επιταχυνθεί η δημιουργία πυρήνων της ένυδρης αλουμίνας, το 90% του υγρού που ανακτάται μετά τη διήθηση, ανακυκλώνεται και χρησιμοποιείται σαν πυρήνας κρυστάλλωσης. Η ένυδρη αλουμίνα $\text{Al}(\text{OH})_3$, διηθείται, πλένεται και ξηραίνεται πριν την αποθήκευση. [26]

Η κρυστάλλωση της ένυδρης αλουμίνας περιλαμβάνει τα στάδια της πυρηνοποίησης, ανάπτυξης και συσσωμάτωσης, γεγονός που καθιστά τη διαδικασία περίπλοκη. Οι συνθήκες καταβύθισης, θα καθορίσουν τη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, τη μορφολογία και το επίπεδο ακαθαρσιών του γκιψίτη, και ως εκ τούτου και της πυρωμένης αλουμίνας. Η καταβύθιση συμβαίνει με αραίωση και ψύξη του υγρού που λαμβάνεται μετά το τρίτο στάδιο (Settling and washing of residue). Οι συνθήκες αυτές βοηθούν τη μετατόπιση της πορείας της παρακάτω αντίδρασης προς τα αριστερά: [26]



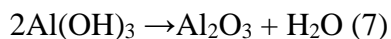
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία και την ταχύτητα της καταβύθισης είναι: η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του καυστικού νατρίου, η συγκέντρωση της ένυδρης αλουμίνας, και οι πυρήνες του γκιψίτη. [26]

Διακρίνονται δύο τύποι διεργασιών: α) η “ευρωπαϊκή τεχνική”, στην οποία οι συνθήκες οδηγούν ουσιαστικά σε ένα μηχανισμό ανάπτυξης και β) στην “αμερικάνικη τεχνική”, η οποία προωθεί την ισχυρή συσσωμάτωση παρά την ανάπτυξη. Οι κρυσταλλικές δομές που λαμβάνονται σε κάθε περίπτωση είναι διαφορετικές. [26]

v. Θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας (calcination)

Η υγρή ένυδρη αλουμίνα πυρώνεται σε περιστροφικούς κλιβάνους (μακρύς περιστροφικός κλίβανος ελαφρώς κεκλιμένος). Τα χαρακτηριστικά της πυρωμένης αλουμίνας εξαρτώνται από τις συνθήκες πύρωσης. Το καυστικό νάτριο είναι η κύρια ακαθαρσία της πυρωμένης αλουμίνας που παράγεται με τη μέθοδο Bayer, και αυτό μπορεί να αποτελέσει εμπόδιο για ορισμένες εφαρμογές. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι εκχύλισης του καυστικού νατρίου, όπως η πλύση της ένυδρης αλουμίνας. [26]

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής:

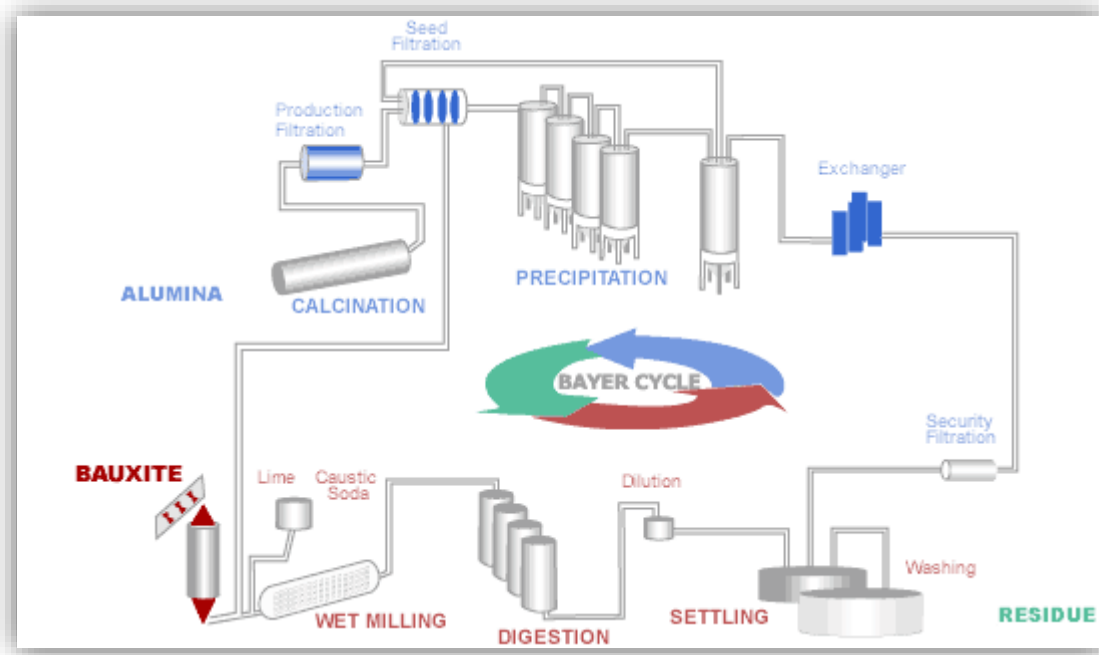


Ο μετασχηματισμός του γκιψίτη σε α-Αλουμίνα προξενεί τα ακόλουθα φαινόμενα καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία: ^[26]

- Τήξη της ένυδρης αλουμίνας, σε θερμοκρασίες 250-400°C, εξαιτίας της μαζικής απελευθέρωσης ατμών ^[26]
- Η μετατροπή της ένυδρης αλουμίνας σε άλφα αλουμίνας πραγματοποιείται περίπου στους 1000 – 1250 °C. Η αντίδραση είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εμφάνιση των κρυσταλλιτών της άλφα αλουμίνας τροποποιεί την μορφολογία των κόκκων, οι οποίοι γίνονται τραχύ και εύθραυστοι. ^[26]
- Για τη πλήρη μετατροπή του γκιψίτη σε αλουμίνα, απαιτείται η παραμονή του στη θερμοκρασία μετασχηματισμού για περίπου μία ώρα ^[26]

Οι αλογονομένες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται επίσης και mineralizers, χρησιμοποιούνται για την κατάλυση της μετατροπής της αλουμίνας και καθορίζουν τη μορφολογία των κρυσταλλιτών της άλφα αλουμίνας. Επίσης είναι δυνατό να σχηματίσουν πτητικές ενώσεις με το καυστικό νάτριο, αυξάνοντας το επίπεδο της καθαρότητας της αλουμίνας. Επιπλέον, η ποσότητα του καυστικού νατρίου, μειώνεται όταν αντιδράσει με το διοξείδιο του πυριτίου. Οι αντιδράσεις αυτές ανταγωνίζονται τις αντιδράσεις μεταξύ καυστικού νατρίου και αλουμίνας που σχηματίζουν βήτα αλουμίνα. ^[26]

Η πυρωμένη αλουμίνα παράγεται σε μορφή λευκών σωματιδίων. Αυτά τα σωματίδια αποτελούνται από συσσωματώματα κρυσταλλιτών άλφα αλουμίνας, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 0,5 – 10 μm. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός πύρωσης τόσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών. ^[26]



Εικόνα 2.4: Κύκλος Bayer ^[26]

2.6.2. Παραγωγή Αλουμινίου – Process Hall Heroult

Με τη μέθοδο Hall-Heroult παράγεται το μέταλλο αλουμίνιο, το οποίο, εξάγεται από τη καθαρή αλουμίνα, μέσω ηλεκτρολυτικής διάσπασης εντός τετηγμένου λουτρού κρυολίθου $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, σε αναλογία 10%. Η σύσταση του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξασφαλίζει χαμηλό σημείο τήξης και ειδικό βάρος μικρότερο του αλουμινίου. Συνήθως η σχέση NaF/AlF_3 κυμαίνεται μεταξύ 2,2 και 2,7. Ο κρυολίθος έχει σημείο τήξης $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$, η ηλεκτρόλυση διεξάγεται σε θερμοκρασία $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ (ευτηκτική θερμοκρασία με 18% Al_2O_3 $935\text{ }^\circ\text{C}$). ^[5,28]

Τα κελιά στα οποία λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση, φέρουν επένδυση για θερμική μόνωση, πάνω στην οποία τοποθετείται επένδυση από άνθρακα, που αποτελεί τη κάθοδο. Οι άνοδοι αποτελούνται από πρίσματα άνθρακα ή από αυτοσχηματιζόμενα ηλεκτρόδια Soderberg. Η τάση κελιού είναι 5 V, ενώ τα κελιά διατάσσονται σε σειρές των 150 κελιών. ^[5,28]

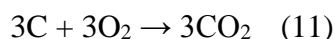
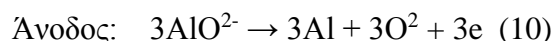
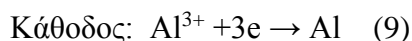
Η αλουμίνα σε μορφή σκόνης τροφοδοτείται κατά διαστήματα εντός του λουτρού για να αποφεύγεται το καλούμενο ανοδικό φαινόμενο, το οποίο συμβαίνει, όταν η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε Al_2O_3 γίνει μικρότερη του 2%, οπότε αυξάνει απότομα η τάση των 30 και πλέον

volts. Το φαινόμενο αποδίδεται σε μείωση της ικανότητας διαβροχής της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη, ίσως λόγω μείωσης της επιφανειακής τάσης, οπότε η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καλύπτεται από τα ελκυσόμενα αέρια. [28]

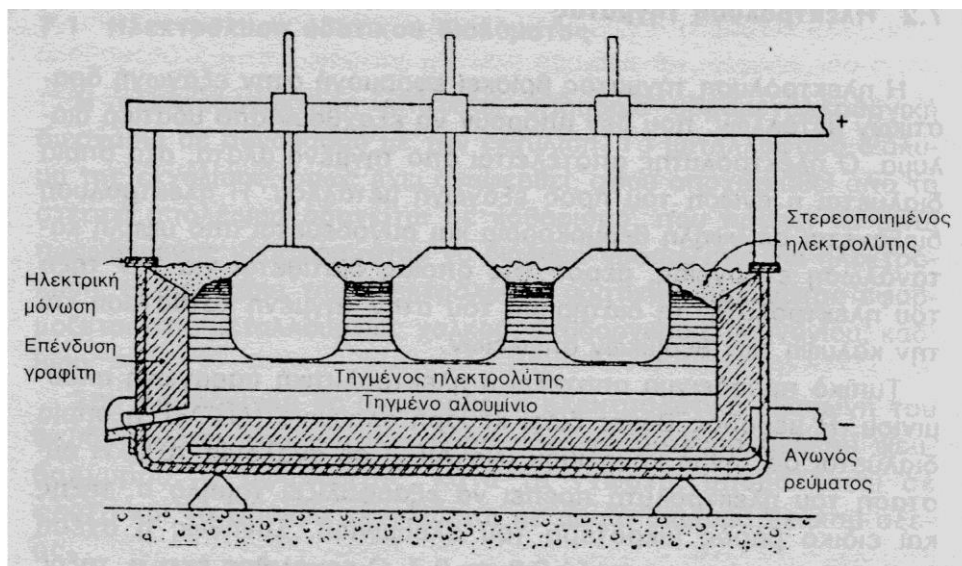
Με την ηλεκτρόλυση στη κάθοδο αποτίθεται το αλουμίνιο, ενώ στην άνοδο εκλύεται οξυγόνο, το οποίο οξειδώνει τον άνθρακα, δημιουργώντας CO και CO₂. Αν υπάρχουν Si και Fe συναποτίθενται στην κάθοδο, γι αυτό πρέπει η αλουμίνα να μην έχει τέτοιες προσμίξεις. Οι πραγματοποιούμενες κατά την ηλεκτρόλυση αντιδράσεις δεν έχουν πλήρως αποσαφηνιστεί. Συνήθως θεωρείται ότι η αλουμίνα διασπάται στα ακόλουθα ιόντα: [5,28]



Και πραγματοποιούνται οι ακόλουθες αντιδράσεις στην κάθοδο και την άνοδο:



Η μικρή απόδοση ρεύματος κυμαινόμενη μεταξύ 75 – 95% αποδίδεται στην ανοδική οξείδωση του αλουμινίου, που διαλύεται στον ηλεκτρολύτη. Γι αυτό απαιτείται τάση μεταξύ 4 – 5 Volts για να υπερνικηθεί η πόλωση, να εξασφαλιστεί υψηλότερη απόδοση και ικανοποιητική ταχύτητα. Βεβαίως αυτό συνεπάγεται μεγάλη κατανάλωσης ενέργειας, η οποία ανέρχεται περίπου σε 18 KWh ανά Kg παραγόμενου αλουμινίου. [28]



Εικόνα 2.5 : Ηλεκτρολυτικό κελί παραγωγής αλουμινίου από αλουμίνα ^[28]

2.7.3. Απόβλητα διεργασιών

Με τη μέθοδο Bayer σχηματίζεται ένα παραπροϊόν, το οποίο αποτελείται από τα αδιάλυτα μέρη του βωξίτη, όπως οξείδια του σιδήρου (10 – 30%), οξείδιο του τιτανίου (2 – 15%), οξείδιο του πυριτίου (5 – 20%), μη διαλυτοποιημένη αλουμίνα (0 – 20%), μαζί με ένα ευρύ φάσμα άλλων οξειδίων και στοιχείων ανάλογα με την αρχική σύσταση του βωξίτη. Η υψηλή συγκέντρωση των οξειδίων του σιδήρου στο παραπροϊόν προσδίδει σ' αυτό ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, και ως εκ τούτου καλείται ερυθρά ιλύς (red mud ή bauxite residue). ^[6]

Αρχικά, το υπολείμμα πλένεται, για να εξαγάγει όσο το δυνατόν περισσότερο πολύτιμο καυστικό νάτριο και τη διαλυμένη αλουμίνα. Το καυστικό νάτριο ανακυκλώνεται πίσω στη διαδικασία πέψης, που μειώνει τις δαπάνες παραγωγής και με τη σειρά που μειώνει την αλκαλικότητα του υπολείμματος. Το επίπεδο pH του υπολείμματος είναι γενικά μέχρι 13 ή πιο υψηλό σε ορισμένες περιπτώσεις, λόγω της παρουσίας αλκαλικών ενώσεων νατρίου, όπως το ανθρακικό άλας νατρίου και το υδροξείδιο νατρίου. ^[6]

Όπως τα περισσότερα μεταλλεύματα και χρώματα, ο βωξίτης μπορεί να περιέχει ποσότητες ιχθών μετάλλων όπως το αρσενικό, το βηρύλλιο, το κάδμιο, το χρώμιο, ο μόλυβδος, το μαγγάνιο, ο υδράργυρος, το νικέλιο, σπάνιες γαίες όπως σκάνδιο, ύτριο, λανθάνιο, σελήνιο

και άλλες, και τα φυσικά ραδιενεργά υλικά, όπως το θόριο και το ουράνιο. Τα περισσότερα από αυτά τα ιχνοστοιχεία παραμένουν με το υπόλειμμα μετά από την εξαγωγή της αλουμίνας. [6]

Κεφάλαιο 3. Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κύριο στερεό κατάλοιπο του βωξίτη (bauxite residue) που δημιουργείται κατά την παραγωγή αλουμίνας από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι ένα στερεό απόβλητο με παγκόσμια αποθέματα γύρω στα 2,7 billion tones. Η παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου από καθαρή αλουμίνα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή 1,5 – 4 tones ερυθράς ιλύος (για την παραγωγή ενός τόνου αλουμίνας παράγεται κατά μέσο όρο 0,7 – 2 tones ερυθράς ιλύος) και εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του βωξιτικού μεταλλεύματος και τις συνθήκες εκχύλισης της αλουμίνας. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή ερυθράς ιλύος είναι περίπου 120 milion tones και 2,7 billion tones αυτής έχουν ήδη αποθηκευτεί. ^[6,7]

Η διαχείριση της ερυθράς ιλύος συνεχίζει να είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι βιομηχανίες αλουμίνας και η τοπική αυτοδιοίκηση, εξαιτίας των μαζικών όγκων που δημιουργούνται και των επιβλαβών επιπτώσεων που προκύπτουν από την απόθεση της. Η απόθεση της ερυθράς ιλύος αποτελεί ένα περίπλοκο πρόβλημα λόγω της υψηλής αλκαλικότητας του (pH = 10 – 13) και των τεράστιων ποσοτήτων που παράγονται. Διαφορετικές μέθοδοι απόθεσης έχουν εφαρμοστεί σε όλο το κόσμο, συμπεριλαμβανομένης της υγειονομικής ταφής (landfill), απόθεση βαθέων υδάτων (deep sea dumping) και αποθήκευση σε δεξαμενές καθίζησης (storage in settling ponds). Οι κίνδυνοι μιας κακής κατασκευής φράγματος ερυθράς ιλύος, μπορεί να οδηγήσει σε ακόμη μεγαλύτερη οικονομική και κοινωνική ζημιά. Εκτός αυτού, οι έρευνες οδήγησαν σε φιλικές προς το περιβάλλον αλλά και οικονομικές μεθόδους αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος, όπως η χρήση της σε οικοδομικά υλικά (όπως τούβλα, μπετόν, τσιμέντα, υλικά για τους δρόμους), προσροφητικά υλικά, πτητικά, καταλύτες αλλά και ως μέσα για την εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων. Ωστόσο, η χρήση της ερυθράς ιλύος για αυτές τις εφαρμογές είναι μόνο 90 Mt/yr σε παγκόσμιο επίπεδο. ^[8]

Η ερυθρά ιλύς, μπορεί να θεωρηθεί ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη για την ανάκτηση πολύτιμων ουσιών, όπως σίδηρο, αλουμίνιο, πυρίτιο, τιτάνιο και σπανίων γαιών, όπως το σκάνδιο. Βέβαια, η ανάκτηση των μετάλλων από την ερυθρά ιλύ είναι μια δύσκολη διαδικασία διότι τα μέταλλα βρίσκονται σε περίπλοκες ορυκτολογικές φάσεις, όπως αιματίτης (hematite), βοημίτης (boehmite), σοδαλίτης (sodalite), αλουμινοπυρίτης (aluminosilicate), χαλαζίας (quartz), περοβσκίτης (perovskite), γκαιτίτης (goethite), κανκρινίτης (cancrinite). Οι σπάνιες γαίες

υπάρχουν στην ερυθρά ιλύ είτε σε ορυκτές φάσεις είτε ως ιόντα που απορροφώνται στην επιφάνεια των ορυκτών ή αντικαθιστούν παρόμοια ιόντα στο μητρικό πλέγμα του ορυκτού. [8,9]

3.1. Σύσταση Ερυθράς ιλύος

Η ερυθρά ιλύ αποτελείται κυρίως από οξειδία του σιδήρου, οξειδία του τιτανίου, οξειδία του πυριτίου και μη διαλυμένη αλουμίνα μαζί με ένα ευρύ φάσμα άλλων οξειδίων, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με τη χώρα προέλευσης του βωξίτη. Η υψηλή συγκέντρωση των οξειδίων του σιδήρου στο βωξίτη έχει σαν αποτέλεσμα το παραπροϊόν της μεθόδου Bayer να έχει ένα χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, γι αυτό και ονομάζεται ερυθρά ιλύς.^[6]

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η μέση χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος, στον Πίνακα 3.2, η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος σε διάφορες χώρες, και στον Πίνακα 3.3 η μέση ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος. ^[6]

Πίνακας 3.1: Μέση σύσταση της ερυθράς ιλύος ^[6]

| Οξείδια | Ποσοστό (%) |
|--------------------------------|-------------|
| Fe ₂ O ₃ | 20 – 45 |
| Al ₂ O ₃ | 10 – 22 |
| TiO ₂ | 4 – 20 |
| CaO | 0 – 14 |
| SiO ₂ | 5 – 30 |
| Na ₂ O | 2 – 8 |

Στην Ελλάδα, η αλουμίνα παράγεται από το εργοστάσιο “Αλουμίνιον της Ελλάδος”, μέλος του ομίλου Μυτιληναίου. Το “Αλουμίνιον της Ελλάδος” παράγει ετησίως 800 ktn αλουμίνα με τη μέθοδο Bayer και 170 ktn αλουμινίου με τη μέθοδο Hall-Heroult. Η ετήσια παραγωγή της ερυθράς ιλύος είναι περίπου 760 ktn.^[29]

Πίνακας 3.2: Χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος από διάφορους τόπους του πλανήτη. ^[30]

| Chemical composition (wt.%) | BR Para state | CN Pingguo | DE Baudart | UK | TR Seydisehir | GR Al of Greece | AU Eurallumina | IN Damangodi | JM Kirkvine | US Sherwon |
|--------------------------------|------------------|---------------|---------------|-------|------------------|----------------------------|-------------------|-----------------|----------------|---------------|
| Fe ₂ O ₃ | 45.6 | 26.9 | 44.80 | 36.31 | 39.84 | 42.5 | 35.20 | 54.80 | 49.40 | 50.54 |
| Al ₂ O ₃ | 15.1 | 26.8 | 16.20 | 23.43 | 20.24 | 15.6 | 20.00 | 14.80 | 13.20 | 11.13 |
| TiO ₂ | 4.29 | 7.30 | 12.33 | 5.97 | 4.15 | 5.90 | 9.20 | 3.70 | 7.30 | ○ |
| Na ₂ O | 7.50 | ○ | 4.00 | 12.36 | 9.43 | 2.40 | 7.50 | 4.80 | 4.00 | 9.00 |
| SiO ₂ | 15.6 | 13.10 | 5.40 | 18.25 | 15.27 | 9.20 | 11.60 | 6.40 | 3.00 | 2.56 |
| CaO | 1.16 | 23.50 | 5.22 | 4.38 | 1.80 | 19.70 | 6.70 | 2.50 | 9.40 | 7.73 |
| Others | 10.75 | 2.40 | 12.05 | 0 | 9.27 | 4.70 | 9.800 | 13.00 | 13.70 | 19.04 |

Πίνακας 3.3: Μέση ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος ^[6]

| Ορυκτολογικές φάσεις | Ποσοστό (%) |
|---|--------------------|
| Solidate ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) | 4 – 40 |
| Goethite (FeOOH) | 10 – 30 |
| Hematite (Fe_2O_3) | 10 – 30 |
| Magnetite (Fe_3O_4) | 0 – 8 |
| Silica (SiO_2) crystalline and amorphous | 3 – 20 |
| Calcium aluminate ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | 2 – 20 |
| Boehmite (AlOOH) | 0 – 20 |
| Titanium Dioxide (TiO_2) anatase and rutile | 2 – 15 |
| Muscovite ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | 0 – 15 |
| Calcite (CaCO_3) | 2 – 20 |
| Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | 0 – 5 |
| Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) | 0 – 5 |
| Perovskite (CaTiO_3) | 0 – 12 |
| Cancrinite ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 2\text{CaCO}_3$) | 0 – 50 |
| Diaspore (AlOOH) | 0 – 5 |

Επιπλέον, στην ερυθρά ιλύ περιέχονται και τα εξής ορυκτά: υδρογανάτης (hydrogarnet), σανταλίτης (chantalite), υδροξυκανκρινίτης (hydroxycancrinite), sodium titanate. ^[6]

Τα ιχνοστοιχεία που απαντώνται στο βωξίτη είναι αρσενικό, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, γάλλιο, μόλυβδος, μαγγάνιο, υδράργυρος, νικέλιο, κάδμιο, θόριο, ουράνιο, βανάδιο, ψευδάργυρος καθώς και ένα ευρύ φάσμα σπανίων γαιών. Μερικά από αυτά τα στοιχεία παραμένουν αδιάλυτα κατά την μέθοδο Bayer, οπότε αποτελούν συστατικά της ερυθράς ιλύος, ενώ όσα διαλύονται είτε συσσωρεύονται στο υγρό το οποίο ανακυκλώνεται είτε καταβυθίζονται μαζί με το οξειδίο του αργιλίου. Ανάλογα με την θερμοκρασία που εφαρμόζεται κατά το στάδιο της εκχύλισης της μεθόδου Bayer, παρατηρούνται αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων ορισμένων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ.^[6]

Μη μεταλλικά στοιχεία τα οποία περιέχονται στην ερυθρά ιλύ είναι το θείο και ο φώσφορος^[6]

Ο βωξίτης περιέχει μια ευρεία ποικιλία οργανικών ενώσεων, οι οποίες καταλήγουν ως συστατικό της ερυθράς ιλύος. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από οργανική και φυτική ύλη που περιέχεται στο βωξίτη, και περιλαμβάνει υδατάνθρακες, αλκοόλες, φαινόλες, άλατα νατρίου και πολυβασικών υδροξυοξέων, όπως humic, fulvic, succinic, acetic ή οξαλικά οξέα. Επιπρόσθετα, μικρές ποσότητες ορισμένων ενώσεων του νατρίου που σχηματίζονται από το υδροξείδιο του νατρίου κατά τη διάρκεια την εκχύλισης, παραμένουν ως κατάλοιπο ανάλογα με τα συστήματα αφυδάτωσης και εκχύλισης που χρησιμοποιούνται. ^[6]

Ο βωξίτης που χρησιμοποιείται έχει σημαντικό αντίκτυπο στα χαρακτηριστικά, στη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και τη συμπεριφορά της ερυθράς ιλύος. Το χοντρόκοκκο κλάσμα (διάμετρος κόκκου μεγαλύτερη από 100 μm), έχει υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία και μπορεί να διαχωριστεί από τη λεπτόκοκκη ιλυώδη λάσπη (τυπικά το 80% έχει διάμετρο μικρότερη από 10 μm). Το χονδρόκοκκο κλάσμα καλείται red oxide sand ή sand residue και το λεπτόκοκκο red mud. Η διαχείριση αυτών των δύο ειδών καταλοίπων είναι διαφορετική στο εργοστάσιο. Η χονδροειδής άμμος χρησιμοποιείται συχνά στην οδοποιία σε περιοχές απόθεσης ώστε να παρέχει ένα στρώμα αποστράγγισης κάτω από τη λάσπη, ή ως υλικό κάλυψης αυτών των περιοχών. Γενικά πλένεται πιο εύκολα, έχει καλύτερη αποστράγγιση και μικρότερη ποσότητα καυστικού νατρίου. Στη περίπτωση που δε διαλυθεί, τότε εμφανίζει καλύτερη αποστράγγιση. Οι βωξίτες σε περιοχές της δυτικής Αυστραλίας, παρουσιάζουν υψηλή ποσότητα

χονδρόκοκκης άμμου και ορισμένες φορές αντιστοιχεί στο 50% της περιεκτικότητας του βωξίτη.^[6]

Η ερυθρά ιλύς εμφανίζει υψηλή αλκαλικότητα με το pH να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 10 – 13.^[6]

3.2. Ραδιενέργεια βωξιτών και ερυθράς ιλύος

Οι βωξίτες περιέχουν πολύ χαμηλά επίπεδα φυσικών ραδιενεργών υλικών (NORM) εξαιτίας της παρουσίας του ουρανίου (^{238}U) και του θορίου (^{232}Th). Τα επίπεδα ραδιενέργειας του ^{238}U και του ^{232}Th στο βωξίτη είναι κανονικά (mg/kg) και μπορεί να προκαλέσουν εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα ραδιενέργειας ή μικρότερα από αυτά που βρέθηκαν σε βράχους γρανίτη σε διάφορες περιοχές του πλανήτη.^[6]

Κατά τη μέθοδο Bayer, το μεγαλύτερο μέρος του ουρανίου και του θορίου παραμένει στο αδιάλυτο υπόλειμμα. Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση της ραδιενέργειας θα είναι αναλογικά υψηλότερη στην ερυθρά ιλύ από το αρχικό μέταλλευμα. Για το λόγο αυτό, η ερυθρά ιλύς αναφέρεται ορισμένες φορές και ως τεχνολογικά ενισχυμένο φυσικό υλικό (TENORM). Η συγκέντρωση της ραδιενέργειας στο βωξίτη, που οφείλεται στο ^{238}U , κυμαίνεται από 0,03 – 0,6 Bq/g και αντίστοιχα στο ^{232}Th , κυμαίνεται από 0,03 – 0,76 Bq/g. Στην ερυθρά ιλύ η συγκέντρωση ραδιενέργειας εξαιτίας του ^{238}U κυμαίνεται μεταξύ 0,08 – 0,66 Bq/g και εξαιτίας του ^{232}Th μεταξύ 0,07 – 1,8 Bq/g. Οι συγκεντρώσεις αυτές συγκρίνονται με αυτές του εδάφους 0,033 Bq/g για το ^{238}U και 0,045 Bq/g για το ^{232}Th .^[6,31,32]

Στο Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές ραδιενέργειας της ερυθράς ιλύος από όλο το πλανήτη. Στο Πίνακα 3.5, παρουσιάζονται οι τιμές ραδιενέργειας της ερυθράς ιλύος ορισμένων χωρών, όπου και παρατηρείται διαφορετική διακύμανση τιμών.

Πίνακας 3.4: Συγκεντρώσεις της ραδιενέργειας στο βωξίτη και στην ερυθρά ιλύ από όλο το πλανήτη ^[6]

| Υλικό | Συγκέντρωση ραδιενέργειας | |
|-------------|---------------------------|--------------------------|
| | ²³⁸ U (Bq/g) | ²³² Th (Bq/g) |
| Βωξίτης | 0,03 – 0,6 | 0,03 – 0,76 |
| Ερυθρά ιλύς | 0,08 – 0,66 | 0,07 – 1,8 |
| Έδαφος | 0,033 | 0,045 |

Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις της ραδιενέργειας στην ερυθρά ιλύ ορισμένων χωρών

| Χώρα | Ερυθρά ιλύς | |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | ²³⁸ U (Bq/g) | ²³² Th (Bq/g) |
| Βόρεια Βραζιλία ^[32] | 0,1±0,01 | 0,350±0,019 |
| Τουρκία, Seydişehir ^[33] | 0,218 ± 0,009 | 0,539 ± 0,018 |
| Ελλάδα (Al of Greece) ^[34] | 0,149 ± 0,032 | 0,472 ± 0,023 |
| Ουγγαρία ^[35] | 0,550 | 0,640 |

3.3. Τοξικότητα της ερυθράς ιλύος

Εξαιτίας της αλκαλικότητας και των χημικών και ορυκτολογικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει η ερυθρά ιλύς, ταξινομείται ως τοξικό βιομηχανικό απόβλητο, και πρέπει να επεξεργάζεται πριν αποθεθεί στο περιβάλλον ή χρησιμοποιηθεί σε κάποια εφαρμογή. ^[36]

Οι επιπτώσεις στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία είναι: ^[36]

- Ο συμβατικός τρόπος απόθεσης στο περιβάλλον καταλαμβάνει μεγάλες εκτάσεις γης (ορισμένες φορές καλλιεργήσιμες εκτάσεις)

- Το διασταλάζον υγρό (απόπλυμα, leachate) το οποίο παράγεται κατά την αποθήκευση υπάρχει κίνδυνος να περάσει στα υπόγεια ύδατα
- Παρουσιάζει αρνητικές επιπτώσεις στις φυσικές ιδιότητες του εδάφους και τοξικολογικές επιπτώσεις στα φυτά
- Κατά τη διάρκεια ξερών περιόδων η σκόνη μεταφέρεται μέσω του αέρα
- Τα λεπτά σωματίδια προσλαμβάνονται από τα ζώα και τον άνθρωπο
- Παρουσιάζονται δυσμενείς επιπτώσεις για το τουρισμό της περιοχής απόθεσης της ερυθράς ιλύος

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στην ερυθρά ιλύ είναι αυξημένη, και μάλιστα 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή του εδάφους. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων κυμαίνεται μεταξύ 0,01 – 1% του συνολικού βάρους της ερυθράς ιλύος (η συγκέντρωση του σιδήρου μπορεί να είναι και πάνω από 10%). Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων Cd, Cu, Ni, Zn, στην ερυθρά ιλύ είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από αυτή που έχει οριστεί από το Sediment Quality Guidelines Developed για το National Status and Trends Program και θεσπίστηκε από τον National Oceanographic and Atmospheric Administration (NOAA).^[37]

Η έκπλυση βαρέων μετάλλων από την ερυθρά ιλύ είναι χαμηλή σε υψηλό pH. Ωστόσο, είναι δυνατόν να αυξηθεί όταν αλλάξει το γύρω περιβάλλον ή η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, με αποτέλεσμα να υπάρξουν επιβλαβείς επιπτώσεις στα φυτά, στα ζώα, και στον άνθρωπο. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων στην ερυθρά ιλύ να μειωθεί πριν την αποθήκευση της ή την χρήση της σε εφαρμογές.^[37] Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται το pH και τα βαρέα μέταλλα της ερυθράς ιλύος ορισμένων χωρών.

Πίνακας 3.6: Χαρακτηριστικά (pH, βαρέα μέταλλα) της ερυθρά ιλύος ορισμένων χωρών ^[36]

| Red mud source | pH | Toxic metals |
|------------------------------------|-----------|--|
| Australia (Pinjarra) | 11,63 | Cd, Cu, Pb, Hg, Ni |
| China (Zhengzhou) | 11,58 | Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Ce, Pb, Th |
| Spain (Alcoa – San Ciprian) | 12,58 | Dy, Er, Eu, F, Gd, Pr, Tb |
| German | 12,08 | V |
| Italy (Eurallumina) | 11,5 | Pb, Cd, Zn, Cu, V, Cr, As, Zr, Ba, Hg |
| Canada (Reynold) | 11,04 | Cu, Pb, As, Zn |
| Hungary | 10,5 | Cd, Cr, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn |
| Suriname | 10,6 | Cd, Cu, Pb, Hg, Ni |

Κεφάλαιο 4. Σπάνιες γαίες

Οι σπάνιες γαίες είναι μια ομάδα 17 μετάλλων μετάπτωσης και αποτελείται από τις 15 λανθανίδες (λανθάνιο, δημήτιο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο, προμήθιο, σαμάριο, ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, θούλιο, υττέρβιο, και λουτέτσιο), το ύτριο και το σκάνδιο. Παρά το όνομα τους, τα στοιχεία αυτά είναι αρκετά άφθονα στο φλοιό της γης. Ωστόσο δεν εμφανίζονται σε καθαρή μορφή στη φύση, αλλά απαντώνται μαζί σε διάφορα ορυκτά. Παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες και γι' αυτό είναι εξαιρετικά δύσκολη η απομόνωση τους. Τα ιόντα των σπάνιων γαιών συνήθως είναι τρισθενή κατιόντα. ^[38]

Τα μέταλλα των σπάνιων γαιών ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες, τις ελαφρές σπάνιες γαίες (light-group rare earth elements or LREE) και τις βαριές σπάνιες γαίες (heavy-group rare earth elements or HREE). Η ομάδα των ελαφρών σπάνιων γαιών αποτελείται από το λανθάνιο έως το γαδολίνιο. Η ομάδα των βαρέων σπάνιων γαιών αποτελείται από το τέρβιο έως το λουτέτσιο, και συμπεριλαμβάνεται και το ύτριο. Ζεύγη ηλεκτρονίων στην ηλεκτρονιακή δομή εμφανίζει μόνο η ομάδα των βαρέων σπάνιων γαιών. Το ύτριο ανήκει στην HREE ομάδα διότι έχει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τα άλλα βαρέα μέταλλα της ομάδας και συγκρίσιμη ιοντική ακτίνα. Το σκάνδιο σχηματίζει τρισθενές κατιόν, όπως και τα άλλα στοιχεία των σπάνιων γαιών, αλλά η κατανομή των ηλεκτρονίων δεν είναι αντίστοιχη με αυτή της ομάδας LREE, και οι ιδιότητες του δεν είναι παρόμοιες. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε πολλά υλικά όπως: υπεραγωγούς, εξαιρετικά ισχυρούς μαγνήτες, φωσφορίζουσες και χρωστικές ουσίες, καταλύτες, λέιζερ και maser (microwave amplification by stimulated emission of radiation), στο χάλυβα και σε άλλα κράματα. ^[38]

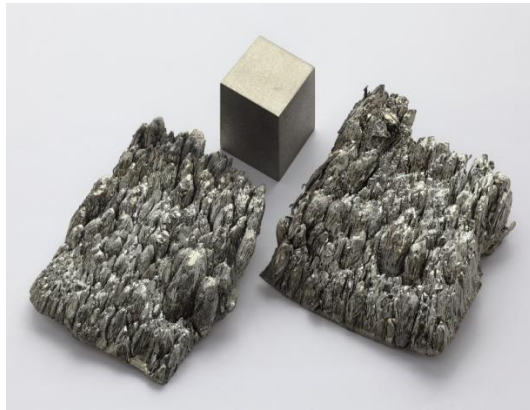
| Rare Earth Elements | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|----|--|----|----|----|----|----|----|--------------------------|----|----|-----|----|-----|----|-----|-----|---|---|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He | | | | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | |
| Cs | Ba | * | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | |
| Fr | Ra | ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Fl | Uup | Lv | Uus | Uuo | | | | |
| | | * La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | ** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | Light Rare Earth Element | | | | | | | Heavy Rare Earth Element | | | | | | | | | | | | |

Εικόνα 4.1: Οι σπάνιες γαίες στον περιοδικό πίνακα ^[38]

Οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε carbonatites (σχεδόν αποκλειστικά οι LREE), pegmatites, υδροθερμικές φλέβες (hydrothermal veins, εμπλουτισμένες σε HREE), αποθέματα αποσάθρωσης/λατερίτες (weathered deposits/ laterites), placers (ως επί το πλείστον θαλάσσια άμμος). ^[39]

Τα μεγαλύτερα αποθέματα σε σπάνιες γαίες στο κόσμο βρίσκονται στο Bayan Obo στη κεντρική Μογγολία, όπου συναντάμε τρεις διαφορετικούς τύπους μεταλλευμάτων: σιδηρομετάλλευμα σπανίων γαιών (Iron-REE ore), μετάλλευμα σπανίων γαιών σε δολομίτη και μετάλλευμα σπανίων γαιών σε πυριτικά πετρώματα. Τα ορυκτά τα οποία εξορίσσονται είναι: βαστνεζίτης (bastnaesite) και μοναζίτης (monazite).^[39]

Στα όρη Mountain Pass (ΗΠΑ) and Mount Weld (Αυστραλία), οι σπάνιες γαίες απαντώνται σε αλκαλικά πυριτογενή σύμπλοκα και carbonatites. Τα κύρια ορυκτά σε αυτές τις αποθέσεις είναι βαστνεζίτης (bastnaesite), αλλανίτης (allanite), μοναζίτης (monazite), απατίτης (apatite) και πυρόχλωρο (pyrochlore). ^[39]



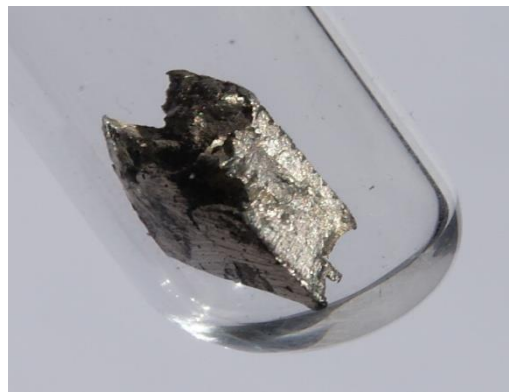
α)



β)



γ)



δ)



ε)



στ)

Εικόνα 4.2: α) Κύβος καθαρού σκανδίου και δενδριτικοί κρύσταλλοι^[38], β) Κύβος καθαρού υτρίου και δενδριτικοί κρύσταλλοι^[38], γ) καθαρό λανθάνιο ^[38], δ) καθαρό δημήτριο ^[38], ε) καθαρό νεοδύμιο ^[38], στ) κύβος καθαρού λουτετίου και δενδριτικοί κρύσταλλοι ^[38]

Οικονομικής σημασίας είναι επίσης οι λατερίτες σπανίων γαιών. Ορυκτά που απαντώνται σε αυτούς είναι ο απατίτης (apatite), πυρόχλωρο (pyrochlore) και μοναζίτης (monazite), καθώς και μεταλλεύματα της ομάδας crandallite, τα οποία διαμορφώνονται κατά την λατεριτική αποσάθρωση. Αυτά τα αποθέματα τα συναντάμε στη Κίνα (Xunwu and Longnan in the Jiangxi Province) και είναι πλούσια σε HREE. ^[39] Στον Πίνακα 4.1, αναγράφονται τα παγκόσμια αποθέματα των σπανίων γαιών.

Πίνακας 4.1: Τα παγκόσμια αποθέματα των σπανίων γαιών και η ετήσια εξόρυξη αυτών ανά χώρα για τα έτη 2014 και 2015. ^[40]

| Χώρα | Ετήσια παραγωγή | | Αποθέματα |
|----------------------------------|-----------------|---------|-------------|
| | 2014 | 2015 | |
| United States | 5,400 | 4,100 | 1,800,000 |
| Australia | 8,000 | 10,000 | 3,200,000 |
| Brazil | — | — | 22,000,000 |
| China | 105,000 | 105,000 | 55,000,000 |
| India | NA | NA | 3,100,000 |
| Malaysia | 40 | 200 | 30,000 |
| Russia | 2,500 | 2,500 | * |
| Thailand | 2,100 | 2,000 | NA |
| Other countries | NA | NA | 41,000,000 |
| World total (rounded) | 123,000 | 124,000 | 130,000,000 |

NA: Not available

- : Μηδέν

* : Συμπεριλαμβάνεται με τα αποθέματα “Other countries”

Για περισσότερες από δυο δεκαετίες τουλάχιστον το 95% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών έχουν παραχθεί από την Κίνα. Ο περιορισμός των σπανίων γαιών από την Κίνα είχε σαν αποτέλεσμα το 2011 την μεγάλη αύξηση των τιμών τους. Η κατάσταση αυτή, έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών πηγών σπανίων γαιών από τις υπόλοιπες χώρες. Μια εναλλακτική πηγή σπάνιων γαιών αποτελούν τα βιομηχανικά απόβλητα, όπως η ερυθρά ιλύς και φωσφογόψος (Phosphogypsum), απ' όπου είναι εφικτή η ανάκτηση τους με διάφορες μεθόδους. ^[11]

Η ερυθρά ιλύς θεωρείται ως πολυμεταλλική πρώτη ύλη με σύνθετο περιεχόμενο οξειδίων και υδροξειδίων του αλουμινίου, σιδήρου, τιτανίου, πυριτίου και άλλων πολύτιμων συστατικών όπως το σκάνδιο, το ουράνιο και το θόριο. ^[41,42] Επομένως, η ερυθρά ιλύς μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τεχνητό μετάλλευμα (artificial ore). Εξαιτίας της συνύπαρξης του αλουμινίου με άλλα πολύτιμα στοιχεία, η ερυθρά ιλύς καθίσταται ιδιαίτερα πολύτιμη για την ανάπτυξη τεχνολογιών εξαγωγής και ανάκτησης στοιχείων, όπως οι σπάνιες γαίες, οι οποίες διαπραγματεύονται πολύ υψηλές τιμές στη διεθνή αγορά. ^[42]

Όλες οι σπάνιες γαίες που υπάρχουν στο βωξίτη, καταλήγουν στο κατάλοιπο βωξίτη (ερυθρά ιλύς) κατά την μέθοδο Bayer, διότι τα στοιχεία που συνδέονται με το σίδηρο και το τιτάνιο παραμένουν αμετάβλητα. ^[11] Στο βωξίτη, οι σπάνιες γαίες βρίσκονται είτε σε ορυκτή φάση, είτε ως ιόντα. Τα ιόντα είναι είτε απορροφημένα στην επιφάνεια των ορυκτών είτε έχουν αντικαταστήσει παρόμοια ιόντα στο πλέγμα μερικών μητρικών ορυκτών. ^[9] Συγκεκριμένα η περιεκτικότητα των σπάνιων γαιών στη ερυθρά ιλύς είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή στο βωξίτη, όπως παρουσιάζεται στο Πίνακα 4.2. Η μέση συγκέντρωση των σπανίων γαιών του βωξίτη από τη περιοχή Παρνασσού-Γκιώνας στην Ελλάδα, είναι 506 ppm, ενώ η μέση συγκέντρωση της προκύπτουσας ερυθράς ιλύος είναι 1040 ppm. ^[10] Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι ο ελληνικός βωξίτης συχνά αναμιγνύεται με τροπικούς βωξίτες κατά τη διεργασία Bayer. ^[11]

Πίνακας 4.2: Μέση σύσταση των σπάνιων γαιών του ελληνικού βωξίτη και της προκύπτουσας ερυθράς ιλύος, και ο παράγοντας εμπλουτισμού της ερυθράς ιλύος. Οι τιμές εκφράζονται σε ppm (g/tonne).

n.d. = not determined. ^[10]

| Element | Bauxite | Bauxite residue | Enrichment factor |
|---------|---------|-----------------|-------------------|
| La | 87.2 | 149.0 | 1.78 |
| Ce | 224.3 | 418.0 | 1.87 |
| Pr | 13.9 | 25.8 | 2.13 |
| Nd | 62.4 | 115.0 | 1.99 |
| Sm | 13.2 | 28.9 | 2.30 |
| Eu | 2.5 | 5.0 | 1.89 |
| Gd | 12.8 | 23.3 | 1.86 |
| Tb | n.d. | n.d. | n.d. |
| Dy | 7.0 | 12.8 | 2.15 |
| Ho | 2.0 | 4.3 | 2.15 |
| Er | 8.1 | 17.2 | 2.15 |
| Tm | n.d. | n.d. | n.d. |
| Yb | 8.0 | 15.6 | 1.99 |
| Lu | 1.4 | 2.4 | 1.76 |
| Y | 55.9 | 93.9 | 1.68 |
| Sc | 59.0 | 127.9 | 2.17 |

Η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών της ερυθράς ιλύος της Τζαμάικας κυμαίνεται μεταξύ 1,500 έως 2,500 ppm.^[11] Η ερυθρά ιλύς είναι πλούσια σε σκάνδιο. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα του σκανδίου στην ερυθρά ιλύ της Ελλάδας είναι περίπου 130 ppm ^[10], της Τζαμάικας έως 390 ppm, του Suriname (Moengo) έως 1700 ppm, και της Ρωσίας αναφέρεται ότι

περιέχει 135 ppm Sc_2O_3 . Οι συγκεντρώσεις αυτές του σκανδίου είναι πολύ υψηλότερες από το μέσο όρο της αφθονίας του σκανδίου στο φλοιό της Γης (22 ppm). Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν ορυκτά με υψηλή περιεκτικότητα σε σκάνδιο, όπως thortveitite και kolbeckite, βρίσκονται σε πολύ μικρά αποθέματα. ^[11]

Η ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ θα μπορούσε να είναι υψηλού οικονομικού ενδιαφέροντος, εξαιτίας της έλλειψης κοιτασμάτων πλούσια σε σκάνδιο και της συνεχής ζήτησης του σε διάφορες εφαρμογές (όπως σε κράματα αλουμινίου). Το σκάνδιο αντιπροσωπεύει πάνω από το 95% της οικονομικής αξίας των σπάνιων γαιών της ερυθράς ιλύος. Κάθε εργοστάσιο παραγωγής αλουμίνιας με χωρητικότητα πάνω από ένα εκατομμύριο τόνου Al_2O_3 έχει τη δυνατότητα να παράγει 150 τόνους σκανδίου ή και περισσότερους. ^[11]

Το σκάνδιο είναι το ακριβότερο μέταλλο από τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Η τιμή του καθαρού σκανδίου (99.9%) είναι 15,000 US\$/Kg και του οξειδίου του σκανδίου (99.95%) είναι 4,200 US\$/Kg. ^[12]

Κεφάλαιο 5. Μέθοδοι Έκπλυσης (Leaching) της ερυθράς ιλύος

5.1 Περί έκπλυσης

Η έκπλυση (leaching) αναφέρεται συνήθως στην εκχύλιση ενός διαλυτού συστατικού από ένα στερεό με τη χρήση ενός διαλύτη (Σ/Υ εκχύλιση)^[57], και αφορά την εκλεκτική διαλυτοποίηση στερεού από το υγρό.^[58] Με την εκχύλιση προσπαθούμε να διαλυτοποιήσουμε κατά το δυνατόν τη μεγαλύτερη δυνατή ποσότητα της μεταλλικής αξίας ή της ένωσης της στο μικρότερο χρονικό διάστημα και με τις ηπιότερες συνθήκες. Επομένως χρειάζεται να γίνει η επιλογή των συνθηκών εκείνων που θα οδηγήσουν στο βέλτιστο αποτέλεσμα.^[28]

Η εκλεκτική, έναντι των λοιπών, διάλυση μιας ή περισσοτέρων ορυκτολογικών φάσεων σ' ένα μέταλλευμα βασίζεται σε διαφορές: α) των θερμοδυναμικών ισορροπιών και β) της κινητικής των αντιδράσεων. Δυστυχώς, καμία διεργασία εκχύλισης δεν είναι απολύτως εκλεκτική. Γι' αυτό, το μεταλλοφόρο διάλυμα, που προκύπτει μετά το πέρας της εκχύλισης, περιέχει, εκτός από το χρήσιμο μέταλλο, και άλλα μέταλλα, ανεπιθύμητα, τα οποία απομακρύνονται στη συνέχεια.^[58]

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης, δηλαδή τον λόγο της ποσότητας της μεταλλικής αξίας που διαλυτοποιείται και περνά στην υγρή φάση, προς την ποσότητα της μεταλλικής αξίας που υπάρχει στην εκχυλιζόμενη πρώτη ύλη, και οι οποίοι πρέπει να βελτιστοποιηθούν είναι:^[28]

- Το μέγεθος του κόκκου και το πορώδες: Το μέγεθος του κόκκου ορίζει το μέγεθος της διεπιφάνειας που επηρεάζει την κινητική των ετερογενών αντιδράσεων, αφού μέσω της διεπιφάνειας πραγματοποιείται η μεταφορά μάζας και η πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης. Το πορώδες επιτρέπει τη διείσδυση της υγρής φάσης επιταχύνοντας τη διάλυση.^[28]
- Η φύση και η ισχύς του διαλύτη: από μια λίστα διαλυτών πρέπει να επιλεγεί ο πλέον κατάλληλος. Η εκλογή του διαλύτη γίνεται με βάση την εκλεκτικότητα που παρουσιάζει, την τιμή κόστους του, την ανακτησιμότητα του και τέλος τη φύση των συνδρόμων του υλικού που εκχύλιζεται. Η ισχύς του διαλύτη εκφράζεται με τη μοριακότητα του διαλύματος (M), την κανονικότητα (N), ή την περιεκτικότητα (π.χ. g/L). Η ισχύς που

επιλέγεται έχει σαν αποτέλεσμα την γρήγορη εκχύλιση, και την αποφυγή κατά το δυνατόν συνδυάλυση της μάζας και πιθανές καταβυθίσεις.^[28]

- Χρόνος επαφής: Ο απαιτούμενος χρόνος επαφής υγρού-στερεού ορίζεται σε συνδυασμό με το μέγεθος του κόκκου και τη θερμοκρασία. Παρατεταμένος χρόνος οδηγεί σε συνδυαλύσεις με ανεπιθύμητα αποτελέσματα. ^[28]
- Θερμοκρασία: η θερμοκρασία επιλέγεται, ώστε η κινητική της εκχύλισης να είναι ικανοποιητική, να αποφεύγεται συνδυάλυση των προσμίξεων και να γίνεται η μικρότερη δυνατή κατανάλωση ενέργειας. ^[28]
- Ανάδευση: Με την ανάδευση εξασφαλίζεται καλύτερη επαφή στερεού-υγρού. Η ταχύτητα ανάδευσης επηρεάζει ιδιαίτερα την εκχύλιση, που ελέγχεται κινητικά από τη διάχυση. Η ταχύτητα ανάδευσης πρέπει να είναι τέτοια ώστε να αποφεύγεται η καταβύθιση του στερεού στον πυθμένα του δοχείου ανάδευση, χωρίς όμως να δημιουργούνται εκτοξεύσεις του πολφού από υπερβολική ταχύτητα.^[28]
- Πυκνότητα πολφού: Η εκχύλιση πραγματοποιείται φέρνοντας σε επαφή μια ποσότητα στερεού με ποσότητα υγρού. Η πυκνότητα του πολφού πρέπει να είναι πολύ μικρή για να μην επηρεάζει την ταχύτητα της εκχύλισης. Έτσι όταν η ποσότητα του εκχυλιζόμενου στερεού είναι μεγάλη (25 – 40%), η συγκέντρωση του διαλύτη μεταβάλλεται με την πρόοδο της εκχύλισης, επομένως η εκχύλιση δεν πραγματοποιείται με πρακτικά σταθερή συγκέντρωση διαλύτη. ^[28]
- Πίεση: Βελτίωση του αποτελέσματος της εκχύλισης επιτυγχάνεται πολλές φορές, όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται σε αυξημένη πίεση. Η εκχύλιση υπό πίεση συνεπάγεται επί πλέον κόστος και εξετάζεται η εφαρμογή της κατά περίπτωση. ^[28]
- Στερεό προϊόν: Σε ορισμένες περιπτώσεις η πρόοδος της εκχύλισης ελέγχεται από την παρουσία αδιάλυτου στερεού προϊόντος, που περιβάλλει τον κόκκο και εμποδίζει τη διάχυση του διαλύτη. Η πρόοδος της εκχύλισης εξαρτάται από τη φύση του στερεού. Αν το στερεό της εκχύλισης δημιουργεί συνεκτικό στρώμα η εκχύλιση αναστέλλεται ενώ αν είναι πορώδες δεν εμποδίζει την πρόοδο της εκχύλισης. ^[28]
- Βακτηρίδια: Η επίδραση ορισμένων μικροοργανισμών μελετήθηκε και εφαρμόστηκε στην εκχύλιση με ευνοϊκά αποτελέσματα. Οι μικροοργανισμοί αυτοί επιταχύνουν ορισμένες αντιδράσεις εκχύλισης με τα ένζυμα τους. ^[28]

5.2. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ

Η ερυθρά ιλύς θεωρείται ως πολυμεταλλική πρώτη ύλη με σύνθετο περιεχόμενο οξειδίων και υδροξειδίων του αλουμινίου, σιδήρου, τιτανίου, πυριτίου και άλλων πολύτιμων συστατικών όπως το σκάνδιο, το ουράνιο και το θόριο. ^[41,42] Επομένως, η ερυθρά ιλύς μπορεί να θεωρηθεί ως ένα τεχνητό μέταλλευμα (artificial ore). Εξαιτίας της συνύπαρξης του αλουμινίου με άλλα πολύτιμα στοιχεία, η ερυθρά ιλύς καθίσταται ιδιαίτερα πολύτιμη για την ανάπτυξη τεχνολογιών εξαγωγής και ανάκτησης στοιχείων, όπως οι σπάνιες γαίες, οι οποίες παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές στη διεθνή αγορά. ^[42]

Υπάρχουν μερικές μελέτες σχετικά με την εξαγωγή των σπάνιων γαιών, και ειδικότερα του σκανδίου, από την ερυθρά ιλύ. Οι κύριες προσεγγίσεις είναι είτε καθαρά υδρομεταλλουργικές διεργασίες είτε συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών. ^[11.43] Ο σκοπός της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας είναι η επιλεκτική εκχύλιση των μετάλλων από την ερυθρά ιλύ. Σημαντική ανακάλυψη αποτελεί το γεγονός ότι οι σπάνιες γαίες της ερυθράς ιλύος εύκολα εκχυλίζονται σε αραιωμένα ανόργανα οξέα, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα περισσότερα στοιχεία, όπως ο σίδηρος, δεν μπορούν να ανακτηθούν (leached) στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. ^[11.44]

5.2.1. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση HNO₃

Μια από τις σημαντικότερες μεθόδους εκχύλισης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, αποτελεί αυτή με τη χρήση νιτρικού οξέος. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα της κυρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου. Η ανάκτηση του σκανδίου επιτεύχθηκε με χρήση νιτρικού οξέος 0,5N HNO₃, σε μεγάλη αραιώση πολφού, λόγος στερεού-υγρού 1:50, σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος (T = 25 °C, P = 1 atm), και ελάχιστο χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας μόλις 5 min. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες. Υπό αυτές τις συνθήκες, επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου (80%) αλλά και του υτρίου (96%), ενώ για τις λανθανίδες το ποσοστό ανάκτησης είναι μικρότερο (30 – 50%). Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου είναι αρκετά χαμηλό, μόλις 3%. ^[45,46]

Η μέθοδος αυτή βελτιώθηκε από την ίδια εργαστηριακή ομάδα. Στόχος της βελτίωσης της μεθόδου ήταν η μεγιστοποίηση των ποσοστών ανάκτησης των σπάνιων γαιών, και κυρίως του σκανδίου, με ταυτόχρονη μείωση του ποσοστού ανάκτησης των κύριων στοιχείων της ερυθράς ιλύος. ^[13]

Η μέθοδος εφαρμόστηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος ($T_a = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$). Από τη μελέτη, διαπιστώθηκε ότι η διαδικασία leaching ολοκληρώνεται σε 10 min, και απαιτείται έντονη ανάδευση για το χρόνο ολοκλήρωσης της διαδικασίας. Επίσης, βρέθηκε ότι η χρήση νιτρικού οξέος κανονικότητας 0,5N, έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης του σκανδίου. Ωστόσο, εξαιτίας της έντονης αλκαλικότητας του πολφού της ερυθρά ιλύος ($\text{pH} = 12$), χρησιμοποιήθηκε 0,6N HNO_3 , ώστε να ρυθμίζεται κατάλληλα το pH του υγρού παραλαβής. ^[13]

Σημειώνεται ότι μετά το πέρας της κάθε διεργασίας, ακολουθήθηκε φυγοκέντρηση και διήθηση του διαλύματος ώστε να γίνει χημική ανάλυση του υπερκείμενου υγρού.

Ως επόμενο στάδιο, έγινε μεταφορά της μεθόδου από εργαστηριακή σε πιλοτική κλίμακα από την ίδια ερευνητική ομάδα. Η καινοτομία της μεθόδου ήταν η εφαρμογή δύο σταδίων ανάκτησης σπάνιων γαιών από την ερυθρά ιλύ με αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλών ποσοστών ανάκτησης του σκανδίου (75%). ^[13-15]

5.2. 2. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση HCl

Καθότι το υδροχλωρικό οξύ χρησιμοποιείται βιομηχανικά για την ανάκτηση των σπάνιων γαιών από το ορυκτό βασνεζίτη σε συγκέντρωση 0,5M HCl, μελετήθηκε και η επίδραση του υδροχλωρικού οξέος ως μέσο εκχύλισης των σπάνιων γαιών από την ερυθρά ιλύ. ^[45,9]

Η ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra ^[9], πραγματοποίησε μια μέθοδο leaching σκανδίου από ερυθρά ιλύ με τη χρήση HCl. Συγκεκριμένα, σε κλειστές φιάλες και με συνεχή ανάδευση (160 rpm), μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος κατά την εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ σε αναλογία στερεού-υγρού 1/50. Η μελέτη έγινε για

κανονικότητες 0,5N, 1N, 1,5N, 3N, 6N HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για μέγιστο χρόνο 24h. ^[9]

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος έως και 3N HCl (ανάκτηση έως ~50%) παρουσιάζουν μικρή αύξηση, ενώ για 6N HCl (ανάκτηση έως >75%), το ποσοστό ανάκτηση του σκανδίου είναι υψηλότερο. Ωστόσο, ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σιδήρου, και συγκεκριμένα για τη περίπτωση του 1N HCl το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου είναι περίπου 70%. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι το υδροχλωρικό οξύ στερείται της εκλεκτικότητας, και η βέλτιστη συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος είναι 3N, διότι τότε επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου (~50%) σε συνδυασμό με την ελάχιστη ανάκτηση του σιδήρου (~11%). ^[9]

Σε μια παλαιότερη έρευνα, η οποία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος μοριακότητας 0,5M HCl, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T=25^{\circ}\text{C}$), αναλογία στερεού-υγρού 1/50, και χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας 24h βρέθηκε ότι η ανάκτηση του σκανδίου επιτυγχάνεται σε ποσοστό 68% και με ταυτόχρονη ανάκτηση σιδήρου σε ποσοστό 11%. ^[45,46]

5.2.3. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση H_2SO_4

Ελάχιστες μελέτες έχουν γίνει μέχρι σήμερα που αφορούν την εκχύλιση σκανδίου, Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση του θεικού οξέος.

Μια μελέτη που αφορά τη χρήση θεικού οξέος ως μέσο εκχύλισης σκάνδιου από την ερυθρά ιλύ πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Weiwei Wang. ^[47] Η ομάδα αυτή πραγματοποίησε πειράματα με τις εξής παραμέτρους: α) αναλογία στερεού-υγρού 1/10, συγκέντρωση 0,5M H_2SO_4 , σε θερμοκρασία 23°C και χρόνο διεξαγωγής πειράματος 120 min και β) αναλογία στερεού-υγρού 1/20, συγκέντρωση 1M H_2SO_4 , σε θερμοκρασία 50°C και χρόνο διεξαγωγής πειράματος 120 min. Στη πρώτη περίπτωση η ανάκτηση του σκανδίου είναι 32% και του σιδήρου 2,2% και στη δεύτερη περίπτωση η ανάκτηση του σκανδίου είναι 47,6% και του σιδήρου 7,4%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του σιδήρου και του τιτανίου παραμένει αδιάλυτη. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο πειραμάτων έδειξε ότι η

οξύτητα του διαλύματος και η θερμοκρασία έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. [47]

Η ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra [9], πραγματοποίησε πειράματα σε διάφορες τιμές κανονικότητας του H_2SO_4 , σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 25^\circ C$), αναλογία στερεού-υγρού 1/50, ανάδευση 160 rpm και χρόνο διεξαγωγής 24h. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπό αυτές της συνθήκες, μέγιστη ανάκτηση σκανδίου επιτυγχάνεται σε κανονικότητα 0,75N H_2SO_4 . Όσο αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν από 25 – 90°C, έδειξαν ότι δεν υπάρχει σημαντική αύξηση του ποσοστού ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και με τη χρήση των άλλων ανόργανων οξέων (νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος). [9]

5.2.4. Leaching Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση οργανικών οξέων

Η ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra [9], μελέτησε επίσης την επίδραση του κιτρικού οξέος στην εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες τιμές της κανονικότητας του $C_6H_8O_7$, σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 25^\circ C$), αναλογία στερεού-υγρού 1/50, ανάδευση 160 rpm και χρόνο διεξαγωγής 24h. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση της κανονικότητας του κιτρικού οξέος υπήρξε μια μικρή αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, με το ρυθμό αύξησης να είναι σχετικά μικρός. Ωστόσο, η εικόνα που σχηματίστηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας ήταν εντελώς διαφορετική και συγκριτικά με τα ανόργανα οξέα που προαναφέρθηκαν. Τα πειράματα διεξάχθηκαν για κανονικότητα 0,5N $C_6H_8O_7$, αναλογία στερεού-υγρού 1/50, χρόνο διεξαγωγής πειράματος 1h, θερμοκρασίες 25, 40, 50, 60, 70, 90°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται σημαντική αύξηση του ποσοστού ανάκτησης σκανδίου αλλά και σπανίων γαιών (Y, Ce), ενώ το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου παραμένει μικρό. Η ανάκτηση των σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύς σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 90°C είναι συγκρίσιμες με αυτές των ανόργανων οξέων σε θερμοκρασία δωματίου. [9]

Η ίδια εργαστηριακή ομάδα πραγματοποίησε πειράματα στις ίδιες συνθήκες ($T = 25^\circ C$, $S/L = 1/50$, $t = 24$ h) για ακόμη δύο οξέα, το μεθαλοσουλφονικό οξύ (CH_3SO_3H) και το αιθανικό οξύ (CH_3COOH). Τα αποτελέσματα για το πρώτο έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του

σκανδίου είναι ~40% ενώ για το δεύτερο το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου είναι περίπου 20%.^[9]

5.2.5. Bioleaching Sc από την ερυθρά ιλύ

Οι βιοϋδρομεταλλουργικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την εκχύλιση μετάλλων από στερεά υλικά, αποτελούν “Πράσινη Τεχνολογία, Green Technology”. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν είναι φιλικές προς το περιβάλλον, χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και χαμηλό κόστος, καθώς και ευελιξία στην εφαρμογή τους. Επιπλέον, ραδιενεργά και τοξικά στοιχεία είναι εφικτό να απομακρυνθούν μέσω των μεθόδων αυτών, με αποτέλεσμα να μπορεί να αποτελέσει μια κατεργασία των επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων (όπως η ερυθρά ιλύς) πριν την απόθεση τους στο περιβάλλον.^[42]

Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη βακτηριδίων που χρησιμοποιούνται στην βιοεκχύλιση, είναι τα αυτότροφα και τα ετερότροφα. Τα αυτότροφα μικρόβια δεν είναι κατάλληλα για την βιοεκχύλιση μετάλλων από την ερυθρά ιλύ διότι το pH του μέσου εκχύλισης αυξάνεται σημαντικά και δεν υπάρχουν πηγές ενέργειας για την ανάπτυξη των βακτηρίων chemolithoautotrophic (όπως το βακτήριο acidophilic *Thiobacillus* sp). Σε αντίθεση, τα ετερότροφα μικρόβια, παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα στην βιοεκχύλιση μετάλλων από την ερυθρά ιλύ. Πρώτον, μπορούν να επιβιώσουν σε ιδιαίτερα αλκαλικές συνθήκες και δεύτερον, μπορούν να εκκρίνουν μεταβολίτες όπως οργανικά οξέα, αμινοξέα και πρωτεΐνες σχηματίζοντας σύμπλοκα με τοξικά μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στην ερυθρά ιλύ.^[42]

Η ερευνητική ομάδα του Yang Qu, μελέτησε την βιοεκχύλιση σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του μύκητα *Penicillium tricolor* RM-10. Οι καλλιέργειες του μύκητα αναπτύχθηκαν σε 3,9% άγαρ δεξτρόζης πατάτας για 7 ημέρες. Ακολούθησε ανάμιξη 2ml της καλλιέργειας με 100ml σακχαρόζης (ως μέσο εκχύλισης), σύνθεσης: 100 g/L sucrose, 0.5 g/L KNO₃, 0.5 g/L KH₂PO₄, 2.0 g/L yeast extract, 2.0 g/L peptone, και 20 g/L agar. Η θερμοκρασία επώασης ήταν 30 °C και η ταχύτητα ανάδευσης που εφαρμόστηκε 120 rpm.^[42]

Η βιοεκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές πυκνότητες πολτού της ερυθρά ιλύος. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες βιοεκχύλισης σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ ενός και

δύο σταδίων, αλλά και μελέτες με διαφορετικούς χρόνους επώασης της καλλιέργειας του μύκητα στο μέσο εκχύλισης πριν προστεθεί η ξηρή ερυθρά ιλύς. Τα αποτελέσματα των μελετών έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου (έως και 70%) σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν αρκετά υψηλό και συγκρίσιμο με το αντίστοιχο άλλων χημικών μεθόδων (εκτός της βιοεκχύλισης). Όσο αφορά τις άλλες σπάνιες γαίες, το ύτριο είναι αυτό το οποίο ανακτάται σε υψηλά ποσοστά (~80%), και συνήθως σε μεγαλύτερα ποσοστά και από αυτά του σκανδίου, ενώ ακολουθούν οι λανθανίδες. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ταυτόχρονη ανάκτηση ραδιενεργών στοιχείων όπως Th και U, των οποίων το ποσοστό ανάκτησης μπορεί να ξεπεράσει και το 50%.^[42]

Η ίδια ερευνητική ομάδα του Yang Qu, μελέτησε τη βιοεκχύλιση των σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ με ένα ακόμη μύκητα, τον *Aspergillus niger*. Μόλις 2ml καλλιέργειας αναμίχθηκε με 100ml σακχαρόζης, σύνθεσης : sucrose 100g/l, KNO_3 0.5g/l, KH_2PO_4 0.5g/l, yeast extract 2.0g/l, και peptone 2.0g/l. Η θερμοκρασία επώασης ήταν 30 °C και η ταχύτητα ανάδευσης που εφαρμόστηκε 120 rpm. Πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές διαδικασίες βιοεκχύλισης: α) επώαση μυκήτων μαζί με την ερυθρά ιλύ και το μέσο εκχύλισης (One step process), β) προκαλλιέργεια του για 3 μέρες, και έπειτα προσθήκη της ερυθράς ιλύος (two step process), και γ) χρήση cell-free spent medium μετά από 10 μέρες επώασης του μύκητα *Aspergillus niger*. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι το σκάνδιο ανακτάται σε ποσοστό έως και 40%, σχεδόν ίδια σε όλες τις περιπτώσεις. Όσο αφορά τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες, τα ποσοστά μεταβάλλονται σε κάθε περίπτωση.^[48]

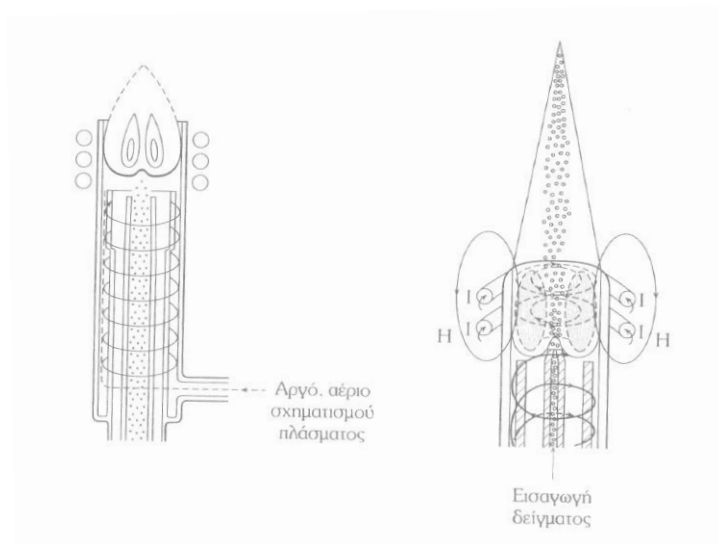
Βέβαια αξίζει να σημειωθεί, ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου με βιοεκχύλιση είναι υψηλότερο με τη χρήση του μύκητα *Penicillium tricolor* RM-10 (έως και 70%) παρά με τον μύκητα *Aspergillus niger* (έως 40%).^[42,48]

Κεφάλαιο 6. Μέθοδοι ανάλυσης

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι εξής ενόργανες αναλυτικές μέθοδοι: ICP OES για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σκανδίου, οι μέθοδος XRF και XRD για τη χημική και ορυκτολογική ανάλυση αντίστοιχα, της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διαδικασία leaching.

6.1. Φασματομετρία ατομική εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES)

Η μέθοδος ICP-OES χρησιμοποιείται ευρέως για την ταχύτατη ανάλυση των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα με όρια ανίχνευσης 1-100ppb και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης έως και 48 στοιχείων. Η διέγερση του διαλυμένου δείγματος γίνεται στην ICP-OES με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος και η διάταξη μέσω της διάταξης Torch. [49]



Εικόνα 6.1: Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό (Torch) [49]

Ένα αδρανές αέριο, αργό, περνά από ένα χώρο όπου υπάρχει ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα του αργού ιονίζονται και λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας που επικρατεί στο χώρο αυτό, της τάξης των 10^{15} ηλεκτρονίων/cm³, αναπτύσσονται με την τριβή υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 10000K (πλάσμα). Το δείγμα σε μορφή διαλύματος εισέρχεται μέσω

ενός εκνεφωτή, όπου με τις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν ιονίζονται στοιχεία τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, σχηματίζοντας ως επί το πλείστον ιόντα απλού φορτίου, αφού πρηγηθούν οι διαδικασίες, διάσπαση και διέγερσης. ^[49]

Ο βαθμός ιονισμού ενός στοιχείου υπολογίζεται από την εξίσωση SAHA: ^[49]

$$N^+/N_0 = (1/n_e) \cdot \{(2\pi \cdot m_e \cdot kT) / h^2\}^{3/2} \cdot (Q^+/Q_0) \cdot \exp(-IP/kT)$$

Όπου N^+ = αριθμός ιόντων απλού φορτίου

N_0 = αριθμός ουδέτερων ατόμων

n_e = ηλεκτρονιακή πυκνότητα

m_e = Μάζα ηλεκτρονίου

k, h = σταθερές Boltzmann, Planck

Q^+, Q_0 = συναρτήσεις κατανομής των ιόντων και ατόμων αντίστοιχα

IP = δυναμικό ιονισμού του στοιχείου

T = θερμοκρασία K

Από την παραπάνω εξίσωση υπολογίζεται ότι για $T = 7500^\circ\text{C}$ και $n_e = 1 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ η απόδοση σχηματισμού ιόντων είναι για 54 στοιχεία του περιοδικού πίνακα, μεγαλύτερη από 90%. Το ποσοστό δημιουργία ιόντων είναι πολύ μικρό (0,01%) λόγω του απαιτούμενου υψηλού δυναμικού IP . Μόνο το βάριο (Ba) και μερικές λανθανίδες εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό δημιουργίας ιόντων διπλού φορτίου, $N^{2+}/N_0 = 5-10\%$. ^[49]

Η μέθοδος ICP –OES μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος φλογοφωτομετρίας όπου όμως η θερμοκρασία της φλόγας φθάνει μέχρι 10000K. Τα φάσματα που λαμβάνονται αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα και των αντίστοιχων ιόντων τους. Λόγω των υψηλών συνθηκών διέγερσης εμφανίζονται ιδιαίτερα για τα βαριά μέταλλα, τις λανθανίδες και τις ακτινίδες μια μεγάλη πληθώρα φασματικών γραμμών, για το διαχωρισμό των οποίων είναι αναγκαίος ένας μονοχρωμάτορας με πολύ καλή διαχωριστική ικανότητα. ^[49]

Τα ουσιώδη εξαρτήματα ενός ICP-OES είναι: το πλάσμα (ICP) που είναι η πηγή ιονισμού του δείγματος, ο μονοχρωμάτορας (διαδοχική ή ταυτόχρονη μέτρηση), ο ανιχνευτής ιόντων (φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές, πολυδιαυλικοί ανιχνευτές), ηλεκτρονικός υπολογιστής. ^[49]

Η ευαισθησία του οργάνου εξαρτάται από τις μεταβλητές: ροή του φέροντος αερίου εκνέφωσης, ροή του αερίου πλάσματος, ροή του αερίου ψύξης, θεατό μήκος της φλόγας του πλάσματος, και την ισχύ της γεννήτριας για τη δημιουργία πλάσματος. Η μεταβολή των συνθηκών αυτών γίνεται με την τεχνική της “Simplex optimisation” με στόχο τη βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο S/N. ^[49]

Για την ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται σάρωση της φασματική περιοχής 175-780nm και τα μήκη κύματος όπου λαμβάνονται παλμοί, εντάσεως τουλάχιστον τριπλάσιας του υποστρώματος, συγκρίνονται με τις κυριότερες φασματικές γραμμές στοιχείων και ιόντων για ICP με φέρο αέριο αργό που υπάρχουν στη βιβλιοθήκη του λογισμικού. Στα σύγχρονα όργανα σαρώνεται αυτόματα όλη η ανωτέρω φασματική περιοχή σε 10s με αναπαραγωγιμότητα $\pm 0,001\text{nm}$. ^[49]

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός στοιχείου μετρούνται στο βέλτιστο μήκος κύματος (μέγιστο της κορυφής ή εμβαδό της φασματικής καμπύλης) που προέκυψε από τη διαδικασία που προαναφέρθηκε, οι παλμοί του δείγματος για έναν ορισμένο χρόνο ολοκλήρωσης και χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς παλμών έναντι της συγκέντρωσης του στοιχείου σε πρότυπα διαλύματα ίδιας σύστασης όπως και το δείγμα, προκύπτει η συγκέντρωση του στοιχείου στο άγνωστο δείγμα. ^[49]

Η ICP-OES έχει μεγάλη δυναμική περιοχή μέχρι 10^6 παλμούς και μπορούν να μετρηθούν στο ίδιο δείγμα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία χωρίς πρόσθετες αραιώσεις. ^[49]

Πορεία ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης με ICP- OES

- Προετοιμασία δείγματος (διαλυτοποίηση, αραίωση) και κατάλληλων προτύπων των στοιχείων που θα προσδιοριστούν ποσοτικά.
- Διέγερση δείγματος με πλάσμα (ICP-OES)
- Διαχωρισμός της εκπεμπόμενης πολυχρωματικής ακτινοβολίας σε μονοχρωματική με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα (φράγμα)
- Επιλογή της βέλτιστης φασματικής γραμμής για κάθε στοιχείο
- Επιλογή εύρους σχισμών του μονοχρωμάτορα, ενίσχυσης του ανιχνευτή χρόνου και είδους ολοκλήρωσης
- Δημιουργία μιας πολυστοιχειακής μεθόδου από τα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν ποσοτικά
- Βαθμονόμηση της θέσης ενός στοιχείου στο φάσμα με βάση μια πρότυπη φασματική γραμμή
- Βελτιστοποίηση της ευαισθησίας του ανιχνευτή για τη συγκεκριμένη φασματική γραμμή
- Επιλογή παραθύρου μέτρησης
- Βαθμονόμηση της έντασης της φασματικής γραμμής με πρότυπα διαλύματα- Καμπύλη αναφοράς
- Μέτρηση στοιχείων στα δείγματα

Λόγω της παρουσίας άλλων στοιχείων, εμφανίζονται ορισμένες παρεμβολές στη μέθοδο ICP- OES, οι οποίες είναι: α) φασματικές παρεμβολές (spectral interferences), β) παρεμβολές μητρών (matrix interferences) και γ) παρεμβολές λόγω του υποστρώματος (background interferences).^[49]

Με την μέθοδο ICP-OES μπορούν να αναλυθούν ποσοτικά ίχνη των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα με όρια ανίχνευσης 1-100ppb και επαναληψιμότητα 1-2%.^[49]

Η μέθοδος ενδείκνυται για : προσδιορισμό μικρών συγκεντρώσεων στοιχείων που ιονίζονται δύσκολα, όπως P, B, W, Nb, Ta, λανθανίδες κλπ., για ανλύσεις πολλών στοιχείων, όταν σε ένα δείγμα μαις ορισμένη αραίωσης πρέπει να προσδιοριστούν διάφορα στοιχεία με περιεκτικότητα από ppm μέχρι %, όταν οι συγκεντρώσεις ενός στοιχείου διαφέρουν πολύ στα διάφορα δείγματα και είναι αναγκαία μια γραμμική καμπύλη αναφοράς για μεγάλες περιοχές

συγκεντρώσεων, και όταν λόγω της σύστασης του δείγματος αναμένονται κατά την ατομοποίηση χημικές παρεμβολές ή παρεμβολές ιονισμού. ^[49]

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι κυρίως οι φασματικές παρεμβολές, οι οποίες μπορούν να μειωθούν με τη χρήση ενός μονοχρωμάτορα με μεγάλη διαχωριστική ικανότητα. Επίσης, η αναγκαιότητα διαλυτοποίησης του δείγματος, που πολλές φορές είναι χρονοβόρα διαδικασία, είναι ένα μειονέκτημα της μεθόδου. ^[49]

6.2. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X

Η φασματοσκοπία ακτίνων X βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας X με την ύλη που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης, φθορισμού, περίθλασης και σκέδασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η περιοχή των ακτίνων X που χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς είναι το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από $\lambda = 0,1 - 25\text{\AA}$ και παράγεται από βομβαρδισμό των στοιχείων με ηλεκτρόνια σε υψηλό κενό. ^[49]

Η μέθοδος Φθορισμού ακτίνων X (X ray fluorescence, XRF) χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση και η μέθοδος Περίθλασης ακτίνων X (X ray Diffraction, XRD) για τη διαλεύκανση της δομής των κρυσταλλικών ενώσεων. ^[49]

6.2.1. Μέθοδος Φθορισμού ακτίνων X (X Ray Fluorescence, XRF)

Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X αποτελείται από ένα συνεχές φάσμα και από ένα γραμμικό φάσμα με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτίνων X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, οπότε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Καθώς το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το μέταλλο στόχο αυξάνει πάνω από μια κρίσιμη τιμή, που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, εμφανίζονται στο φάσμα εκπομπής υπερτιθέμενες έντονες φασματικές γραμμές, που οφείλονται στη διέγερση

των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στοιβάδων (K, L, M) των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής. ^[49]

Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή *Bremsstrahlung*, που σημαίνει ακτινοβολία παραγόμενη από επιβράδυνση σωματιδίων. Το συνεχές φάσμα χαρακτηρίζεται από ένα ελάχιστο μήκος κύματος λ_0 , το οποίο μετατοπίζεται σε μικρότερη μήκη κύματος με αυξανόμενη την επιβαλλόμενη επιτάχυνση επιταχύνουσα τάση των ηλεκτρονίων, αλλά παραμένει το ίδιο για κάθε άλλο στοιχείο στόχος. Το λ_0 , είναι το όριο του μικρότερου μήκους κύματος της ακτινοβολίας που μπορεί να παραχθεί με ένα δυναμικό επιτάχυνσης V , να υπολογιστεί σε Å από την εξίσωση ^[49] :

$$\lambda_0 = 12,398 / V$$

Η ένταση της εκπεμπόμενης συνεχούς ακτινοβολίας σε μορφή ολοκληρώματος I_{int} είναι ανάλογη του ατομικού αριθμού Z του μετάλλου στόχου, του τετραγώνου της επιταχύνουσας τάσης V και του ρεύματος I του νήματος της λυχνίας παραγωγής ακτίνων X . ^[49]

$$I_{\text{int}} \sim (I \cdot Z \cdot V^2)$$

Το ελάχιστο δυναμικό επιτάχυνσης, V_{min} , που απαιτείται για την εμφάνιση του γραμμικού φάσματος ενός στοιχείου, αυξάνει με τον ατομικό αριθμό. ^[49]

Τα φάσματα φθορισμού ακτίνων X , παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία), αποτελούνται μόνον από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα), έτσι ώστε να εμφανίζουν ένα μεγαλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος και να προτιμούνται για αναλυτική εργασία. ^[49]

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου στην ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X και η εκπομπή του χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος φθορισμού μπορεί να περιγραφεί από τα εξής δύο στάδια.

Στο πρώτο στάδιο ένα φωτόνιο ακτίνων X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ($h\nu$) προσκρούει πάνω σ ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης του ατόμου, π.χ. K στιβάδα με κύριο κβαντικό αριθμό $n = 1$, $K(n_1)$, και το μετατοπίζει σε υψηλότερες στάθμες του ατόμου. ^[49]

Στη συνέχεια, σε χρόνο $10^{-12} - 10^{-15}$ s, λαμβάνει χώρα το δεύτερο στάδιο, όπου έχουμε την πλήρωση της κενής θέσης του μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης (π.χ. L στιβάδας με $n=2$) με ταυτόχρονη εκπομπή ενός φωτονίου ακτίνων X, του οποίου η ενέργεια ($h\nu'$) είναι η διαφορά ΔE της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρίσκονται $E_L(n_2)$ και αυτή που έχει τώρα, δηλαδή στην ενεργειακή στάθμη που μεταπήδησε $E_K(n_1)$.^[49]

$$\Delta E = h\nu' = h \cdot (c/\lambda)$$

Όπου ΔE = η ενεργειακή διαφορά

h = η σταθερά του Planck

c = η ταχύτητα του φωτός

λ = το μήκος κύματος

Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτίνων X σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς που βρίσκονται τα άτομα. Έτσι το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου. [49]

Από τη μαθηματική σχέση

$$E \text{ (keV)} = 12,4 / \lambda (\text{\AA})$$

Η οποία προκύπτει από την εξίσωση Planck με την κατάλληλη μετατροπή των μονάδων ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ και $1\text{J} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{keV}$) μπορεί να υπολογιστεί το μήκος κύματος κάθε φασματικής γραμμής ακτίνων X σε \AA , από τη μετρούμενη ενέργεια σε keV. ^[49]

Τα όργανα ακτίνων X διακρίνονται: α) σε όργανα διασποράς μήκους κύματος (WD-XRF, Wavelength-Dispersive XRF) τα οποία βασίζονται στην εξίσωση Bragg, διαθέτουν διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X που γίνεται με βάση το

διαφορετικό μήκος κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών και β) σε όργανα διασποράς ενέργειας (ED-XRF, Energy Dispersive-XRF), όπου οι εκπεμπόμενες από το δείγμα ακτίνες X διακρίνονται με βάση τη διαφορετική ενέργεια που έχουν κατά τη μέτρηση τους σε διαφορετικά κανάλια ενέργειας και όχι το μήκος κύματος τους. ^[49]

Για την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων μετριέται η ένταση μιας ή περισσότερων γραμμών ενός στοιχείου, προσδιορίζοντας τη συχνότητα ν , με $\nu = N/t$, όπου N ο αριθμός των παλμών και το χρόνο μέτρησης. Κατ' αυτόν τον τρόπο μετρώνται για κάθε στοιχείο σε ορισμένη γωνία 2θ ή οι παλμοί για ένα χρονικό διάστημα ή ο χρόνος για να επιτύχουμε έναν ορισμένο αριθμό παλμών. Από τη συχνότητα παλμών του δείγματος πρέπει να αφαιρεθεί η συχνότητα παλμών του υποστρώματος. ^[49]

Επειδή οι εντάσεις των γραμμών επηρεάζονται πολύ από τα κύρια στοιχεία του δείγματος θα πρέπει οπωσδήποτε στην ποσοτική ανάλυση να συγκρίνεται το δείγμα μ' ένα πρότυπο δείγμα δυνατόν της ίδιας σύστασης. ^[49]

Για ποσοτική ανάλυση δευτερογενών στοιχείων και ιχνοστοιχείων του δείγματος περιοχής συγκεντρώσεων από 10^{-1} έως 10^{-4} % ισχύει ότι η ένταση φθορισμού ενός στοιχείου έχει γραμμική αναλογία ως προς τη συγκέντρωσή του. ^[49]

Η μέθοδος XRF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση στερεών δειγμάτων, κρυσταλλικών και μη, όπως την ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, ορυκτών, πετρελαιοειδών, κεραμικών, χρωστικών υλών, βιολογικών και πλαστικών υλικών σε μια κλίμακα συγκεντρώσεων από 100% μέχρι 10ppm. Με τη χρήση WD-XRF τα όρια ανίχνευσης είναι 0,1-10ppm για τα βαριά στοιχεία, ενώ για τα ελαφριά 1-5%(B-Be). Με τη μέθοδο ED-XRF τα όρια ανίχνευσης είναι 5-10 φορές μεγαλύτερα από αυτά της WD-XRF. ^[49]

Για τα ελαφρά στοιχεία προκύπτει μια μείωση της έντασης της ακτινοβολίας που οφείλεται ιδίως στην απορρόφηση της δευτερογενούς ακτινοβολίας φθορισμού από το είγμα, το παράθυρο και τον κρύσταλλο. ^[49]

Για τις αναλύσεις ιχνοστοιχείων ενδείκνυται η XRF στις περιοχές υψηλής έντασης φθορισμού, που αντιστοιχεί στους ατομικούς αριθμούς $Z = 20-55$ και $70-90$. ^[49]

6.2.2. Μέθοδος περίθλασης ακτίνων X (X Ray Diffraction, XRD)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σ' ένα κρυσταλλικό υλικό. ^[49]

Με την μέθοδο XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση στην ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η κρυσταλλική διάταξη των ατόμων του άνθρακα, που προκύπτει από μετρήσεις XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού. ^[49]

Η ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για την διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για τη διευκρίνηση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στερεοειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών, για τη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά για το σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. ^[49]

Η μέθοδος XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με το νόμο Bragg ^[49]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης. ^[49]

Υπάρχουν δύο τεχνικές ανάλυσης περίθλασης ακτίνων X :

- a) η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (Powder Diffraction or Polycrystalline Diffraction): το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους $0,5 \cdot 10^{-2}$ - $0,5 \cdot 10^{-3}$ mm και το

ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση έναντι γωνίας περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή αξιολόγησης κατά Rietveld.^[49]

- b) η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (Single crystal diffraction): απαιτούνται μεμονωμένοι κρύσταλλοι μεγέθους 0,1-0,6 mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή.^[49]

Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο XRD πρέπει να είναι πάνω από 1%, αν και με τους μοντέρνους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης, λόγω του μικρού θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσει της τάξης του 0,1%, ανάλογα με το δείγμα.^[49]

Η μέθοδος με περίθλαση ακτίνων X είναι μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνονται: ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα δείγμα, ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα, κρυσταλλογραφία - εύρεση κρυσταλλικής δομής, ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση, ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων, ανάλυση υφής ενός υλικού.^[49]

Κεφάλαιο 7. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Μια σημαντική έρευνα που αφορά την ανάκτηση σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ πραγματοποιήθηκε από την εργαστηριακή ομάδα της Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου. Στη μέθοδο αυτή η εκχύλιση σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ πραγματοποιήθηκε με τη χρήση νιτρικού οξέος ως μέσο εκχύλισης. Στόχος της μεθόδου αυτής ήταν η μεγιστοποίηση του ποσοστού ανάκτησης σπανίων γαιών σε συνδυασμό με τη μικρή ανάκτηση κύριων στοιχείων της ερυθρά ιλύος, όπως ο σίδηρος. Η μοριακότητα του νιτρικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 0.5M HNO₃, τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και με αναλογία στερεού-υγρού 1/50. Το ποσοστό σκανδίου και υτρίου που ανακτήθηκε στη περίπτωση αυτή, ήταν 80% και 96% αντίστοιχα. Το ποσοστό ανάκτησης των ελαφρών σπανίων γαιών κυμάνθηκε μεταξύ 30-50%. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι το ποσοστό ανάκτηση του σιδήρου είναι αρκετά χαμηλό, μόλις 3%.^[45,46,50]

Η μεταφορά της διαδικασίας αυτής σε πιλοτική κλίμακα, από την ίδια εργαστηριακή ομάδα, με χρήση 0,6M HNO₃, αναλογία στερεού/υγρού 1/50 (σε περιβαλλοντικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) και την εφαρμογή δύο σταδίων είχε σαν αποτέλεσμα η μέση τιμή του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου να είναι 75.5%. Σημειώνεται ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου στο πρώτο στάδιο ήταν 52,3%. Η ανάκτηση του σιδήρου βρέθηκε και πάλι 3% μετά το δεύτερο στάδιο.^[13-15]

Μια άλλη ερευνητική ομάδα, μελέτησε την εκχύλιση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με διάφορα ανόργανα οξέα. Με τη χρήση του νιτρικού οξέος μοριακότητας 0.5M HNO₃, και σε συνθήκες περιβάλλοντος, επιτεύχθηκε ανάκτηση σκανδίου μόλις 21,58%. Ακόμη μικρότερη ανάκτηση σκανδίου (ίση με 18,3%) επιτεύχθηκε με τη χρήση του υδροχλωρικού οξέος μοριακότητας 0,5M HCl, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η ομάδα αυτή πραγματοποίησε πειράματα και με τη χρήση θεικού οξέος 0,5M H₂SO₄ και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, επιτυγχάνοντας μόλις 32% ανάκτηση σκανδίου. Σε μοριακότητα 1M H₂SO₄, το ποσοστό σκανδίου που ανακτήθηκε ήταν 47,6% αλλά σε θερμοκρασία 50°C και επιπλέον το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου σ' αυτή τη περίπτωση βρέθηκε ίσο με 7,4%.^[47]

Μια εκτενέστερη έρευνα σχετικά με την εκλεκτικότητα και την αποδοτικότητα των οξέων πραγματοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra. Η έρευνα έδειξε

ότι το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης σκανδίου, ίσο με ~48%, επιτυγχάνεται με χρήση 1N H₂SO₄, σε θερμοκρασία δωματίου (T = 25°C), αναλογία στερεού-υγρού 1/50, ανάδευση 160 rpm και χρόνο διεξαγωγής 24h. ^[9] Επίσης, παρατηρήθηκε ότι με χρήση 3N HCl ως μέσο εκχύλισης της ερυθρά ιλύος, σε αναλογία στερεού-υγρού 1/50, T_a = 25°C και χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας 24h, επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου (~42%) σε συνδυασμό με την ελάχιστη ανάκτηση του σιδήρου. ^[9] Με τη χρήση του κιτρικού οξέος, ένα ασθενέστερο οξύ από τα ανόργανα οξέα (HNO₃, H₂SO₄, HCl), παρατηρήθηκε ανάκτηση σκανδίου έως 50% αλλά σε υψηλή θερμοκρασία, 90°C. Αντίθετα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ανάκτηση του σκανδίου βρέθηκε μόλις 20%.^[9]

Ορισμένοι ερευνητές προσπαθώντας να αναπτύξουν τεχνολογίες φιλικές προς το περιβάλλον, μελέτησαν τη βιοεκχύλιση ως μια υδρομεταλλουργική διαδικασία ανάκτησης του σκανδίου, αλλά και άλλων στοιχείων. Χρησιμοποιώντας το μύκητα *Penicillium tricolor* RM-10 και τη σακχαρόζη ως μέσο εκχύλισης, επιτεύχθηκε ανάκτηση του σκανδίου σε ποσοστό περίπου 70%, του υτρίου ~80%, ενώ ταυτόχρονα ανακτήθηκαν και τα ραδιενεργά στοιχεία Th και U σε ποσοστό ~35% και ~65% αντίστοιχα. ^[9] Χρήση του μύκητα *Aspergillus niger* και σακχαρόζης ως μέσο εκχύλισης είχε σαν αποτέλεσμα την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ σε ποσοστό περίπου 40%. ^[48]

Ορισμένοι ερευνητές πριν τη διαδικασία της εκχύλισης επεξεργάζονται την ερυθρά ιλύ με στόχο την μεγιστοποίηση του ποσοστού ανάκτησης ορισμένων στοιχείων. Ο διαχωρισμός του σιδήρου από την ερυθρά ιλύ υπό μορφή ψήγματος επιτυγχάνεται στους 1500°C με 5 wt% γραφίτη ως παράγοντα μείωσης και 20 wt% wollastonite. Το ποσοστό σιδήρου το οποίο μπορεί να εξαχθεί είναι μεγαλύτερο του 95%. Η διαδικασία της εκχύλισης στους 90°C και χρησιμοποιώντας 3N HCl ή 3N HNO₃ ή H₂SO₄, με αναλογία στερεού-υγρού 1/50 και χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας 1h, είχε σαν αποτέλεσμα την ανάκτηση όλης της ποσότητας του σκανδίου που περιέχονταν στην ερυθρά ιλύ. Σημειώνεται, ότι το θειικό οξύ στη περίπτωση αυτή, παρουσίασε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα έναντι των άλλων οξέων. ^[51]

B. Μέρος- Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 8. Μεθοδολογία

Η παρούσα εργασία αποτελεί συνέχεια μιας μακροχρόνιας μελέτης ανάκτησης των σπανίων γαιών, της ερευνητικής ομάδας της Μαρίας Οξενκιουν-Πετροπούλου, του εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η διαδικασία της ανάκτησης των σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ αποτελείται από τρία στάδια, τα οποία είναι: α) εκχύλιση στερεού-υγρού (leaching), β) ιονεναλλαγή και γ) εκχύλιση υγρού-υγρού. [10,13-15, 43.47, 52-54]

Οι προγενέστερες μελέτες του εργαστηρίου και όσο αφορά το στάδιο της εκχύλισης στερεού-υγρού, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση κυρίως του νιτρικού οξέος σε διάφορες μοριακότητες και επιπλέον παράγοντες, όπως η αναλογία στερεού-υγρού, η ανάδευση κ.α. και εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα. [10,13-15, 43.47, 52-54]

Εξαιτίας της οικονομικής σημασίας που παρουσιάζει το σκάνδιο, η παρούσα έρευνα περιορίστηκε στην ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ.

Ο στόχος της εργασίας αυτής ήταν η χρήση του θεικού οξέος ως μέσο έκπλυσης από την ερυθρά ιλύ, και η βελτιστοποίηση ορισμένων παραμέτρων της εκχύλισης ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή ανάκτηση σκανδίου και όσο το δυνατόν μικρότερη ανάκτηση σιδήρου. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει το νιτρικό οξύ είναι η συμβολή του στο φαινόμενο ευτροφισμού των υδάτων, με αποτέλεσμα να τίθενται νομικοί περιορισμοί στη βιομηχανική χρήση του σε διάφορες χώρες του πλανήτη. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε το θεικό οξύ (βιομηχανικό θεικό οξύ), ως μέσο εκχύλισης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, το οποίο είναι και φθηνότερο από το νιτρικό οξύ.

Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι η εκχύλιση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος εμφανίζει μεγάλη ανάκτηση σκανδίου, ωστόσο πραγματοποιείται ταυτόχρονα και υψηλή ανάκτηση σιδήρου. [9,45] Η υψηλή ανάκτηση σκανδίου έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων προβλημάτων στο επόμενο στάδιο που ακολουθεί, δηλαδή της ιονεναλλαγής. [13] Για το λόγο αυτό, απορρίφθηκε η χρήση του υδροχλωρικού οξέος ως μέσο εκχύλισης. Έχοντας ως στόχο τη προσομοίωση των εργαστηριακών συνθηκών με τις

βιομηχανικές συνθήκες, για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε βιομηχανικό πυκνό θειικό οξύ (98%).

Η εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ επηρεάζεται από πολλούς παραμέτρους, όπως το μέσο εκχύλισης, τη θερμοκρασία, το χρόνο εκχύλισης, τη κοκκομετρία της ερυθρά ιλύος, την αναλογία στερεού-υγρού, την ανάδευση κ.α. [28]

Στις προηγούμενες έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο μας, μελετήθηκε κυρίως το μέσο εκχύλισης, η αναλογία στερεού-υγρού, ο χρόνος έκπλυσης, η επίδραση του pH, τα πρόσθετα κ.α. [10,13-15, 43.47, 52-54]

Στη παρούσα εργασία η έρευνα εστιάστηκε στους εξής παράγοντες: στο χρόνο εκχύλισης, στη μοριακότητα του θειικού οξέος, στη θερμοκρασία και στην ανάδευση.

Ως πρώτη παράμετρος μελετήθηκε ο χρόνος εκχύλισης, όπου τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση θειικού οξέος μοριακότητας 0,6M H₂SO₄. Η μοριακότητα του θειικού οξέος και η αναλογία στερεού-υγρού, που εφαρμόστηκαν για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων αυτών, καθορίστηκαν με βάση προγενέστερες έρευνες του εργαστηρίου [13-15]. Σε αυτό το στάδιο, στοχεύοντας στην δημιουργία μιας ολοκληρωμένης εικόνας της επίδρασης του χρόνου στη διεργασία leaching του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με 0,6M H₂SO₄, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες στους χρόνους 5, 15, 30 και 60 min.

Προσδιορίζοντας αρχικά το χρόνο εκχύλισης όπου επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, και διατηρώντας την αναλογία στερεού-υγρού 1/50, μελετήθηκε σε επόμενο στάδιο, η επίδραση της μοριακότητας του θειικού οξέος στην εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Οι μοριακότητες του θειικού οξέος που μελετήθηκαν ήταν από 0,35 έως 1,2M H₂SO₄.

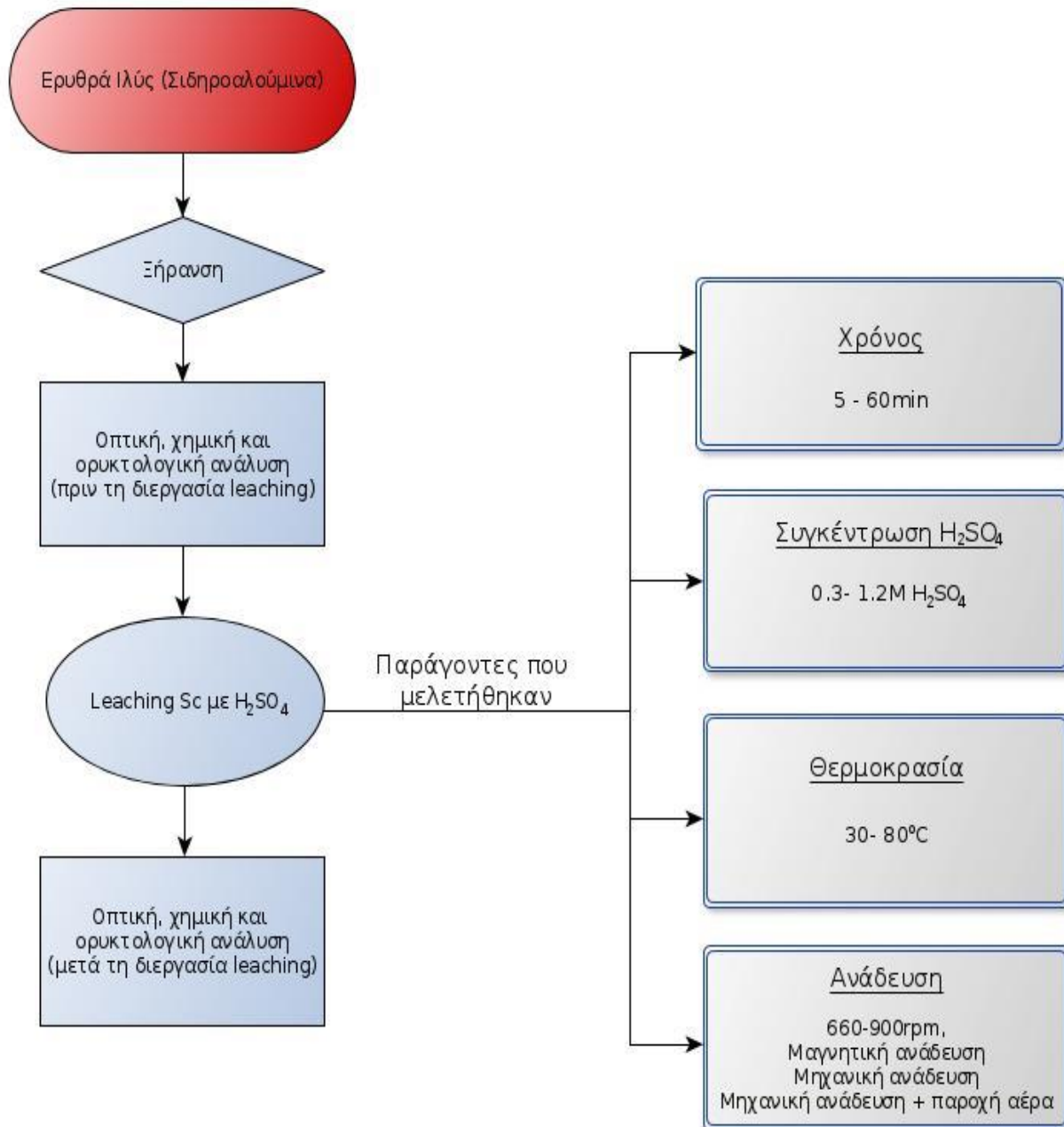
Η θερμοκρασία αποτελεί μία σημαντική παράμετρος, καθώς το θειικό οξύ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι πιο δραστικό. Σε προγενέστερη έρευνα μελετήθηκε η ανάκτηση ορισμένων σπανίων γαιών (La, Ce, Yb) από την ερυθρά ιλύ με χρήση θειικού οξέος, σε υψηλότερες θερμοκρασίες. [45] Καθώς η μελέτη αυτή δεν συμπεριελάμβανε την ανάκτηση του σκανδίου κρίθηκε απαραίτητη η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας κατά την εκχύλιση του

σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με χρήση θεικού οξέος. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν 30, 40, 60 και 80°C.

Ο τελευταίος παράγοντας ο οποίος μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσης εργασίας ήταν η ανάδευση που εφαρμόζεται κατά την διεργασία leaching. Προγενέστερη μελέτη του εργαστηρίου που αφορούσε την εκχύλιση σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ με νιτρικό οξύ σε πιλοτική κλίμακα, έδειξαν ότι η ανάκτηση των σπανίων γαιών (συμπεριλαμβανομένου και του σκανδίου) αυξάνεται με την ανάδευση. ^[13-15] Στην προσπάθεια να δημιουργηθεί μια σφαιρική εικόνα της επίδρασης της ανάδευσης στην εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με χρήση θεικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση, μηχανική ανάδευση και μηχανική ανάδευση σε συνδυασμό με παροχή αέρα.

Τέλος, απαραίτητη κρίθηκε η χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά την διεργασία leaching.

Διάγραμμα ροής πειραμάτων



Διάγραμμα 8.1: Διάγραμμα ροής πειραμάτων

Κεφάλαιο 9. Οργανολογία - Αναλυτική πορεία

9.1. Οργανολογία

9.1.1 Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για ποσοτική ανάλυση

Με τη διεργασία leaching, προκύπτει ένα αιώρημα υδατικού διαλύματος θειικού οξέος και ερυθράς ιλύος. Η ερυθρά ιλύς μετά τη διεργασία leaching περιέχει ορυκτές φάσεις οι οποίες δεν διαλύθηκαν πλήρως ή και καθόλου. Ο διαχωρισμός της υγρής και της στερεάς φάσης του αιωρήματος πραγματοποιείται με φυγοκέντρηση. Το υπερκείμενο υγρό που λαμβάνεται διηθείται υπό κενό (0,45μm), ώστε να διαχωριστεί από σωματίδια τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στη περαιτέρω ανάλυση. Το υγρό που λαμβάνεται συλλέγεται για ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο ICP OES.

Η ποσοτική ανάλυση του υγρού (leachate) έχει ως στόχο τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του σκανδίου που ανακτήθηκε ώστε να υπολογιστεί το ποσοστό ανάκτησης αυτού.

Το φασματόμετρο ICP-OES που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Optima 7000DV Perkin Elmer Διαδοχικής ανάλυσης, το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα 9.1, τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στο Πίνακα 9.1 και στο Πίνακα 9.2 οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου.



Εικόνα 9.1: Φασματόμετρο ICP-OES που χρησιμοποιήθηκε, μοντέλο Optima 7000DV Perkin Elmer Διαδοχικής ανάλυσης

Πίνακας 9.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά λειτουργίας του φασματομέτρου ICP – OES ^[15,55]

| Φασματόμετρο | Μοντέλο Optima 7000DV Perkin Elmer Διαδοχικής ανάλυσης |
|--------------------------------|---|
| Μονοχρωμάτορας | Διπλό echelle με διπλή προβολή οπτικών (οριζόντια, κάθετη) |
| Ανιχνευτής | CCD array (2 τμήματα 176x168pixels) |
| Γεννήτρια (solid state) | Συχνότητας 40MHz |
| Αντλία | Περισταλτική για σταθερή ροή ρυθμιζόμενη από H/Y |
| Πυρσός πλάσματος | Οριζόντιος, διαχωριζόμενος |
| Ισχύς πλάσματος | 1450W |
| Εκνεφωτής | Τύπου Meinhard |
| Spray chamber | Cyclonic |

Πίνακας 9.2: Παράμετροι λειτουργίας του φασματομέτρου ICP – OES ^[15,55]

| | |
|---------------------------------|------------|
| Ροή Ar πλάσματος | 15L/min |
| Βοηθητική ροή Ar | 0.2L/min |
| Ροή αερίου εκνεφωτή (Ar) | 0.7L/min |
| Ροή αερίου ψύξης (Ar) | 18-25L/min |
| Ροή δείγματος | 1.5mL/min |
| Ευθυγράμμιση | x: a5, y:0 |
| Χρόνος ολοκλήρωσης | 1-5s |
| Αριθμός μετρήσεων | 3 |

Για τον προσδιορισμό του σκανδίου επιλέχτηκε η φασματική γραμμή των 361.384nm Τα όρια ανίχνευσης (DI) και παρεμβολής στο συγκεκριμένο όργανο για το σκάνδιο, παρουσιάζονται στο Πίνακα 9.3.

Πίνακας 9.3: Όρια ανίχνευσης (DI) και παρεμβολές στο φασματόμετρο Optima 7000DV Perkin Elmer

| Στοιχείο | D.I. (ppb) (υδατικά συνθετικά πρότυπα δείγματα) | D.I. (ppb) (matrix πλούσιο σε Fe και κύρια στοιχεία) | Παρεμβολές |
|----------|---|--|------------|
| Sc | 0,1 | 1,6 | Zr, Ce |

9.1.2. Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για στοιχειακή ανάλυση

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης της ερυθράς ιλύος πριν και μετά την διεργασία leaching, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: SPECTRO XEPOS της εταιρίας SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS. Ο ανιχνευτής του οργάνου είναι: 10mm 2 Si-Drift Detector (SDD) με ψύκτη Peltier με λυχνία ροδίου ^[56]

Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν τα στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα από το νάτριο έως το ουράνιο. Για τα στοιχεία από το Na-Ce χρησιμοποιούνται οι K μεταβάσεις, ενώ για τον προσδιορισμό των στοιχείων Pr-U, οι L μεταβάσεις. Ο ανιχνευτής περιλαμβάνει τρεις στόχους, αλουμίνας, μολυβδαινίου και το στόχο HoPb. Μία μέτρηση έχει ακρίβεια όταν το Pulse rate όλων των στόχων είναι 92%, με I1 να αντιστοιχεί στο στόχο αλουμίνας, I2, στο στόχο μολυβδαινίου και I3 στο στόχο HoPb. Τα counts που πρέπει να εμφανίζει κάθε στόχος και οι λοιποί παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζονται στο Πίνακα 9.4.



Εικόνα 9.2: Φασματόμετρο φορτισμού ακτίνων X (XRF) SPECTRO XEPOS της εταιρίας SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS

Πίνακας 9.4: Παράμετροι που ορίστηκαν για τις μέτρηση με τη μέθοδο XRF

| | |
|------------------------|----------------------|
| Χρόνος μέτρησης | 15min |
| V (Τάση) | 25kV |
| I (Ρεύμα) | 0.45mA |
| Impulse rate | 92% |
| I₁ | 4500-5500 counts |
| I₂ | 400-500 counts |
| I₃ | 12.000-14.000 counts |
| Energy rate | 12.5keV |
| Zero peak rate | 5000 |

Η ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων (ερυθρά ιλύς πριν και μετά τη διαδικασία leaching), προέκυψε από τη κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων της μεθόδου XRF συνυπολογίζοντας και την απώλεια πύρωσης του υλικού σε κάθε περίπτωση. Η απώλεια πύρωσης του κάθε δείγματος πραγματοποιήθηκε στους 1000°C.

Όσο αφορά τα ιχνοστοιχεία, το όριο ανίχνευσης είναι 10 ppm με εξαίρεση το As, Ce, Co όπου κάτω από 100 ppm οι μετρήσεις δεν έχουν μεγάλη ακρίβεια. Ο έλεγχος της ακρίβειας στα ιχνοστοιχεία έχει γίνει με πρότυπα στερεά δείγματα του ΕΛΟΤ στα πλαίσια του ISO και τα οποία είναι εδαφικά δείγματα.

9.1.3. Όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων της ερυθρά ιλύος πριν και μετά τη διεργασία leaching, πραγματοποιήθηκε με όργανο περίθλασης ακτίνων X (XRD). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: D8 ADVANCED BRUKER TWIN-TWIN, με λυχνία χαλκού στα 1,5418Å και ανιχνευτή LYNEXEYE (1D mode).

Πίνακας 9.5: Παράμετροι που ορίστηκαν για τη μέτρηση Me το όργανο XRD

| | |
|----------------------------|--------|
| Μοίρες | 10-90° |
| Βήμα μέτρησης | 0,035 |
| Twin primary | 1mm |
| Twin secondary | 5mm |
| V (Τάση) | 40kV |
| I (Ρεύμα) | 40mA |
| Lower discriminator | 0.18V |
| Χρόνος μέτρησης | 40min |



Εικόνα 9.3: Φασματοόμετρο περίθλασης ακτίνων X (XRD), D8 ADVANCED BRUKER TWIN-TWIN

9.1.4. Μικροεξοπλισμός

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός εξοπλισμός, κυρίως υάλινα σκεύη όπως κωνική φιάλη, τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, σπάτουλες και άλλα. Επίσης χρησιμοποιήθηκε θερμόμετρο υδραργύρου .

Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε γουδί από αχάτη για τη λειοτρίβιση της ερυθράς ιλύος πριν χρησιμοποιηθεί στη κατεργασία leaching, αλλά και στη προετοιμασία των δειγμάτων για στοιχειακή και ορυκτολογική ανάλυση.

Οι μικροσυσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Φυγόκεντρος: ROTOFIX 32 HETICH (Germany) (Volt 240-280, 50-80 HZ, 6000U/min)
- Φυγόκεντρος: Gallehamp (England)
- Μηχανικός αναδευτήρας: RZR 1 HEIDOLPH (220Volt, 50 HZ, RPM 280-2200)
- Μαγνητική πλάκα με θέρμανση: ARE VELD Scientifica (Europe) MR Hei Tech [] HEIDOLPH (Germany) (100-1400 RPM, 230/240 Volt, 50/60 HZ)
- Πεχάμετρο: Multi 350i με ηλεκτρόδιο SenTix 41 WTW (Germany)
- Ζυγός ακριβείας: OHAUS Adventurer, μοντέλο AR2140, ± 0.0001 gr

9.1.5. Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Ξηρή ερυθρά ιλύς (παρτίδα σιδηροαλουμίνης: 6ος/2014, του εργοστασίου “Αλουμίνιον της Ελλάδος”)
- Βιομηχανικό θειικό οξύ, H₂SO₄ (98%)

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων προερχόταν από το Αλουμίνιο της Ελλάδος. Η ερυθρά ιλύς ήταν σε μορφή κέικ, το οποίο προκύπτει από την επεξεργασία του βωξιτικού αποβλήτου (πολφού) με φιλτρόπρεσσες, διαδικασία κατά την οποία

απομακρύνεται μέρος της υγρασίας. Η ερυθρά ιλύς που περιλαμβάνεται περιέχει υγρασία σε ποσοστό περίπου 25% και καλείται σιδηροαλουμίνα. ^[15]

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων, απαραίτητο στάδιο ήταν η ξήρανση της ερυθράς ιλύος στο πυριαντήριο (105°C, t = 24h)

9.6 Αναλυτική Διαδικασία

9.6.1. Σύντηξη της ερυθράς ιλύος

Η σύντηξη της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε, αποτελεί ένα βασικό και αρχικό στάδιο της παρούσης έρευνας, ώστε να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα του σκανδίου στην ερυθρά ιλύ. ^[15]

Κατά τη σύντηξη, η ερυθρά ιλύς και το ευτηκτικό μέσο λειοτριβούνται πολύ καλά το καθένα ξεχωριστά και τοποθετούνται στο πυριαντήριο (120°C) μέχρι σταθερού βάρους. Έπειτα, ζυγίζονται 0,4 γραμμάρια ερυθράς ιλύος και 1,2 περίπου γραμμάρια $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_4$ (ευτηκτικό μέσο) και τοποθετούνται σε χωνευτήριο πλατίνας (αναλογία 1:3). Τα συστατικά αναμιγνύονται καλά μέχρις ότου το μίγμα ομογενοποιηθεί. Προστίθεται μικρή ποσότητα ευτηκτικού μέσου ως επικάλυψη (δημιουργία πολύ λεπτής στρώσης στην επιφάνεια). Το χωνευτήριο αφού σκεπαστεί με το καπάκι τοποθετείται σε φούρνο στους 1100°C για 30 min. Μετά την παρέλευση των 30 min το χωνευτήριο αποσύρεται από το φούρνο και τοποθετείται σε κάψα, η οποία περιέχει λίγο νερό (25°C), ώστε να επιτευχθεί ρήξη της δομής του τήγματος (δημιουργία ρωγμών σε όλη τη μάζα του) και αφήνεται να κρυώσει. Στη συνέχεια τοποθετείται σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα σε χαμηλή θερμοκρασία για να πραγματοποιηθεί η διαλυτοποίηση του τήγματος σε ήπιες συνθήκες. Για τη διαλυτοποίηση προστίθενται σταδιακά 7 ml πυκνού HNO_3 και απιονισμένο νερό, ενώ ταυτόχρονα, το διάλυμα αναδεύεται διευκολύνοντας τη διαλυτοποίηση του τήγματος. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στον έλεγχο της θερμοκρασίας του διαλύματος, ώστε να μην ξεπεραστεί το σημείο βρασμού. Όταν διαλυθεί όλη η ποσότητα του τήγματος το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Το χωνευτήριο ξεπλένεται με απιονισμένο νερό δυο-τρεις φορές και το περιεχόμενο μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη, ώστε να αποφευχθούν απώλειες υλικού. Τέλος πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα που

προκύπτει μετά την ανακίνηση της φιάλης πρέπει να είναι διαυγές. Ακολουθεί η ανάλυση του διαλύματος ως προς το σκάνδιο με ICP-OES. [15]

9.6.2.Πειράματα leaching της ερυθράς ιλύος

Οι παράμετροι οι οποίοι ερευνήθηκαν στη διαδικασία leaching ήταν ο χρόνος, η μοριακότητα του θειικού οξέος, η θερμοκρασία και η ανάδευση. Στόχος της έρευνας ήταν η εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων ώστε να επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης σκανδίου.

9.6.2.1.Πειράματα επίδρασης χρόνου εκχύλισης Sc από την ερυθρά ιλύ

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τον έλεγχο της επίδρασης του χρόνου στη διεργασία leaching, έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος ορίστηκε 0,6M H₂SO₄, όπως αναλύθηκε στη μεθοδολογία.

Για την διεξαγωγή του πειράματος, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 0,6M H₂SO₄ από το πυκνό βιομηχανικό θειικό οξύ. Σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 4g ξηρής ερυθρά ιλύος και 200ml υδατικού διαλύματος θειικού οξέος. Η κωνική φιάλη, στην οποία προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα και ρυθμίστηκε η ανάδευση στα 800rpm.

Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία για χρόνους 5min, 15min, 30min και 60min από την έναρξη της διαδικασίας.

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για περίπου 10 min. Το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε, διηθήθηκε υπό κενό και με τη χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Το υγρό συλλέχτηκε για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP OES.

9.6.2.2 Πειράματα επίδρασης της μοριακότητας του θεικού οξέος

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 25^{\circ}\text{C}$), και αναλογία στερεού- υγρού 1/50, οι συγκεντρώσεις θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 0,3M, 0,45M, 0,75M, 0,9M, 1,05M, 1,2M. Ως χρόνος διεξαγωγής της διαδικασίας καθορίστηκαν τα 30min, σύμφωνα με τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου εκχύλισης της παρούσης εργασίας, και λαμβάνοντας υπόψη και προγενέστερες μελέτες. [13,15]

Αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα θεικού οξέος συγκεντρώσεων 0,3M, 0,45M, 0,75M, 0,9M, 1,05M, 1,2M από το πυκνό βιομηχανικό θεικό οξύ.

Σε κωνική φιάλη προστέθηκαν 4gr ερυθράς ιλύος, τα οποία ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό, και προστέθηκαν 200 ml υδατικού διαλύματος θεικού οξέος. Η κωνική φιάλη, στην οποία προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα και ρυθμίστηκε η ανάδευση στα 800 rpm.

Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε και με τις υπόλοιπες μοριακότητες θεικού οξέος, ζυγίζοντας κάθε φορά 4gr ξηρής ερυθρά ιλύος.

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για περίπου 10 min. Το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε, διηθήθηκε υπό κενό και με τη χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Το υγρό συλλέχτηκε για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP OES.

9.6.2.3 Πειράματα επίδρασης της θερμοκρασίας

Η διεξαγωγή των πειραμάτων στη περίπτωση αυτή έλαβε χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες με τη χρήση μαγνητικής πλάκας με θέρμανση.

Οι θερμοκρασίες οι οποίες ελέγχθηκαν είναι: 30, 40, 60, 80°C. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε 1M H_2SO_4 και ανάδευση 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα. Επίσης, έγιναν δειγματοληψίες σε χρόνο 30 min και 60 min.

Αρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος 1M H_2SO_4 από πυκνό θεικό οξύ.

Σε τέσσερις κωνικές φιάλες τοποθετήθηκαν 200 ml υδατικού διαλύματος σε κάθε μια. Σε κάθε κωνική φιάλη, προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε η κάθε μια σε μαγνητική πλάκα, ρυθμίστηκε η ανάδευση στα 800 rpm., και η αντίστοιχη θερμοκρασία για το κάθε ένα. Σταδιακά γινόταν έλεγχος του κάθε διαλύματος με θερμόμετρο.

Η προσθήκη της ερυθράς ιλύος σε κάθε διάλυμα έγινε όταν η θερμοκρασία απέκτησε την επιθυμητή τιμή για το κάθε ένα.

Έπειτα από την προσθήκη της ερυθράς ιλύος στη κωνική φιάλη παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας στα πρώτα 30 min της διεργασίας. Ως το τέλος της διεργασίας (60 min) η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή. Για το λόγο αυτό στην ανάλυση αναφερόμαστε σε θερμοκρασιακό εύρος. Η αύξηση της θερμοκρασίας για κάθε διάλυμα απεικονίζεται στο Πίνακα 9.6.

Πίνακας 9.6: Διακύμανση των θερμοκρασιών κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων

| Διαλύματα | Θερμοκρασία (°C) | | | | Θερμοκρασιακό εύρος (°C) |
|-----------|------------------|---------------|--------|--------|--------------------------|
| | Χωρίς Ερυθρά ιλύ | Με Ερυθρά ιλύ | 30 min | 60 min | |
| Δ1 | 30 | 32 | 32 | 32 | 30-32 |
| Δ2 | 42 | 49 | 52 | 52 | 42-52 |
| Δ3 | 70 | 75 | 96 | 96 | 70-96 |

Η διεξαγωγή της διαδικασίας Leaching σε αρχική θερμοκρασία $T = 80^{\circ}\text{C}$, δεν ήταν εφικτή, καθώς κατά την επαφή της ξηρής ερυθράς ιλύος με το θειικό οξύ, προκλήθηκαν έντονες εξώθερμες αντιδράσεις.

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για περίπου 10 min. Το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε, διηθήθηκε υπό κενό και με τη χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Το υγρό συλλέχτηκε για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP OES.

9.6.2.4 Πειράματα επίδρασης της μάζας της ερυθράς ιλύος (S) προς τον όγκο υγρού εκχυλισής (L) με σταθερό το λόγο στερεού-υγρού 1/50

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές μάζες ερυθράς ιλύος και όγκου του υδατικού διαλύματος θεικού οξέος, διατηρώντας την αναλογία στερεού –υγρού σταθερή, όπως περιγράφεται στο Πίνακα 9.7.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για υδατικό διάλυμα 1M H₂SO₄ και θερμοκρασία T = 25°C.

Πίνακας 9.7: Τιμές της μάζας της ερυθράς ιλύος και του όγκου του υδατικού διαλύματος θεικού οξέος, για τα διαλύματα K1, K2, και K3, των οποίων η αναλογία στερεού-υγρού είναι 1/50

Αναλογία στερεού-υγρού: 1/50

| | Μάζα Ε.Ι. (g) | Όγκος υδατικού διαλύματος H ₂ SO ₄ (ml) |
|-----------|---------------|---|
| K1: 1/50 | 1 | 50 |
| K2: 2/100 | 2 | 100 |
| K3: 4/200 | 4 | 200 |

Σε κωνική φιάλη, τοποθετήθηκαν 100 ml 1M H₂SO₄ και 1gr ερυθράς ιλύος.. Η κωνική φιάλη, στην οποία προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα και ρυθμίστηκε η ανάδευση στα 900 rpm.

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία και για τις υπόλοιπες αναλογίες στερεού υγρού.

Η δειγματοληψία έγινε σε χρονικό διάστημα 60 min.

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για περίπου 10 min. Το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε, διηθήθηκε υπό κενό και με τη χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Το υγρό συλλέχθηκε για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP OES.

9.6.2.5 Πειράματα επίδρασης της ανάδευσης στην εκχύλιση Sc από την ερυθρά ιλύ

Στη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκαν πειράματα ίδιας αναλογίας στερεού-υγρού, 1/50, σε 1M H₂SO₄ και T = 25°C, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του τρόπου ανάδευσης που εφαρμόζεται κατά την διεργασία leaching και του χρόνου. Οι τρόποι ανάδευσης ήταν η μαγνητική ανάδευση, η μηχανική ανάδευση σε διαφορετική κλίμακα, και η μηχανική ανάδευση σε συνδυασμό με την παροχή αέρα. Δειγματοληψία έγινε σε χρονικό διάστημα 60 min από την έναρξη των πειραμάτων. Οι συνθήκες του κάθε πειράματος περιγράφονται στον Πίνακα 9.8.

Πίνακας 9.8: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης (1M H₂SO₄, T = 25°C, t = 60 min, S/L: 1/50)

| Τρόπος ανάδευσης | | 60 min | |
|------------------|----------|---------|----------------|
| | | Sc µg/L | % ανάκτησης Sc |
| S1 | 900 rpm | 1035 | 52.1 |
| S2 | 660 rpm | 946 | 48.1 |
| S3 | 850 rpm | 870.96 | 43.3 |
| S4 | >660 rpm | 1004 | 51.5 |

Πείραμα S1: Σε κωνική φιάλη τοποθετήθηκαν 4 g ερυθρά ιλύος και 200 ml 1M H₂SO₄. Η κωνική φιάλη, στην οποία προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε σε μαγνητική πλάκα και ρυθμίστηκε η ανάδευση στα 900 rpm.

Πείραμα S2: Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη η οποία είναι στερεωμένη στον κάθετο άξονα του μηχανικού αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 4 gr ερυθράς ιλύος και 200 ml 1M H₂SO₄. Προσαρμόστηκε ο μηχανικός αναδευτήρας, ο οποίος διέρχεται στη τρίλαιμη φιάλη από την κεντρική οπή, ενώ οι άλλες δυο οπές σφραγίστηκαν με παραφίλμ. Έπειτα ορίστηκε η ταχύτητα ανάδευσης στη κλίμακα 2 που αντιστοιχεί σε 660 rpm.

Πείραμα S3: Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το πείραμα S2, με τη διαφορά ότι στη περίπτωση αυτή η ταχύτητα ανάδευσης ορίστηκε στη κλίμακα 3, η οποία αντιστοιχεί σε 850 rpm.

Πείραμα S4: Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, η οποία είναι στερεωμένη στον κάθετο άξονα του μηχανικού αναδευτήρα, τοποθετήθηκαν 4 gr ερυθράς ιλύος και 200 ml 1M H₂SO₄. Προσαρμόστηκε ο μηχανικός αναδευτήρας, ο οποίος διέρχεται στη τρίλαιμη φιάλη από την κεντρική οπή. Η παροχή αέρα έγινε με χρήση αντλίας κενού με εμβάπτιση του σωλήνα στο διάλυμα από τη μια οπή, ενώ η τρίτη οπή της φιάλης σφραγίστηκε με παραφίλμ. Έπειτα ορίστηκε η ταχύτητα ανάδευσης στη κλίμακα 2 που αντιστοιχεί σε 660 rpm.

Έπειτα από κάθε δειγματοληψία τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για περίπου 10 min. Το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε, διηθήθηκε υπό κενό και με τη χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Το υγρό συλλέχτηκε για να αναλυθεί με τη μέθοδο ICP OES.



(α)



(β)

Εικόνα 9.4: α) και β) Διατάξεις διεργασίας υδρομεταλλουργικής κατεργασίας με όξινη προσβολή της ερυθράς ιλύος.

Κεφάλαιο 10. Αποτελέσματα- Συζήτηση

Η παρούσα εργασία, είχε ως στόχο τη μελέτη της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας εκχύλισης (leaching) της ερυθράς ιλύος με θειικό οξύ για την μεγιστοποίηση της ανάκτησης του σκανδίου. Συγκεκριμένα, η έρευνα αφορούσε τη μελέτη μερικών παραγόντων οι οποίοι επηρεάζουν την εκχύλιση Sc από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του θειικού οξέος ως μέσο εκχύλισης. Οι παράγοντες που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας, η συγκέντρωση του μέσου εκχύλισης, η ανάδευση, και η θερμοκρασία.

Μετά από το πέρας της διαδικασίας leaching, έγινε μέτρηση του pH του υπερκείμενου υγρού που λήφθηκε. Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε 1M H₂SO₄, η τιμή του pH κυμαινόταν από 0,35-0,5. Όσο αφορά τα πειράματα που έγιναν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, το υπερκείμενο υγρό παρουσίασε μεγαλύτερο pH για μικρότερες συγκεντρώσεις του θειικού οξέος, όπως ήταν αναμενόμενο.

Έπειτα από κάθε διεργασία leaching, ακολούθησε φυγοκέντριση του διαλύματος και διήθηση του υπερκείμενου υγρού υπό κενό με χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45 μm. Τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο ICP-OES.

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων προερχόταν από το “Αλουμίνιο της Ελλάδος”. Η ερυθρά ιλύς ήταν σε μορφή κέικ, το οποίο προκύπτει από την επεξεργασία του βωξιτικού αποβλήτου (πολφού) με φιλτρόπρεσες, διαδικασία κατά την οποία απομακρύνεται μέρος της υγρασίας. Η ερυθρά ιλύς που περιλαμβάνεται περιέχει υγρασία σε ποσοστό περίπου 25% και καλείται σιδηροαλουμίνα.^[15]

Από τη διαδικασία σύντηξης που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο βρέθηκε ότι η ερυθρά ιλύς της παρτίδας 6ος/2014 του Αλουμινίου της Ελλάδας, περιέχει 97 mg/g σκάνδιο.

10.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία leaching

Η σύσταση της ερυθράς ιλύος εξαρτάται από την σύσταση του βωξίτη και τις συνθήκες της διαδικασίας Bayer. Ακόμη και μικροαλλαγές στις συνθήκες της διεργασίας, είναι δυνατό να αλλάξουν τη σύσταση της ερυθράς ιλύος. Η ανάκτηση σπάνιων γαιών αλλά και κύριων

στοιχείων εξαρτάται από τη περιεκτικότητα αυτών στην ερυθρά ιλύ πριν την υδρομεταλλουργική κατεργασία.

Η παρτίδα που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη, ήταν 6ος/2014, στην οποία μετά από τη διαδικασία της σύντηξης, που περιγράφεται σε προγενέστερη ενότητα, βρέθηκε ότι στην ερυθρά ιλύ της συγκεκριμένης παρτίδας περιέχονται 97 µg/g Sc.

Από προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου, διαπιστώνουμε ότι η μέση περιεκτικότητα του σκανδίου στην ερυθρά ιλύ για επιλεγμένες παρτίδες που παρήχθησαν στο χρονικό διάστημα 2001-2011, είναι ίση με $115,6 \pm 12,5$.^[15] Στο Πίνακα 10.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του σκανδίου στην ερυθρά ιλύ για διάφορες παρτίδες.

Πίνακας 10.1: Περιεκτικότητα σκανδίου σε διάφορες παρτίδες της ερυθράς ιλύος.

| Στοιχείο | E.I. (µg/g) 2ος/2001 ^[15] | E.I. (µg/g) 10ος/2007 ^[15] | E.I. (µg/g) 6ος/2011 ^[15] | Μέσος όρος 2001- 2011 (µg/g) ^[15] | E.I. (µg/g) 6ος/2014 |
|----------|---|--|---|---|-------------------------|
| Sc | 107,0 | 130,0 | 110,0 | $115,6 \pm 12,5$. | 97 |

Η χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο XRF. Από την ανάλυση των φασμάτων προέκυψε η περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων που υπάρχουν στην ερυθρά ιλύ, και παρουσιάζεται στο Πίνακα 10.2. Τονίζεται ότι με τη συγκεκριμένη μέθοδο λήφθηκε μια εκτίμηση των στοιχείων και της περιεκτικότητας τους στην ερυθρά ιλύ.

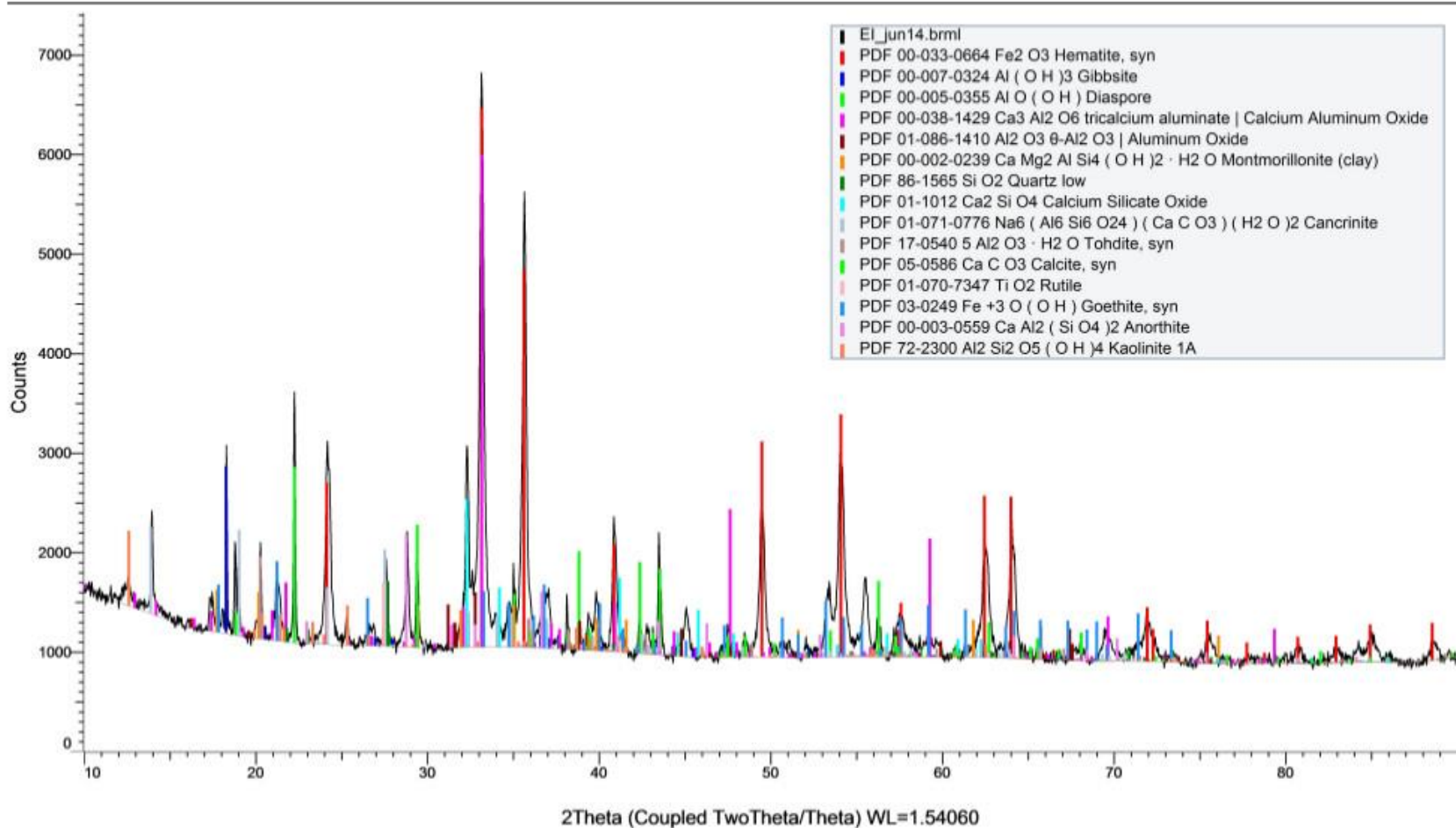
Πίνακας 10.2: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν τη διαδικασία Leaching που προέκυψε από την ανάλυση με την ημιποσοτική μέθοδο XRF. Τα στοιχεία Ti, V, Y βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από αυτή που μπορεί να υπολογιστεί με το όργανο XRF που χρησιμοποιήθηκε.

Πριν τη διεργασία Leaching

| Στοιχείο | Περιεκτικότητα % | Οξείδιο | Περιεκτικότητα % |
|-----------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| Al | 8,435 | Al₂O₃ | 15,94 |
| Si | 4,015 | SiO₂ | 8,59 |
| S | 0,145 | SO₃ | 0,363 |
| K | 0,104 | K₂O | 0,125 |
| Ca | 7,548 | CaO | 10,56 |
| Ti | >3,432 | TiO₂ | >5,72 |
| V | >0,107 | V₂O₅ | >0,192 |
| Cr | 0,168 | Cr₂O₃ | 0,245 |
| Fe | 28,59 | Fe₂O₃ | 40,88 |
| Y | >0,013 | Y | >0,013 |
| La | 0,008 | La | 0,008 |
| Ce | 0,035 | Ce | 0,035 |
| Th | 0,009 | Th | 0,009 |
| U | 0,001 | U | 0,001 |

Από το πίνακα 10.2, παρατηρούμε ότι στην ερυθρά ιλύ πριν την διεργασία leaching, ο σίδηρος αποτελεί το κύριο στοιχείο, και μάλιστα βρίσκεται σε ποσοστό ~28,59%, και ακολουθούν το αλουμίνιο (8,435%), το ασβέστιο (7,548%), το πυρίτιο (4,015%), Ti (>3,432). Τα στοιχεία S, K, V, Cr βρίσκονται ως ίχνη, όπως επίσης και οι σπάνιες γαίες Y, La και Ce. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η ερυθρά ιλύς περιέχει θόριο και ουράνιο ως ιχνοστοιχεία.

Η ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία leaching, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο XRD. Το ακτινοδιάγραμμα που προέκυψε μετά την ανάλυση, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10.1, και στο πίνακα 10.3 οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν.



Διάγραμμα 10.1: Ακτινοδιάγραμμα της ορυκτολογικής σύστασης της ξηρής ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία leaching με τη μέθοδο XRD. Η ερυθρά ιλύς (σιδηροαλουμίνα) προέκυψε από την παραγωγική διαδικασία του Αλουμινίου της Ελλάδας (παρτίδα 6ος/2014)

Πίνακας 10.3: Ορυκτολογική σύσταση της ξηρής ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία εκχύλισης, η οποία προέκυψε με τη μέθοδο XRD.

| Ορυκτολογική φάση | Ερυθρά ιλύς πριν το leaching |
|--|------------------------------|
| Αιματίτης, Fe_2O_3 | +++ |
| Γκιπσίτης, $Al(OH)_3$ | ++ |
| Διάσπορος, $AlO(OH)$ | ++ |
| Αργιλικό τριασβέστιο, $Ca_3Al_2O_6$ | +++ |
| Οξείδιο του αλουμινίου, Al_2O_3 | (+) |
| Μοντοριλονίτης, $CaMg_2AlSi_4(OH)_2 \cdot H_2O$ | (+) |
| Χαλαζίας, SiO_2 | + |
| Οξείδιο πυριτικού ασβεστίου, Ca_2SiO_4 | ++ |
| Κανκρινίτης, $(Al_6Si_6O_{24})(CaCO_3)(H_2O)_2$ | + |
| Tohdite, $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ | (+) |
| Ασβεστίτης, $CaCO_3$ | (+) |
| Ρουτίλιο, TiO_2 | + |
| Γκαιτίτης, $FeO(OH)$ | + |
| Ανορθίτης, $CaAl_2(SiO_4)_2$ | + |
| Καολινίτης, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | (+) |

+++ μεγάλη συγκέντρωση, ++ αρκετή συγκέντρωση, + μικρή συγκέντρωση, (+) ίχνη

Η κύρια ορυκτολογική φάση που ανιχνεύεται στην ερυθρά ιλύ πριν την υδρομεταλλουργική κατεργασία είναι ο αιματίτης (δύο κύριες κορυφές: $2\theta=33^\circ$ και $2\theta=35,5^\circ$). Σε μικρότερο ποσοστό προσδιορίζουμε το γκιμίτη, το διάσπορο, το οξειδίο του πυριτικού αβεστίου, το αργιλικό τριασβέστιο, ενώ σε ακόμη μικρότερα ποσοστά έως και ιχνοποσότητες ανιχνεύονται άλλες ενώσεις, όπως μοντμοριλονίτης, ασβεστίτης, χαλαζίας, tohdite, κανκρινίτης, ρουτίλιο, γκαιτίτης ανορθίτης και καολινίτης, τις οποίες παρατηρούμε στο αντίστοιχο ακτινοδιάγραμμα (Διάγραμμα 10.1) και στο Πίνακα 10.3.

Όπως έχει αναφερθεί, σε προγενέστερη έρευνα του εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκαν οι παρτίδες της ερυθράς ιλύος 2ος/2001 (πολφός), 10ος/2007 (σιδηροαλούμινα) και 6ος/2011 (σιδηροαλούμινα) της ερυθράς ιλύος, στα πλαίσια της οποίας πραγματοποιήθηκε και ορυκτολογική ανάλυση.^[15]

Συγκρίνοντας την ερυθρά ιλύ της υπό μελέτη παρτίδας (6ος/2014) με την ερυθρά ιλύ προηγούμενων παρτίδων (Πίνακας 10.4) παρατηρείται ότι οι κύριες φάσεις παραμένουν σχεδόν ίδιες. Η κύρια διαφοροποίηση εντοπίζεται στο ποσοστό του διασπόρου, όπου στην ερυθρά ιλύ της παρτίδας 6ος/2014, βρέθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό. Επίσης, όσο αφορά τις ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν σε ιχνοποσότητες, δεν παρατηρούνται διαφορές, με εξαίρεση τις ορυκτές φάσεις ρουτίλιο, ανορθίτης καολινίτης, καλσίτης, tohdite, οι οποίες δεν ανιχνεύτηκαν στις προηγούμενες παρτίδες.

Γενικά, η βασική ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος του εργοστασίου “Αλουμίνιον της Ελλάδος” δεν μεταβάλλεται και μπορεί να χαρακτηριστεί περίπου σταθερή σε βάθος χρόνου. Οι μικρές μεταβολές που παρατηρήθηκαν οφείλονται στην σύσταση του αρχικού βωξίτη, στις συνθήκες κατεργασίας κατά τη μέθοδο Bayer αλλά και στην προσθήκη τροπικού βαιμιτικού βωξίτη χωρίς όμως να επηρεάσει σημαντικά την ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος.

Οι διαφοροποιήσεις στη διαδικασία Bayer, λαμβάνουν χώρα ανάλογα με τη σύσταση του βωξίτη. Ιδιαίτερα όταν υπάρχει σημαντικό ποσοστό διασπόρου στο βωξίτη, είθισται να γίνεται ανάμιξη του βωξίτη με βαιμιτικού (τροπικού) βωξίτη, όπου το διάσπορο βρίσκεται σε μικρότερα ποσοστά, ώστε να μην υπάρχει απαίτηση για υψηλή θερμοκρασία και πίεση κατά την εκχύλιση

του βωξίτη. Υπενθυμίζεται, ότι το διάσπορο διαλύεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με το βαιμίτη και το γκιψίτη.

Γνωρίζουμε ήδη, ότι το Αλουμίνιο της Ελλάδας αναμιγνύει τον ελληνικό βωξίτη με τροπικό βωξίτη, διότι στον ελληνικό βωξίτη περιέχεται διάσπορο σε σημαντική περιεκτικότητα, κάτι το οποίο μπορούμε να πούμε ότι επαληθεύσαμε μέσω της ορυκτολογικής μελέτης μας για τη συγκεκριμένη παρτίδα.

Πίνακας 10.4: Σύγκριση της ορυκτολογικής σύστασης των παρτίδων της ερυθρά ιλύος και της σιδηροαλούμινας από την παραγωγική διαδικασία της βιομηχανίας “Αλουμίνιο της Ελλάδας”

| | Ερυθρά ιλύς 2001 [15] | Σιδηροαλούμινα 2007 [15] | Σιδηροαλούμινα 2011 [15] | Σιδηροαλούμινα 2014 |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|
| Αιματίτης, Fe_2O_3 | +++ | +++ | ++ | +++ |
| Διάσπορος, $AlO(OH)$ | + | (+) | (+) | ++ |
| Γκιψίτης, $Al(OH)_3$ | ++ | + | + | ++ |
| Μοντμοριλονίτης, $CaMg_2AlSi_4(OH)_2 \cdot H_2O$ | ++ | ++ | ++(+) | (+) |
| Γκαιτίτης, $FeO(OH)$ | - | ++ | + | + |
| Αργιλικό τριασβέστιο, $Ca_3Al_2O_6$ | + | + | + | +++ |
| Οξείδιο του αργιλίου, Al_2O_3 | + | + | + | (+) |
| Κανκρινίτης, $(Al_6Si_6O_{24})(CaCO_3)(H_2O)_2$ | + | ++ | ++ | + |
| γ-ορθοπυριτικό ασβέστιο, $Ca_3Al_2O_6$ | + | + | - | - |
| Οξείδιο πυριτικού ασβεστίου, Ca_2SiO_4 | - | - | - | ++ |
| Μοσχοβίτης, $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ | - | ++ | ++ | - |
| Χαλαζίας, SiO_2 | (+) | (+) | (+) | + |
| $Na(TiO_2)$ | - | (+) | (+) | - |
| Tohdite, $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ | - | - | - | (+) |
| Καλσίτη, $CaCO_3$ | - | - | - | (+) |
| Ρουτίλιο, TiO_2 | - | - | - | + |
| Ανορθίτης, $CaAl_2(SiO_4)_2$ | - | - | - | + |
| Καολινίτης, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ | - | - | - | (+) |

+++ μεγάλη συγκέντρωση, ++ αρκετή συγκέντρωση, + μικρή συγκέντρωση, (+) ίχνη, - καθόλου,
++(+) αύξηση της συγκέντρωσης, δε ξεπερνά την κύρια ορυκτή φάση

10.2. Μελέτη επίδρασης ορισμένων παραγόντων κατά τη διεργασία leaching ως προς την παραλαβή του Sc

Όπως έχει αναφερθεί, στόχος της παρούσης εργασίας ήταν η μελέτη επίδρασης του χρόνου εκχύλισης, της μοριακότητας του θειικού οξέος, της θερμοκρασίας και της ανάδευσης που εφαρμόζονται κατά την εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ.

Μετά από το πέρας της διαδικασίας leaching, έγινε μέτρηση του pH του υπερκείμενου υγρού που λήφθηκε. Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε 1M H₂SO₄, η τιμή του pH κυμαινόταν από 0,35 – 0,5. Όσο αφορά τα πειράματα που έγιναν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, το υπερκείμενο υγρό παρουσίασε μεγαλύτερο pH για μικρότερες συγκεντρώσεις του θειικού οξέος, όπως ήταν αναμενόμενο.

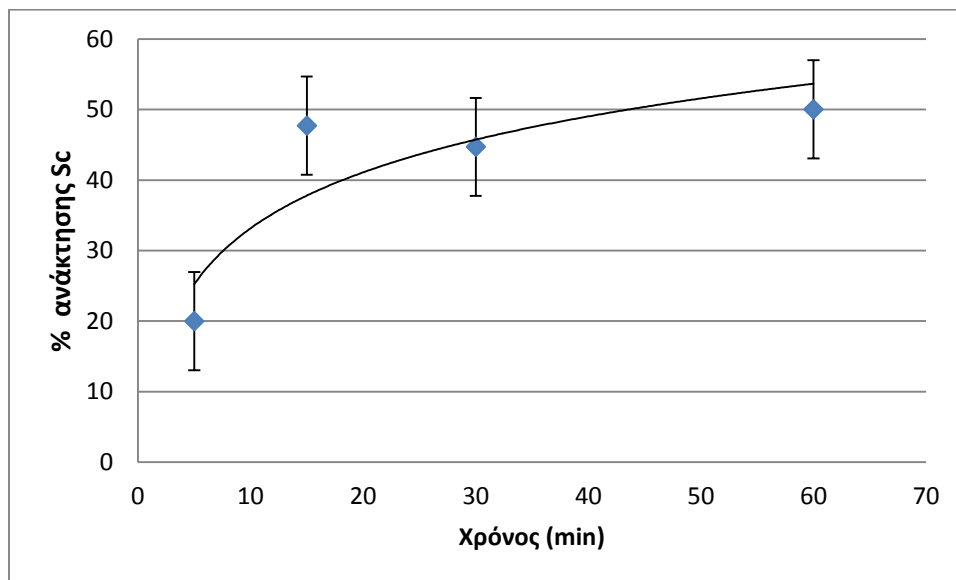
Έπειτα από κάθε διεργασία leaching, ακολούθησε φυγοκέντριση του διαλύματος και διήθηση του υπερκείμενου υγρού υπό κενό με χρήση διηθητικού χαρτιού 0,45μm. Τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο ICP-OES.

10.2.1. Επίδραση χρόνου leaching του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ

Λαμβάνοντας υπόψη την προηγούμενη αντίστοιχη μελέτη που πραγματοποίησε το εργαστήριο^[13-15] κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε 0,6M HNO₃ για την εκχύλιση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, η επίδραση του παράγοντα χρόνου, έλαβε χώρα σε συγκέντρωση θειικού οξέος 0,6M H₂SO₄. Η διαδικασία leaching, στη περίπτωση αυτή, έγινε σε διαφορετικούς χρόνους, 5, 15, 30 και 60 min.

Ο χρόνος επαφής της ερυθράς ιλύος με το μέσο εκχύλισης σχετίζεται με την ολοκλήρωση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα μέχρι να επέλθει η ισορροπία αυτού, αποφεύγοντας συνδυασμούς που μπορούν να γίνουν σε παρατεταμένους χρόνους. Σε χρονικό διάστημα 5 min, η ποσότητα του σκανδίου που ανακτάται είναι αρκετά μικρή, σχεδόν 20%, ενώ για τους υπόλοιπους χρόνους τα μεγέθη είναι συγκρίσιμα. Αυτό συμβαίνει γιατί σε χρόνο μόλις 5 λεπτών, δεν έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα του οξέος με την ξηρή ερυθρά ιλύ.

Στο Πίνακα 10.5 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις ανάκτησης του σκανδίου και τα ποσοστά ανάκτησης για όλους του χρόνους, καθώς και το διάγραμμα με τα ποσοστά ανάκτησης του σκανδίου. Όπως γίνεται αντιληπτό, με την αύξηση του χρόνου εμφανίζεται αυξητική τάση ανάκτησης του σκανδίου. Για το χρονικό διάστημα που μελετήθηκε, η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου επιτεύχθηκε για χρόνο leaching 60 min, με συγκρίσιμη ανάκτηση σε χρόνο 30 min.

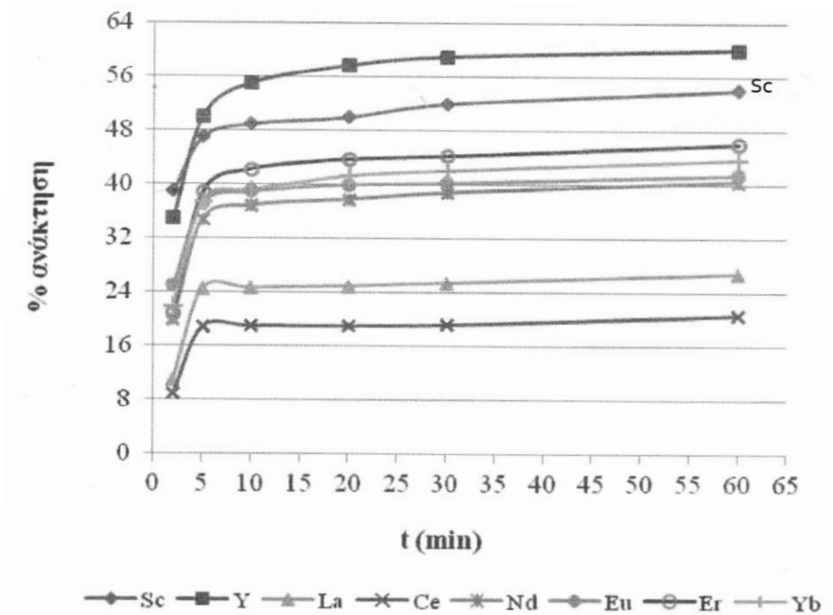


Διάγραμμα 10.2: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης της ερυθράς ιλύος σε εργαστηριακή κλίμακα (0,6M H₂SO₄, T = 25°C, S/L= 1/50, ανάδευση 800 rpm)

Πίνακας 10.5: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης της ερυθράς ιλύος (0,6M H₂SO₄, T = 25°C, S/L = 1/50)

| Time (min) | Συγκέντρωση ανάκτησης Sc (µg/L) στο διάλυμα έκπλυσης | % ανάκτησης Sc |
|------------|---|----------------|
| 5 | 387.7 | 19.9 |
| 15 | 925.6 | 47.7 |
| 30 | 867.2 | 44.7 |
| 60 | 970.7 | 50.0 |

Μια μελέτη υδρομεταλλουργικής κατεργασίας εκχύλισης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ πραγματοποιήθηκε σε πιλοτική κλίμακα και χρησιμοποίησε το νιτρικό οξύ ως μέσο εκχύλισης. Μέρος της έρευνας, αποτελούσε η επίδραση του χρόνου στο ποσοστό ανάκτησης. Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν οι εξής: 0,6M HNO₃, αναλογία στερεού υγρού 1/50, T = 25°C. Έγινε δειγματοληψία για το χρονικό διάστημα 2 – 60 min. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η περισσότερη ποσότητα του σκανδίου ανακτάται στα 5 πρώτα λεπτά της διαδικασίας, καθώς η αντίδραση είναι γρήγορη. Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου, σ' αυτή τη περίπτωση, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 10.3, επιτυγχάνεται σε χρόνο 60 min ^[13,15,42] και είναι ίσο με ~55%.



Διάγραμμα 10.3: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης της ερυθράς ιλύος σε πιλοτική κλίμακα (0,6M HNO₃, T = 25°C, S/L = 1/50) ^[15]

Όπως γίνεται αντιληπτό, υπάρχει μια αυξητική τάση του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με την πάροδο του χρόνου, και στις δυο περιπτώσεις (Εργαστηριακή κλίμακα με χρήση θειικού οξέος (Διάγραμμα 10.2) και πιλοτική κλίμακα με χρήση νιτρικού οξέος (Διάγραμμα 10.3). Η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με χρήση θειικού οξέος επιτυγχάνεται σε χρόνο 60 min και είναι ίση με 50% και στη περίπτωση του νιτρικού οξέος για τον ίδιο χρόνο είναι ίση με 55%.

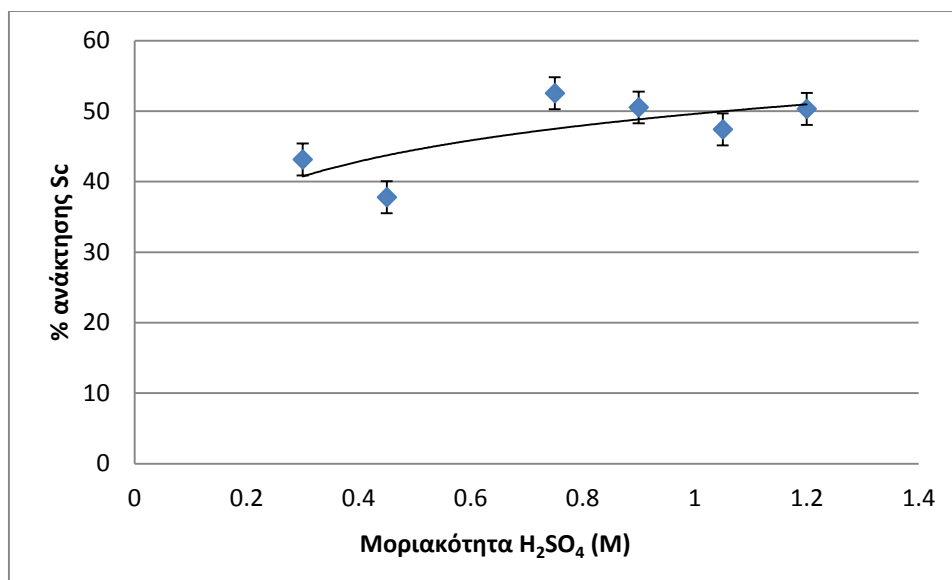
Σημειώνεται ότι η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε υπό τις ίδιες συνθήκες, ωστόσο η κινητική στις δύο περιπτώσεις είναι διαφορετική.

10.2.2 Επίδραση της μοριακότητας του H_2SO_4 ως μέσο εκχύλισης (leaching) του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ

Το θειικό οξύ είναι ένα ισχυρό διαβρωτικό και καυστικό οξύ σε υψηλές συγκεντρώσεις. Δεδομένου ότι τα πειράματα θα διεξάγονταν σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 25^\circ C$), και αναλογία στερεού-υγρού 1/50, οι συγκεντρώσεις θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 0,3M, 0,45M, 0,75M, 0,9M, 1,05M, 1,2M. Τα πειράματα της μελέτης αυτής διεξήχθησαν σε χρόνο 30 min, για εξοικονόμηση χρόνου, καθώς τα ποσοστά ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, όπως μελετήθηκε ανωτέρω, είναι συγκρίσιμα για τους χρόνους 30 min και 60 min.

Πίνακας 10.6: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, σε διαφορετικές μοριακότητες H_2SO_4 ($T = 25^\circ C$, $S/L = 1/50$, $t = 30$ min)

| Μοριακότητα H_2SO_4 (M) | Συγκέντρωση ανάκτησης Sc ($\mu g/L$) στο διάλυμα έκπλυσης | % ανάκτησης Sc |
|------------------------------|--|----------------|
| 0.3 | 836.5 | 43.1 |
| 0.45 | 732.6 | 37.7 |
| 0.75 | 1019 | 52.5 |
| 0.9 | 979.9 | 50.5 |
| 1.05 | 920 | 47.4 |
| 1.2 | 976.1 | 50.3 |



Διάγραμμα 10.4: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει της μοριακότητας του H₂SO₄ (T = 25°C, S/L = 1/50, t = 30 min).

Όπως παρατηρούμε, τόσο στον Πίνακα 10.6, το χαμηλότερο ποσοστό ανάκτησης σκανδίου εμφανίζεται σε συγκέντρωση 0,45M H₂SO₄, μόλις 37,7%, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης σκανδίου επιτυγχάνεται σε 0,75M H₂SO₄, με 52,5% ανάκτηση Sc.

Από το Διάγραμμα 10.4, διαπιστώνουμε ότι η τάση που εμφανίζει η ανάκτηση του σκανδίου συναρτήσει της μοριακότητας του θεικού οξέος είναι αυξητική και δημιουργείται ένα μικρό πλατό γύρω από τη τιμή 1M H₂SO₄.

Επίσης, η κοκκομετρία της ερυθράς ιλύος σχετίζεται με την αλληλεπίδραση αυτής με το οξύ. Αν και η κοκκομετρία δεν αφορούσε τη παρούσα μελέτη, οφείλουμε να τονίσουμε ότι, θεωρητικά τουλάχιστον, όσο μικρότερη είναι η κοκκομετρία του στερεού τόσο μεγαλύτερη θα είναι η επιφάνεια επαφής του με το μέσο εκχύλισης, άρα και η ανακτώμενη ποσότητα του μετάλλου που ανακτάται.

10.2.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση Sc από την ερυθρά ιλύ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι πιο δραστικό. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα της διεργασίας leaching σε διαφορετικές θερμοκρασίες (30, 40, 70 °C). Οφείλουμε να τονίσουμε ότι όσο πιο υψηλή ήταν η θερμοκρασία, η επαφή του οξέος με την ερυθρά ιλύ ήταν έντονη. Έπειτα από την προσθήκη της ερυθρά ιλύος στη κωνική φιάλη, η οποία ήταν πάνω σε μαγνητικό πλάκα υπό θέρμανση, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας στα πρώτα 30 min της διεργασίας, όπως απεικονίζεται στο Πίνακα 10.7. Ως το τέλος της διεργασίας (60 min) η θερμοκρασία παρέμεινε σταθερή. Για το λόγο αυτό αναφερόμαστε σε θερμοκρασιακό εύρος.

Πίνακας 10.7: Διακύμανση των θερμοκρασιών κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων

| Διαλύματα | Θερμοκρασία (°C) | | | | Θερμοκρασιακό εύρος (°C) |
|-----------|-------------------|----------------|--------|--------|--------------------------|
| | Χωρίς Ερυθρά ιλύς | Με Ερυθρά ιλύς | 30 min | 60 min | |
| Δ1 | 30 | 32 | 32 | 32 | 30 – 32 |
| Δ2 | 42 | 49 | 52 | 52 | 42 – 52 |
| Δ3 | 70 | 75 | 96 | 96 | 70 – 96 |

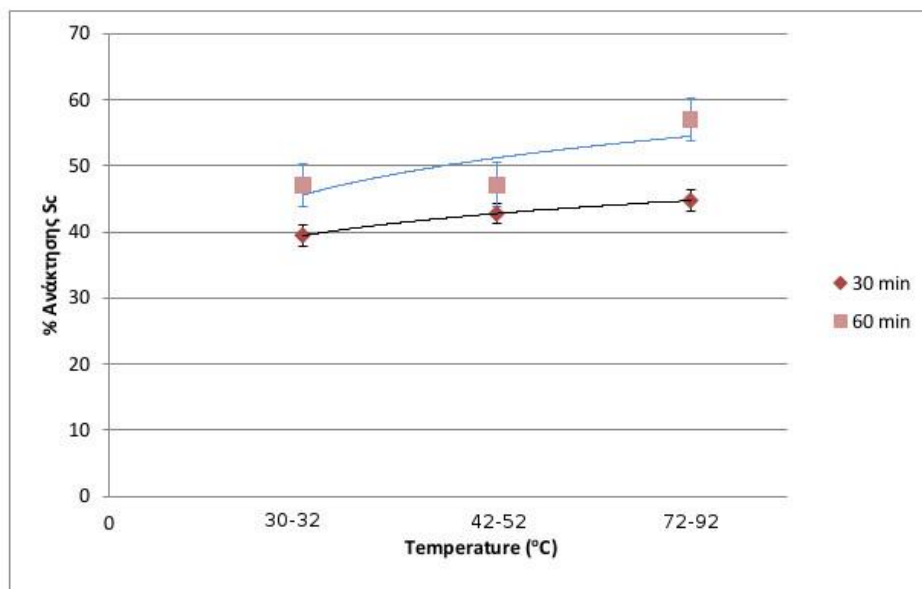
Η διεξαγωγή της διαδικασίας Leaching σε αρχική θερμοκρασία $T = 80^{\circ}\text{C}$, δεν ήταν εφικτή, καθώς κατά την προσθήκη της ξηρής ερυθράς ιλύος με το θειικό οξύ, προκλήθηκαν έντονες εξώθερμες αντιδράσεις.

Σημειώνεται, ότι τα πειράματα διεξήχθησαν σε 1M H_2SO_4 και ανάδευση 800 rpm με μαγνητικό αναδευτήρα. Επίσης, έγιναν δειγματοληψίες σε χρόνο 30 min και 60 min.

Τα αποτελέσματα της έρευνας παρατίθενται στο Πίνακα. 10.8

Πίνακας 10.8: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη (1M H₂SO₄, S/L= 1/50, t = 30 min και 60 min, ανάδευση: 800 rpm)

| Θερμοκρασία (°C) | Χρόνος δειγματοληψίας | Συγκέντρωση ανάκτησης Sc (μg/L) | % ανάκτησης Sc |
|------------------|-----------------------|---------------------------------|----------------|
| T1 (30 – 32) | 30 min | 774.9 | 39.4 |
| | 60 min | 925 | 47.1 |
| T2 (42 – 52) | 30 min | 832.8 | 42.7 |
| | 60 min | 918.48 | 47.01 |
| T3(70 – 96) | 30 min | 798.5 | 44.7 |
| | 60 min | 875.9 | 57.0 |



Διάγραμμα 10.5: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει της θερμοκρασίας σε χρόνο 30min και 60min (1M H₂SO₄, S/L: 1/50, t = 30min και 60 min, ανάδευση: 800 rpm).

Όπως παρατηρούμε από το Διάγραμμα 10.5, και για τις δύο δειγματοληψίες, η θερμοκρασία επηρεάζει την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με την χρήση θειικού οξέος. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται αύξηση της ανάκτησης του σκανδίου με την αύξηση της θερμοκρασίας, ωστόσο η τάση είναι πιο έντονη για τα θερμοκρασιακά εύρη στη δειγματοληψία των 60 min.

Στη περίπτωση των 30 min, το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπου τελικά για το θερμοκρασιακό εύρος 70 – 96°C αποκτά τη τιμή 44.7%. Επίσης, παρατηρούμε ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου σε σχέση με το κάθε θερμοκρασιακό εύρος, αυξάνεται κατά δύο μονάδες περίπου.

Όσο αφορά τη δειγματοληψία των 60 min, οι ανακτήσεις που επιτυγχάνονται είναι μεγαλύτερες. Αν και στο θερμοκρασιακό εύρος των T1 και T2, οι ανακτήσεις του σκανδίου είναι ίδιες, περίπου 47%, στο θερμοκρασιακό εύρος T3, το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ είναι ίσο με 57%.

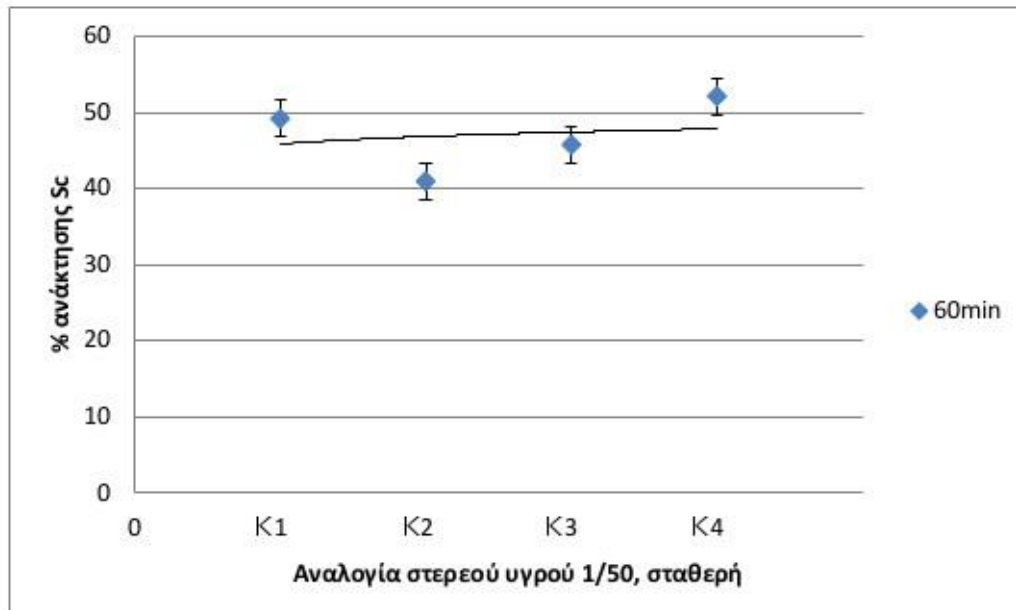
10.2.4. Επίδρασης της μάζας της ερυθράς ιλύος (S) προς όγκο υγρού εκχύλισης (L) με σταθερό το λόγο στερεού-υγρού 1/50

Η ανάδευση αποτελεί σημαντική παράμετρο αύξησης της απόδοσης διεργασιών με μεταφορά μάζας επιτυγχάνοντας τη συνεχή αιώρηση των κόκκων του στερεού στο διάλυμα κατεργασίας και την επαφή τους με όλο τον όγκο του υγρού. Έτσι πραγματοποιείται μεταφορά μάζας από το στερεό στο υγρό και παράλληλα το διάλυμα ομογενοποιείται. ^[15]

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ανάδευσης (ταχύτητα ανάδευσης) αλλά και του τρόπου ανάδευσης του διαλύματος κατά τη διαδικασία της εκχύλισης. Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση της μαγνητικής ανάδευσης σε συνδυασμό με την αναλογία στερεού-υγρού. Συγκεκριμένα, η αναλογία στερεού-υγρού διατηρήθηκε σταθερή, μεταβάλλοντας τη μάζα της ερυθράς ιλύος και τον όγκο του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος, όπως περιγράφεται στο Πίνακα 10.9. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα υπό θέρμανση. Η ανάδευση έγινε στα 900 rpm με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα.

Πίνακας 10.9: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς, στην ίδια αναλογία στερεού-υγρού μεταβάλλοντας τη μάζα της ερυθράς ιλύος και τον όγκο του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος (1M H₂SO₄, T = 25°C, t = 60 min, ανάδευση: 900 rpm, αναλογία S/L= 1/50)

| Αναλογία στερεού-υγρού | | | Συγκέντρωση ανάκτησης Sc (μg/L) | % ανάκτησης Sc |
|------------------------|---------------|---|---------------------------------|----------------|
| | Μάζα Ε.Ι. (g) | Όγκος υδατικού διαλύματος H ₂ SO ₄ (ml) | | |
| K1: 1/50 | 1 | 50 | 1014.84 | 49.1 |
| K2: 2/100 | 2 | 100 | 804.96 | 40.9 |
| K3: 4/200 | 4 | 200 | 887.76 | 45.7 |
| K4: 4/200 | 4 | 200 | 1035 | 52,1 |



Διάγραμμα 10.6: Γράφημα % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύς συναρτήσει της αναλογίας στερεού-υγρού 1/50 στην ίδια αναλογία στερεού-υγρού μεταβάλλοντας τη μάζα της ερυθράς ιλύος και τον όγκο του υδατικού διαλύματος θειικού οξέος (1M H₂SO₄, T = 25°C, t = 60 min, ανάδευση: 900 rpm).

Από το Διάγραμμα 10.6, διαπιστώνουμε ότι η τάση ανάκτηση του σκανδίου είναι σχεδόν σταθερή και συνεπώς η ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση θειικού οξέος και σε αναλογία στερεού-υγρού ίση με 1/50, δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της μάζας της ερυθράς ιλύος σε αντιστοιχία με τον όγκο του υδατικού θειικού οξέος.

10.2.5. Επίδραση της ανάδευσης στην εκχύλιση του Sc από την ερυθρά ιλύ

Η μελέτη της επίδρασης της ανάδευσης, συνεχίστηκε με πειράματα που έλαβαν χώρα τόσο σε κωνικές φιάλες, αλλά και σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Στη δεύτερη περίπτωση, η ανάδευση ήταν μηχανική (σε διαφορετικές τιμές rpm), και συνδυάστηκε και με την παροχή αέρα.

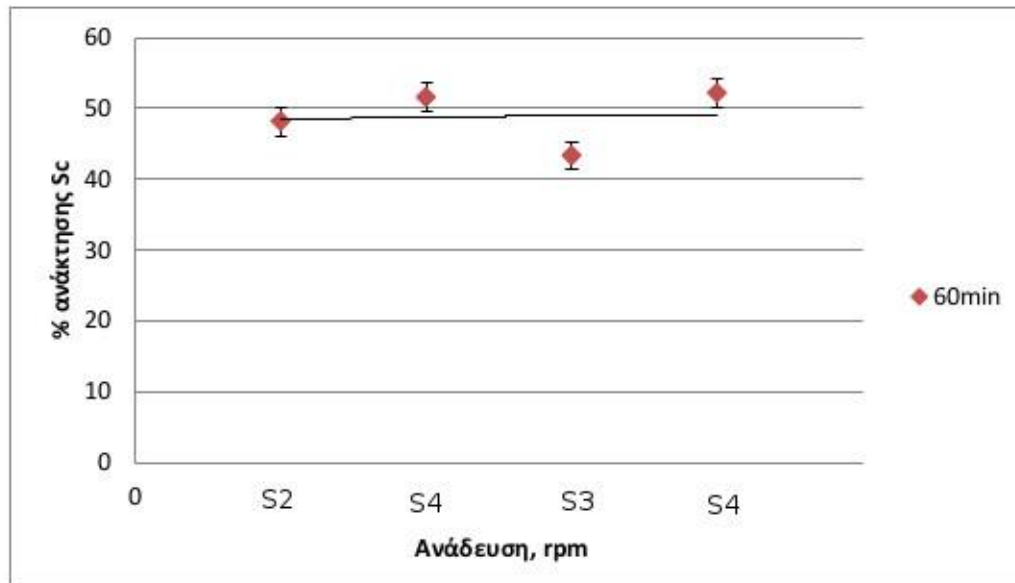
Οι δειγματοληψίες έγιναν σε χρόνο 60 min. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Πίνακα 10.10.

Πίνακας 10.10: Συγκεντρώσεις ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ, με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης (1M H₂SO₄, T = 25°C, t = 60 min, S/L = 1/50)

| Τρόπος ανάδευσης | | 60 min | |
|------------------|----------|---------|----------------|
| | | Sc µg/L | % ανάκτησης Sc |
| S1 | 900 rpm | 1035 | 52.1 |
| S2 | 660 rpm | 946 | 48.1 |
| S3 | 850 rpm | 870.96 | 43.3 |
| S4 | >660 rpm | 1004 | 51.5 |

- S1: Το πείραμα διεξάχθηκε σε κωνική φιάλη, επάνω σε μαγνητική πλάκα, και εφαρμόστηκε μαγνητική ανάδευση.
- S2: Το πείραμα διεξάχθηκε σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη, εφαρμόστηκε μηχανική ανάδευση σε scale 2.
- S3: Το πείραμα διεξάχθηκε σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη, εφαρμόστηκε μηχανική ανάδευση σε scale 3.

- S4: Το πείραμα διεξάχθηκε σε σφαιρική τρίλαιμη φιάλη, εφαρμόστηκε μηχανική ανάδευση σε scale 2, και παροχή αέρα που έγινε με χρήση αντλίας κενού με εμβάπτιση του σωλήνα στο διάλυμα. Η ταχύτητα ανάδευσης σε αυτή τη περίπτωση δεν ήταν μεγαλύτερη των 850 rpm.



Διάγραμμα 10.7: Γράφημα συγκεντρώσεων ανάκτησης Sc και % ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ με διαφορετικό τρόπο ανάδευσης και σε διαφορετικό χρόνο (1M H₂SO₄, T = 25°C, S/L = 1/50)

Στο Διάγραμμα 10.7 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάκτησης του σκανδίου από την διεργασία leaching με διαφορετικούς τρόπους ανάδευσης και κατά συνέπεια διαφορετική τιμή rpm. Η πρώτη εικόνα που λαμβάνουμε από το παραπάνω γράφημα είναι ότι σε χρόνο 60 min το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου λαμβάνει υψηλότερες τιμές για όλους τους τρόπους ανάδευσης.

Το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου επιτεύχθηκε σε χρόνο 60 min με τη μαγνητική ανάδευση (S1) και με την μηχανική ανάδευση σε συνδυασμό με τον αέρα (S4), και βρέθηκε ίσο με 52,1% και 51,5% αντίστοιχα. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι εμφανίζεται σταθερή τάση ανάκτησης του σκανδίου με την αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης.

10.2.6 Συμπεράσματα ενότητας

Η παραπάνω μελέτη αφορούσε την επίδραση ορισμένων παραγόντων στην ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με χρήση θειικού οξέος. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι σε χρόνο 60 min επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, με τη τιμή του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου να είναι συγκρίσιμη με αυτή που εμφανίζεται στο χρόνο έκπλυσης των 30 min. Συνεχίζοντας την έρευνα μας, διαπιστώσαμε ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, εμφανίζοντας ένα πλατό γύρω από τη τιμή 1M H₂SO₄. Όσο αφορά τη θερμοκρασία, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό διάστημα 72 – 92°C, παρατηρήθηκε η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου (57%). Ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η ανάδευση καθώς και η τιμής της ταχύτητας ανάδευσης δεν επηρεάζει την ανάκτηση του σκανδίου.

Συνοψίζοντας, από τη παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων με τις οποίες επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό ανάκτησης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ είναι: α) χρόνος έκπλυσης 60 min (50%), β) μοριακότητα θειικού οξέος : 1M H₂SO₄ (47%) γ) θερμοκρασία : 72 – 92°C (57%) και δ) ανάδευση: 900 rpm (52.1%)

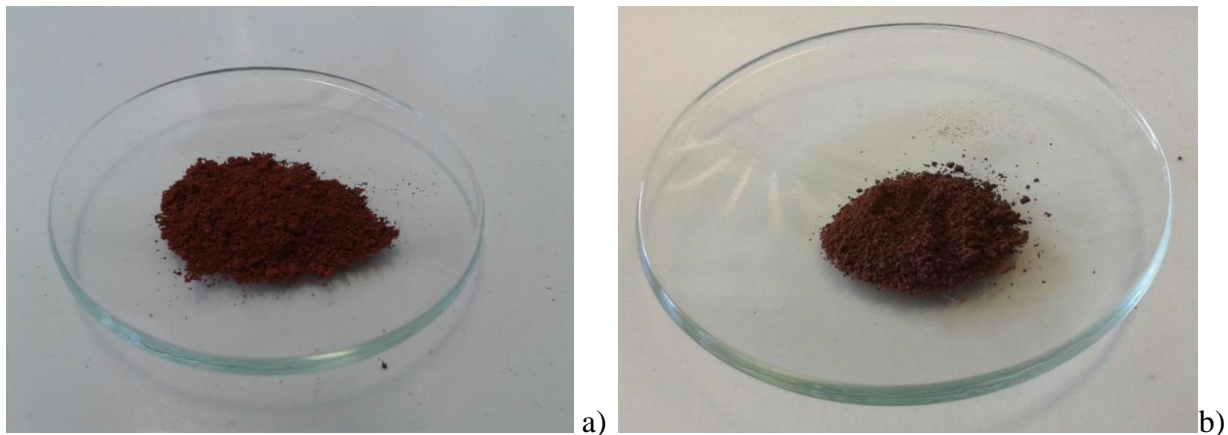
Στο σημείο αυτό, οφείλουμε να τονίσουμε ότι από τη μελέτη αυτή, λαμβάνουμε μια εικόνα για την επίδραση των συγκεκριμένων παραγόντων στην ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του θειικού οξέος. Η έρευνα συνεχίζεται από ερευνητική ομάδα της κυρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, με τη μελέτη επιπλέον παραγόντων όπως είναι το pH, η κοκκομετρία της ερυθράς ιλύος κα. έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια σφαιρική εικόνα για την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ και την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών.

10.2.7. Οπτικός χαρακτηρισμός της ερυθρά ιλύος πριν και μετά την κατεργασία leaching

Οπτικά, η ερυθρά ιλύς πριν και μετά την διεργασία leaching, παρουσιάζει διαφορές. Όπως διακρίνουμε και στις παρακάτω εικόνες. Η ερυθρά ιλύς πριν την διεργασία έχει ανοιχτό κόκκινο χρώμα, και απαλή υφή. Μετά τη διεργασία, η ερυθρά ιλύς αποκτά ένα σκουροκόκκινο

χρώμα, το υλικό εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα και την τάση να δημιουργούνται συσσωματώματα.

Μετά τη ξήρανση της ερυθράς ιλύος μετά τη διαδικασία leaching, το υλικό που λάβαμε ήταν μια συνεκτική σφιχτή μάζα. Από προγενέστερες μελέτες του εργαστηρίου, γνωρίζουμε ότι κάτι αντίστοιχο δεν συνέβαινε με τη χρήση νιτρικού οξέος ως μέσο εκχύλισης.



Εικόνα 10.1: a)Αριστερά: ξηρή ερυθρά ιλύς πριν το leaching. b)Δεξιά: ξηρή ερυθρά ιλύς μετά τη διαδικασία leaching. Διακρίνουμε τη χρωματική διαφορά των δύο υλικών.

10.2.8. Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία (leaching)

Για την χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος μετά την διεργασία leaching, λήφθηκαν φάσματα XRF, από την ανάλυση των οποίων προέκυψαν οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων της ερυθράς ιλύος μετά την υδρομεταλλουργικής κατεργασία.

Πίνακας 10.11: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος μετά τη διαδικασία Leaching.

Μετά τη διεργασία Leaching

| Στοιχείο | Περιεκτικότητα % | Οξείδια | Περιεκτικότητα % |
|----------|------------------|--------------------------------|------------------|
| Al | 4,187 | Al ₂ O ₃ | 7,91 |
| Si | 0,7906 | SiO ₂ | 1,692 |
| S | 11,05 | SO ₃ | 27,58 |
| K | 0,0027 | K ₂ O | <0,0002 |
| Ca | 2,249 | CaO | 3,147 |
| Ti | 1,177 | TiO ₂ | 1,964 |
| V | 0,0468 | V ₂ O ₅ | 0,083 |
| Cr | 0,914 | Cr ₂ O ₃ | 0,133 |
| Fe | 19,38 | Fe ₂ O ₃ | 27,71 |
| Y | 0,00402 | Y | >0,004 |
| La | 0,0067 | La | 0,006 |
| Ce | 0,0156 | Ce | 0,015 |
| Th | 0,00585 | Th | 0,005 |
| U | <0,00021 | U | <0,0002 |

Από το πίνακα 10.11, παρατηρούμε ότι στην ερυθρά ιλύ μετά τη διεργασία leaching, το στοιχείο το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό είναι ο σίδηρος. Τα άλλα κύρια στοιχεία είναι το Al, S, Ca και Ti. Τα στοιχεία τα οποία βρίσκονται σε ιχνοποσότητες είναι τα εξής: Si, K, V, Cr, Y, La, Ce, Th, U.

Η ορυκτολογική μελέτη της ερυθράς ιλύος μετά τη διεργασία Leaching, έγινε προκειμένου να ανιχνευτούν οι ορυκτολογικές φάσεις της ερυθράς ιλύος μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία. Στο Πίνακα 10.12 απεικονίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν στο ακτινοδιάγραμμα (Διάγραμμα 10.8) της ερυθράς ιλύος μετά τη διεργασία leaching

Πίνακας 10.12: Ορυκτολογική σύσταση της ξηρής ερυθρά ιλύος μετά την διεργασία εκχύλισης.

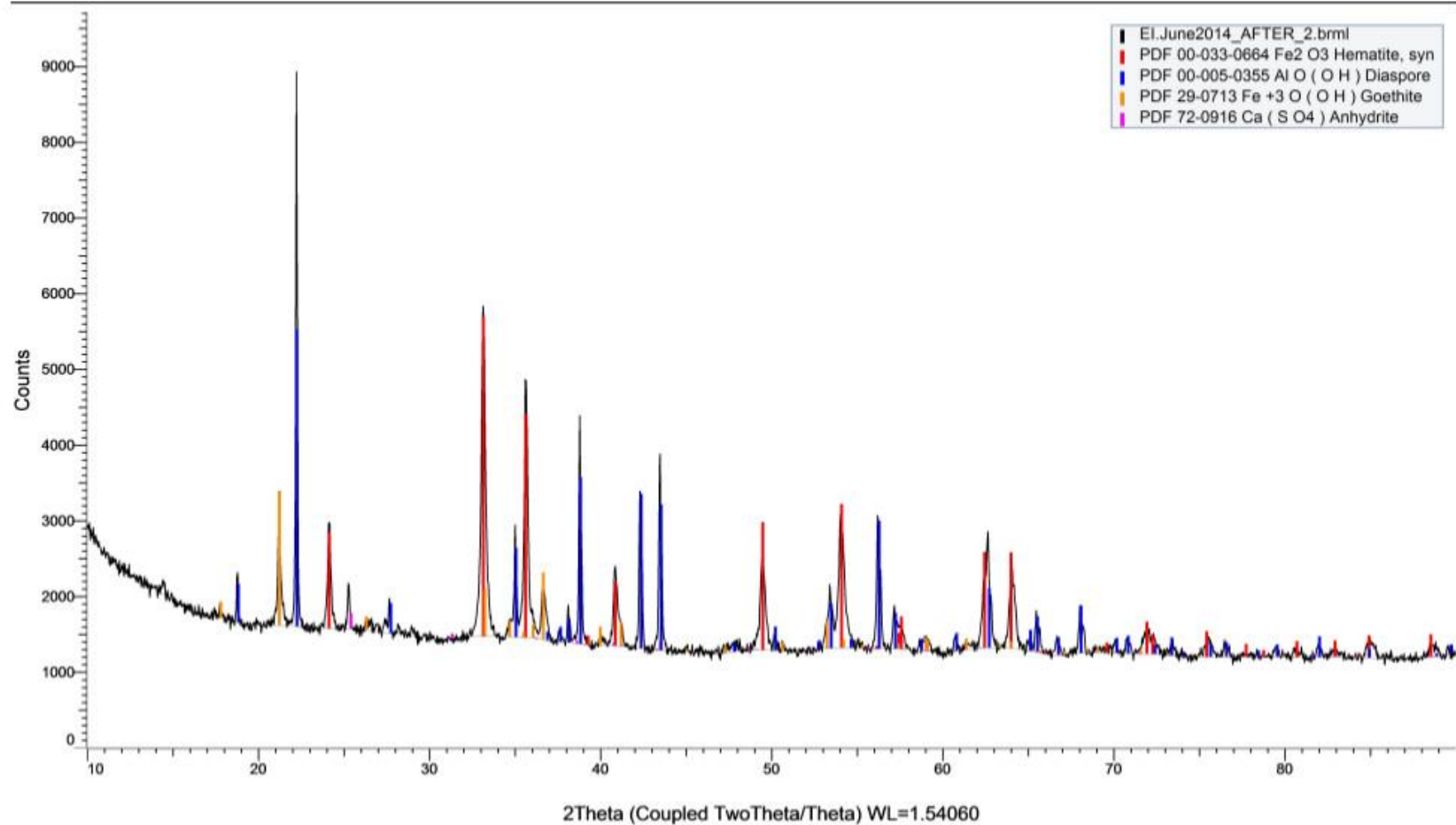
| Ορυκτολογική φάση | Ερυθρά ιλύς μετά το leaching |
|----------------------|------------------------------|
| Αιματίτης, Fe_2O_3 | ++ |
| Διάσπορος, $AlO(OH)$ | +++ |
| Γκαιτίτης, $FeO(OH)$ | + |
| Ανυδρίτης, $CaSO_4$ | (+) |

+++ μεγάλη συγκέντρωση
 ++ αρκετή συγκέντρωση

(+) ίχνη
 - καθόλου

+ μικρή συγκέντρωση

Στην ερυθρά ιλύς μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία η κύρια φάση του είναι το διάσπορο ($2\theta = 22^\circ$) και ακολουθεί ο αιματίτης. Σε μικρότερο ποσοστό ανιχνεύεται ο γκαιτίτης και σε ιχνοποσότητα ο ανυδρίτης.



Διάγραμμα 10.8: Ακτινοδιάγραμμα της ορυκτολογικής σύστασης της ξηρής ερυθράς ιλύος μετά τη διεργασία leaching με τη μέθοδο XRD. Η ερυθρά ιλύς (σιδηροαλούμινα) προέκυψε από την παραγωγική διαδικασία του Αλουμινίου της Ελλάδας (παρτίδα 6ος/2014)

10.2.9 Χημική και ορυκτολογική σύγκριση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διεργασία leaching με θειικό οξύ

Από τη σύγκριση της χημικής και ορυκτολογικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε για την ερυθρά ιλύ πριν και μετά της διαδικασίας leaching, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις μεταβολές που συνέβησαν κατά τη διεργασία Leaching.

Όπως γνωρίζουμε, τα οξείδια του σιδήρου που περιέχονται στο βωξίτη, παραμένουν αδιάλυτα κατά τη διεργασία Bayer, καθιζάνουν και αποτελούν μαζί με άλλα αδιάλυτα οξείδια, την ερυθρά ιλύς. Οπότε, είναι αναμενόμενο ο σίδηρος να βρίσκεται σε τόσο υψηλό ποσοστό στην ερυθρά ιλύ πριν τη διεργασία leaching, το οποίο μειώνεται μετά την διεργασία της εκχύλισης, καθώς ένα μικρό ποσοστό διαλύεται.

Στο Πίνακα 10.13, παρατηρούμε, ότι η περιεκτικότητα όλων των στοιχείων, εκτός του θείου, μειώνεται μετά τη διεργασία leaching. Το θειικό οξύ είναι ένα ισχυρό οξύ, το οποίο όταν έρθει σε επαφή με την ερυθρά ιλύ και με την επίδραση άλλων παραγόντων, οι οποίοι αναφέρθηκαν σε προηγούμενη ενότητα, έχει σαν αποτέλεσμα την έντονη προσβολή αυτής με διάλυση ενώσεων και σχηματισμό άλλων.

Όσο αφορά τη ποσότητα του θείου, η οποία αυξάνεται μετά τη διαδικασία της εκχύλισης είναι λογικό να βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στο δεύτερο υλικό, εξαιτίας της παρουσίας του θειικού οξέος.

Όσο, αφορά τις σπάνιες γαίες, ανιχνεύονται μόνο το ύτριο, το λανθάνιο και το δημήτριο σε μικρότερα ποσοστά στην ερυθρά ιλύ πριν από το Leaching, όπως αναμένεται. Σημειώνεται, ότι το ύτριο βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή που μπορεί να ανιχνεύσει το όργανο. Το ποσοστό αυτών στην ερυθρά ιλύ μετά το leaching παρουσιάζει μείωση.

Τέλος, παρατηρούμε, ότι ανιχνεύονται μικρές ποσότητες ουρανίου και θορίου στην ερυθρά ιλύ, οι οποίες μειώνονται σημαντικά μετά το πέρας της διεργασίας.

Πίνακας 10.13: Περιεκτικότητα κύριων και δευτερευουσών στοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διαδικασία Leaching με τη μέθοδο XRF.

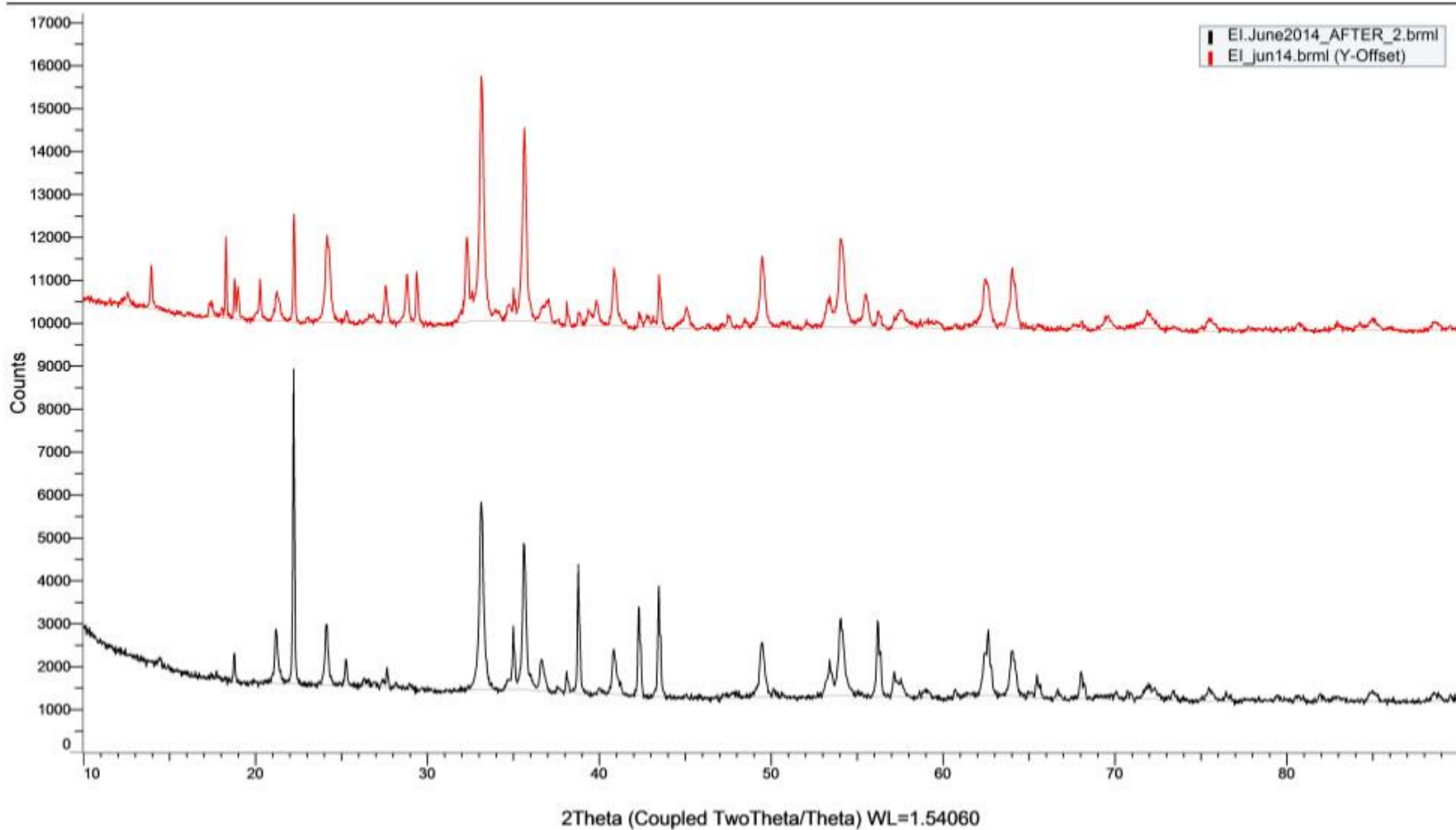
| Στοιχείο | Πριν τη διεργασία Leaching | Μετά τη διεργασία Leaching | Οξείδια | Πριν τη διεργασία Leaching | Μετά τη διεργασία Leaching |
|-----------|----------------------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Περιεκτικότητα % | | | Περιεκτικότητα % | |
| Al | 8,435 | 4,187 | Al₂O₃ | 15,94 | 7,91 |
| Si | 4,015 | 0,790 | SiO₂ | 8,59 | 1,692 |
| S | 0,145 | 11,05 | SO₃ | 0,363 | 27,58 |
| K | 0,104 | 0,0027 | K₂O | 0,125 | <0,0002 |
| Ca | 7,548 | 2,249 | CaO | 10,56 | 3,147 |
| Ti | >3,432 | 1,177 | TiO₂ | >5,72 | 1,964 |
| V | >0,107 | 0,046 | V₂O₅ | >0,192 | 0,083 |
| Cr | 0,168 | 0,914 | Cr₂O₃ | 0,245 | 0,133 |
| Fe | 28,59 | 19,38 | Fe₂O₃ | 40,88 | 27,71 |
| Y | >0,013 | 0,004 | Y | >0,013 | >0,004 |
| La | 0,008 | 0,006 | La | 0,008 | 0,006 |
| Ce | 0,035 | 0,015 | Ce | 0,035 | 0,015 |
| Th | 0,009 | 0,005 | Th | 0,009 | 0,005 |
| U | 0,001 | <0,0002 | U | 0,001 | <0,0002 |

Η ορυκτολογική μελέτη της ερυθράς ιλύος πριν και μετά τη διεργασία Leaching, έγινε προκειμένου να ανιχνευτούν μεταβολές της ορυκτολογικής σύστασης της ερυθράς ιλύος από την υδρομεταλλουργική κατεργασία. Στο Πίνακα 10.14, απεικονίζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σε κάθε δείγμα από την ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων τους.

Πίνακας 10.14: Ορυκτολογική σύσταση ξηρής ερυθρά ιλύς πριν και μετά την διεργασία εκχύλισης με τη μέθοδο XRD.

| Ορυκτολογική φάση | Ερυθρά ιλύς πριν το leaching | Ερυθρά ιλύς μετά το leaching |
|--|------------------------------|------------------------------|
| Αιματίτης, Fe ₂ O ₃ | +++ | ++ |
| Γκιψίτης, Al(OH) ₃ | ++ | - |
| Διάσπορος, AlO(OH) | ++ | +++ |
| Αργιλικό τριασβέστιο, Ca ₃ Al ₂ O ₆ | +++ | - |
| Οξείδιο του αλουμινίου, Al ₂ O ₃ | (+) | - |
| Μοντομοριλονίτης, CaMg ₂ AlSi ₄ (OH) ₂ ·H ₂ O | (+) | - |
| Χαλαζίας, SiO ₂ | + | - |
| Οξείδιο πυριτικού ασβεστίου, Ca ₂ SiO ₄ | ++ | - |
| Κανκρινίτης, (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(CaCO ₃)(H ₂ O) ₂ | + | - |
| Tohdite, 5Al ₂ O ₃ ·H ₂ O | (+) | - |
| Καλσίτης, CaCO ₃ | (+) | - |
| Ρουτίλιο, TiO ₂ | + | - |
| Γκαιτίτης, FeO(OH) | + | + |
| Ανορθίτης, CaAl ₂ (SiO ₄) ₂ | + | - |
| Καολινίτης, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | (+) | - |
| Ανυδρίτης, CaSO ₄ | - | (+) |

+++ μεγάλη συγκέντρωση
 ++ αρκετή συγκέντρωση
 + μικρή συγκέντρωση
 - καθόλου
 (+) ίχνη



Διάγραμμα 10.9 : Ακτινοδιαγράμματα της ερυθράς ιλύος πριν (κόκκινο χρώμα) και μετά (μαύρο χρώμα) την υδρομεταλλουργική κατεργασία με θειικό οξύ.

Στο Πίνακα 10.14, παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις που προσδιορίστηκαν από την ανάλυση των ακτινοδιαγραμμάτων της περίθλασης ακτίνων X για τα δύο υπό μελέτη υλικά. Διαπιστώνουμε, ότι ο αιματίτης, ο οποίος αποτελεί το ορυκτό με το μεγαλύτερο ποσοστό στην ερυθρά ιλύ πριν το leaching, βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα στο ίζημα που προκύπτει από την υδρομεταλλουργικής κατεργασία. Το θειικό οξύ συμβάλει στη διαλυτοποίηση του αιματίτη αλλά και στη δημιουργία νέων ενώσεων όπως αυτή του ανυδρίτη. Επίσης, παρατηρούμε ότι αρκετές φάσεις που βρίσκονταν σε μικρή ποσότητα ή σε ίχνη στην ερυθρά ιλύ πριν την το leaching, δεν ανιχνεύτηκαν στην ερυθρά ιλύ μετά το leaching.

Όσο αφορά τις φάσεις του αργιλίου, παρατηρούμε ότι το διάσπορο ανιχνεύεται σε μεγαλύτερη ποσότητα στην ερυθρά ιλύ μετά την διεργασία leaching. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έκπλυση της ερυθράς ιλύος μετά την διεργασία leaching με νερό ώστε να αναλυθεί ποιοτικά με τη μέθοδο XRD. Κατά την έκπλυση της ερυθράς ιλύος που προέκυψε μετά το leaching με νερό, οι υδατοδιαλυτές ενώσεις απομακρύνθηκαν με αποτέλεσμα το ίζημα να περιέχει κυρίως ενώσεις οι οποίες είναι δυσδιάλυτες, όπως αυτή του διασπόρου.

Συγκριτικά με προηγούμενη έρευνα του εργαστηρίου, όπου χρησιμοποιήθηκε 0,5N HNO₃ σε αναλογίες στερεού – υγρού 1/50 και 1/25, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός νέων ενώσεων.^[13-15] Βέβαια, οφείλουμε να τονίσουμε ότι οι ενώσεις που σχηματίζονται στη περίπτωση μας περιέχουν θείο, το οποίο προέρχεται από το θειικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο έκπλυσης.

10.2.10. Σύγκριση ερυθράς ιλύος μετά τη διαδικασία leaching με χρήση θειικού και νιτρικού οξέος

Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την σύγκριση της ερυθράς ιλύος η οποία προκύπτει μετά από την υδρομεταλλουργική κατεργασία με νιτρικό και με θειικό οξύ. Η σύγκριση βασίστηκε σε προγενέστερη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο, με τη χρήση 0,6M HNO₃, σε αναλογία στερεού-υγρού 1/50 και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Όσο αφορά την ερυθρά ιλύ της παρούσης εργασία, προέκυψε από τη διεργασία έκπλυσης με 1M H₂SO₄, σε αναλογία στερεού-υγρού 1/50, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Στο Πίνακα 10.15, αναγράφονται οι ορυκτολογικές φάσεις του κάθε δείγματος.

Πίνακας 10.15: Ορυκτολογική σύσταση ξηρής ερυθρά ιλύς μετά την διεργασία έκπλυσης με νιτρικό και θειικό οξύ αντίστοιχα.

| Ορυκτολογική φάση | Ερυθρά ιλύς μετά το leaching, HNO ₃ ^[15] | Ερυθρά ιλύς μετά το leaching, H ₂ SO ₄ |
|--|--|--|
| Αιματίτης, Fe ₂ O ₃ | +++ | ++ |
| Διάσπορος, AlO(OH) | ++ | +++ |
| Αργιλικό τριασβέστιο, Ca ₃ Al ₂ O ₆ | (+) | - |
| Γκαιτίτης, FeO(OH) | - | + |
| Καολινίτης, Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | (+) | - |
| Ανυδρίτης, CaSO ₄ | - | (+) |
| Μαγνητίτη, FeO·Fe ₂ O ₃ | + | - |

+++ μεγάλη συγκέντρωση
 ++ αρκετή συγκέντρωση
 + μικρή συγκέντρωση

(+) ίχνη
 - καθόλου

Όπως διαπιστώνεται από τον Πίνακα 10.14, η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία με νιτρικό οξύ διαφέρει από αυτή που προκύπτει με τη χρήση θειικού οξέος. Η κύρια φάση στη πρώτη περίπτωση είναι ο αιματίτης, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το διάσπορο. Μικροδιαφορές διακρίνονται σε φάσεις οι οποίες βρίσκονται σε μικρό ποσοστό, και στις ενώσεις που σχηματίζονται στη περίπτωση του θειικού οξέος, κάτι το οποίο δε συμβαίνει με τη χρήση του νιτρικού οξέος.

Η διαφορά που παρατηρείται στο διάσπορο οφείλεται στην αρχική πρώτη ύλη, δηλαδή στο βωξίτη. Από τη σύγκριση της υπό μελέτη παρτίδας με προγενέστερες παρτίδες, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού σε διάσπορο στην ερυθρά ιλύ που παράγεται από το εργοστάσιο “Αλουμίνιο της Ελλάδος”. Εκτός αυτού το διάσπορο διαλύεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες, συνεπώς με τη διαδικασία leaching δεν αναμένεται μείωση της ποσότητάς στο ίζημα που προκύπτει από τη διεργασία. Η έκπλυση του ιζήματος με νερό είχε σαν αποτέλεσμα την

απομάκρυνση άλλων στοιχείων και συνεπώς την αύξηση της ποσοστιαίας σύστασης του ιζήματος σε διάσπορο.

Κεφάλαιο 11. Συμπεράσματα

Ο στόχος της εργασίας αυτής ήταν η χρήση του θειικού οξέος ως μέσο εκχύλισης από την ερυθρά ιλύ, και η βελτιστοποίηση ορισμένων παραμέτρων της εκχύλισης ώστε να επιτυγχάνεται υψηλή ανάκτηση σκανδίου και όσο το δυνατόν μικρότερη ανάκτηση σιδήρου. Η χρήση του νιτρικού οξέος ως μέσο εκχύλισης, αν και παρουσιάζει τις υψηλότερες ανακτήσεις σκανδίου, συμβάλλει στο φαινόμενο του ευτροφισμού με αποτέλεσμα να τίθενται νομικοί περιορισμοί στη βιομηχανική χρήση του σε διάφορες χώρες του πλανήτη. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε το θειικό οξύ (βιομηχανικό θειικό οξύ), ως μέσο εκχύλισης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, το οποίο είναι και φθηνότερο από το νιτρικό οξύ.

Η ερυθρά ιλύς που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελεί βιομηχανικό απόβλητο της βιομηχανίας Αλουμίνιο της Ελλάδας, η οποία είχε επεξεργαστεί με φιλτρόπρεσσα για μείωση της υγρασίας της. Απαραίτητο στάδιο πριν την υδρομεταλλουργική διεργασία, ήταν η ξήρανση της ερυθράς ιλύος σε πυριαντήριο στους 105°C για 24h.

Για την επίτευξη των στόχων μας, ερευνήθηκαν ορισμένοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Οι παράγοντες αυτοί ήταν ο απαιτούμενος χρόνος ολοκλήρωσης της διαδικασίας εκχύλισης, η συγκέντρωση του θειικού οξέος, η ανάδευση, και η θερμοκρασία. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του σκανδίου, πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου ICP-OES του υπερκείμενου υγρού που λήφθηκε από τη διήθηση του διαλύματος έπειτα από τη διαδικασία leaching.

Απαραίτητο στάδιο ήταν η σύντηξη της ερυθράς ιλύος ώστε να μετρηθεί η ποσότητα του σκανδίου που περιέχει. Τα αποτελέσματα της σύντηξης για την υπό μελέτη παρτίδα της ερυθράς ιλύος (97μg/g Sc στην ερυθρά ιλύ) συγκρίθηκαν με αντίστοιχα προγενέστερων μελετών (115,6±12.5μg/g Sc στην ερυθρά ιλύ) και βρέθηκε ότι ο βωξίτης είναι ένα σταθερό υλικό σε βάθος χρόνου. Επίσης, από την ορυκτολογική ανάλυση της υπό μελέτη ερυθράς ιλύος με παλαιότερες παρτίδες, βρέθηκε το ποσοστό του διασπόρου παρατηρείται υψηλότερο σε σχέση με τις προηγούμενες παρτίδες.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που αφορούσαν το χρόνο εκχύλισης της ερυθράς ιλύος, έδειξαν ότι σε χρόνο 60 min επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ (50%), με τη τιμή του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου να είναι συγκρίσιμη με αυτή που εμφανίζεται στο χρόνο έκπλυσης των 30 min. Συνεχίζοντας την έρευνα μας, διαπιστώσαμε ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οξέος, εμφανίζοντας ένα πλατό γύρω από τη τιμή 1M H₂SO₄. Όσο αφορά τη θερμοκρασία, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, στο θερμοκρασιακό διάστημα 72 – 92°C, παρατηρήθηκε η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου (57%). Ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζεται η ανάδευση καθώς και η τιμές της ταχύτητας ανάδευσης δεν επηρεάζει την ανάκτηση του σκανδίου.

Συνοψίζοντας, από τη παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων με τις οποίες επιτυγχάνεται υψηλό ποσοστό ανάκτησης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ είναι: α) χρόνος έκπλυσης 60 min (50%), β) μοριακότητα θειικού οξέος : 1M H₂SO₄ (47%) γ) θερμοκρασία : 72 – 92°C (57%) και δ) ανάδευση: 900 rpm (52.1%). Το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης που επιτεύχθηκε ήταν 57% στο θερμοκρασιακό διάστημα 72 – 92°C

Στο σημείο αυτό, οφείλουμε να τονίσουμε ότι από τη μελέτη αυτή, λαμβάνουμε μια εικόνα για την επίδραση των συγκεκριμένων παραγόντων για την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του θειικού οξέος. Η έρευνα συνεχίζεται από την ερευνητική ομάδα της κυρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, με τη μελέτη επιπλέον παραγόντων όπως είναι το pH, η κοκκομετρία της ερυθράς ιλύος κα. έτσι ώστε να δημιουργηθεί μια σφαιρική εικόνα για την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ και την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών.

Από τη χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα ερυθράς ιλύος πριν και μετά την διαδικασία εκχύλισης, διαπιστώνουμε ότι στην ερυθρά ιλύ πριν την κατεργασία το κύριο στοιχείο είναι Fe και ακολουθούν τα στοιχεία. Al, Si, Mg, Ca, Ti, V. Οι σπάνιες γαίες που ανιχνεύτηκαν με την μέθοδο XRF είναι Y, La, Ce. Επίσης ανιχνεύτηκε μικρή ποσότητα Th και U. Στην ερυθρά ιλύ μετά την κατεργασία της εκχύλισης, όλα τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν βρέθηκαν σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με αυτό του δείγματος πριν την κατεργασία. Εξαιρέση αποτελεί το S, του οποίου η ποσότητα παρατηρείται αυξημένη μετά την κατεργασία εξαιτίας του θειικού οξέος.

Η ορυκτολογική ανάλυση που έγινε με τη χρήση XRD, έδειξε ότι η κύρια ορυκτολογική φάση της ερυθρά ιλύος πριν τη διεργασία leaching είναι ο αιματίτης. Επίσης βρέθηκε ότι, η συγκεκριμένη παρτίδα περιείχε αρκετή ποσότητα διασπόρου, ως μια από της δεύτερες φάσεις. Άλλες δευτερεύουσες φάσεις που προσδιορίστηκαν είναι ο γκιπσίτης, το οξείδιο του πυριτικού ασβεστίου, το αργιλικό τριασβέστιο. Σε μικρότερα ποσοστά ως ιχνοστοιχεία ανιχνεύονται μοντμοριλονίτης καλσίτης και χαλαζίας.

Η ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος της ερυθράς ιλύος μετά τη διεργασία leaching έδειξε ότι η περιεκτικότητα σχεδόν όλων των φάσεων μειώνεται. Συγκεκριμένα, οι φάσεις οι οποίες βρίσκονταν σε ιχνοποσότητες δεν διακρίνονται πια, και επιπλέον ο αιματίτης μειώνεται. Ο γκατίτης παραμένει περίπου σταθερός, ενώ για το διάσπορο παρατηρείται μια ποσοστιαία αύξηση εξαιτίας της απομάκρυνσης ενώσεων κατά την έκπλυση του ιζήματος με νερό, πριν την ανάλυση XRD. Τέλος, η φάση που δημιουργείται κατά την διάρκεια την εκχύλισης είναι ο ανυδρίτης.

Βιβλιογραφία

- [1] F.M.Meyer (2004), “Availability of Bauxite Reserves”, Natural Resources Research, Vol.13, No. 3
- [2] G.Bardossy and G.J.J.Aleva (1990), Lateric bauxites, Developments in economic geology”, Publisher Elsevier
- [3] USGS, Mineral Commodity Summaries, January 2016
- [4] Peter Smith (2009), “The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes”, Hydrometallurgy, Vol. 98, pp. 162-176
- [5] Μούσουλος Λ. (1976), “Μεταλλουργιαι Αλουμινίου και Μαγνησίου”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [6] Bauxite Residue Management: Best Practice, World Aloyminium, European Aluminium, July 2015
- [7] Brajendra Mishra, Sumedh Gostu, ” Opprtunities for high volume commercial products conversion from bauxite residue” Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Leuven, 5-7/10/2015
- [8] Yanju Liu, Ravi Naidu (2014), “Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals”, Waste Management, Vol. 34, pp. 2662-2673
- [9] Chenna Rao Borra, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven, (2015), “Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)”, Minerals Engineering, Vol. 76, pp. 20–27
- [10] M. Ochsenkiihn-Petropulu, Th. Lyberopulu, G. Parissakis (1994), “Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production”, Analytica Chiica Acta, Vol. 2, pp. 305-313
- [11] Koen Binnemans, Peter Tom Jones, Bart Blanpain, Tom Van Gerven, Yiannis Pontikes (2015), “Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review”, Journal of Cleaner Production, Vol. 99, pp.17-38
- [12] <http://mineralprices.com/>, Μάιος 2016
- [13] ΕΠΕΤ II – Έργα 98BIA-29, (2001) “Εφαρμογή και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα πρωτότυπης μεθόδου επεξεργασίας και αξιοποίησεως της μεθόδου της ερυθράς ιλύος, αποβλήτου μεταλλουργικής δραστηριότητας της ελληνικής βιομηχανίας”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών/ Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αλουμίνιο της Ελλάδος ΑΕΒΕ

[14] Maria Ochsenkuhn-Petropoulou, Konstantinos S. Hatzilyberis, Leonidas N. Mendrinou, Constantinos E. Salmas (2002), “Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol 41, pp. 5794-5801

[15] Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, «Διαχωρισμός και παραλαβή λανθανίδων από την ερυθρά ιλύ με εκλεκτική εκχύλιση και χρωματογραφικές τεχνικές», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2013

[16] Χαραλαμπίδης Π. Γεώργιος (2005), “Κοιτασματολογία, για μηχανικούς γεωλογικής κατεύθυνσης των τεχνολογικών εκπαιδευτικών ιδρυμάτων”, Εκδόσεις +γράμμα, Κοζάνη

[17] Hassan Zamanian, Farhad Ahmadnejad, Alireza Zarasvandi (2015), “Mineralogical and geochemical investigations of the Mombi bauxite deposit, Zagros Mountains, Iran”, *Chemie der Erde-Geochemistry*

[18] Xiluo Hao, Kwunlun Leung, Rucheng Wang, Weidong Sun, Yiliang Li (2010), “The geomicrobiology of bauxite deposits”, *Geoscience Frontiers*, Vol. 1, pp. 81-89

[19] B.A. Bogatyrev, V.V. Zhukov and Yu. G. Tsekhovskiy (2009), “Formation Conditions and Regularities of the Distribution of Large and Superlarge Bauxite Deposits”, *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 44, No. 2, pp. 135–151

[20] Ανέστης Α. Φιλιππίδης, Κλέοπας Μ. Μιχαηλίσσης, Μιχαήλ Κ. Βαβελίδης, “Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Εκδόσεις Τμήμα Εκδόσεων ΑΠΘ

[21] Bee K. Gan , Zoe Taylor, Bingan Xu, Arie van Riessen, Robert D. Hart, Xiaodong Wang, Peter Smith (2013), “Quantitative phase analysis of bauxites and their dissolution products”, *International Journal of Mineral Processing* , Vol. 123, pp. 64–72

[22] USGS, Bauxite and Alumina, January 2016

[23] Ανανιάς Ε. Τσιραμπίδης (2005), “Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος”, Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη

[24] www.orykta.gr

[25] Fathi Habashi (1997), “Handbook of extractive Metallurgy, Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals”, Publisher WILEY-VCH

[26] www.alteo-alumina.com/en/alumina-refinig

[27] Χριστόφορος Δ. Σκουφάκης (2006), “Καταβύθιση μονένυδρης αλούμινας από υπέρκορα αργιλικά διαλύματα καυστικού νατρίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες”, Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

[28] Π. Νέου-Συγκουνα, “Εξαγωγική μεταλλουργία, Πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες”, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

[29] www.alhellas.gr

[30] Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng (2011), “Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review”, Hydrometallurgy, Vol. 108, pp.100-108

[31] Malcolm B. Cooper, (2005), “Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries - Review of Current Inventories and Future Generation”, Radiation Health and Safety Advisory Council, EnviroRad Services Pty. Ltd.

[32] Valeria Cuccia, Arno H. de Oliveira, Zildete Rocha (2011), “Radionuclides in Bayer process residue: previous analysis for radiological protection”, International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011

[33] Akın Akinci, Recep Artir (2008), “Characterization of trace elements and radionuclides and their risk assessment in red mud”, Materials Characterization, Vol. 59, pp. 417-421

[34] Michail Samouhos, Maria Taxiarchou, Petros E. Tsakiridis, Konstantinos Potiriadis (2013), “Greek “red mud” residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 254– 255, pp. 193– 205

[35] Stefan Ruyters, Jelle Mertens, Elvira Vassilieva, Boris Dehandschutter, Andre Poffijn, Erik Smolders (2011), “The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil”, Environmental Science and Technology, Vol. 45, pp. 1616–1622

[36] Yanju Liu, Ravi Naidu, Hui Ming, (2011), “Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases”, Geoderma, Vol.163, pp.1–12

[37] Yang Qu, Bin Lian, Binbin Mo, Congqiang Liu (2013), “Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*”, Hydrometallurgy, Vol. 136, pp. 71–77

[38] <http://sciencenotes.org/rare-earth-elements/>

[39] <http://www.anzaplan.com/strategic-minerals-metals/rare-earth-minerals/rare-earth-mineral-resources/>

[40] USGS, Rare earth, January 2016

- [41] D.I. Srnirnov, T.V. Molchanova (1997), “The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production”, *Hydrometallurgy*, Vol. 45, pp. 249-259
- [42] Yang Qu, Bin Lian (2013), “Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10”, *Biore source Technology*, Vol. 136, pp. 16-23
- [43] Wang, L.S., Yu, Y., Liu, Y., Long, Z.Q., (2011a), “Centrifugal extraction of rare earths from wet-process phosphoric acid”. *Rare Met.* Vol.30, pp. 211-215.
- [44] J. Environ. Manag. 92, 407e418. Fulford, G.D., Lever, G., Sato, T., (1991) “Recovery of rare earth elements from red mud”. US Patent 5,030,424.
- [45] Θεοπίστη Λυμπεροπούλου, “Προσδιορισμός και ανάκτηση ασπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά λά”, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1996, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- [46] M. Ochsenkiihn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K.M. Ochsenkiihn, G. Parissakis (1996), “Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 319, pp. 249-254
- [47] Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng (2013), “Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA”, *Separation and Purification Technology*, Vol. 108, pp. 96–102
- [48] Yang Qu, Hui Li, Wenjie Tian, Xiaoqing Wang, Xuemeng Wang, Xiaohui Jia, Ben Shi, Gendi Song, Yuan Tang, (2015), “Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi”, *Minerals Engineering*, Vol. 81, pp. 1–4
- [49] Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012, Γ’ Έκδοση
- [50] Weiwei Wang, Yoko Pranolo, Chu Yong Cheng (2011), “Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review”, *Hydrometallurgy*, Vol. 108, pp.100-108
- [51] Chenna Rao Borra, Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven (2016), “Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery”, *Journal of Sustainable Metallurgy*, Vol. 2, pp. 28-37

[52] M. Ochsentihn-Petropulu, Th. Lyberopulu, G. Parissakis (1995), “Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 315, pp. 231-237

[53] Lambrini V. Tsakanika, Maria Th. Ochsenkühn-Petropoulou, Leonidas N. Mendrinou (2004), “Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC”, *Anal Bioanal Chem*, Vol 379, pp.796–802

[54] M. Ochsenkühn-Petropoulou, L. Tsakanika, Th. Lympetropoulou “Process control of an innovative method for the recovery and separation of rare earths from red mud by different analytical techniques”, *Proceed. ERES 2014-1st International Conference on European Rare Earth Resources, Milos island, Greece, 4-7 September 2014*, p. 28

[55] Manual ICP–OES, Optima 7000DV Perkin Elmer

[56] Manual XRF XEPOS

[57] Ζουμπούλης Α., Καραπάντσιος Θ., Μάτης Κ., Μαύρος Π., 2009, “Στοιχεία Φυσικών Διεργασιών”, Τζιόλας, Θεσσαλονίκη

[58] Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου, 2016, “Εισαγωγικές σημειώσεις υδρομεταλλουργίας”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα