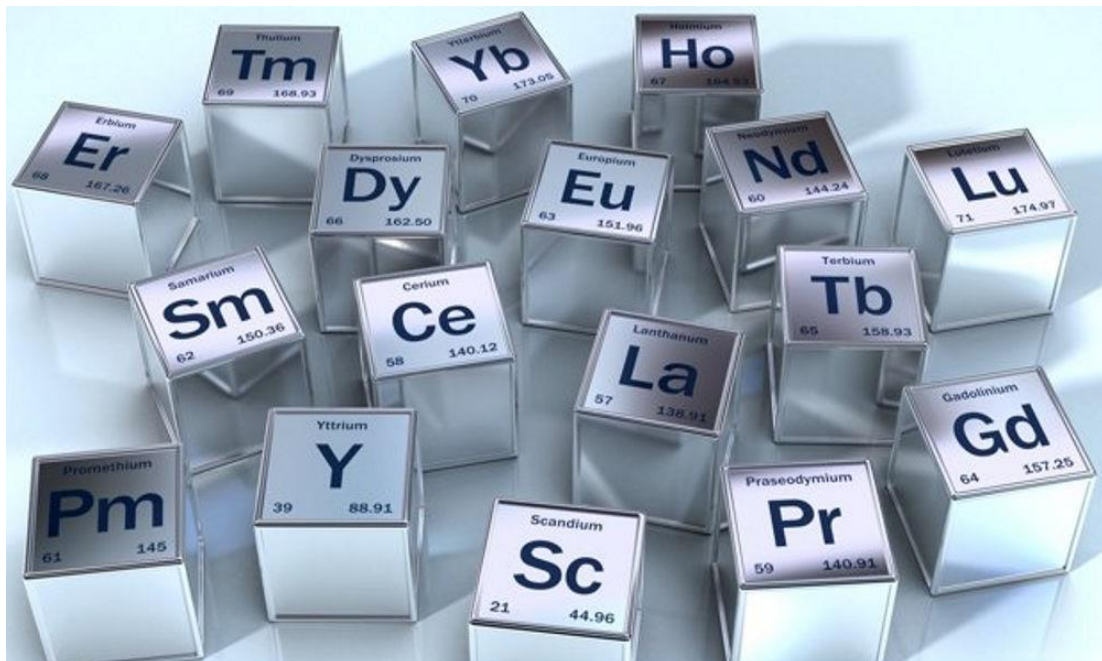




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

«Εκχύλιση σπανίων γαιών από τη Σκωρία της  
Πυρομεταλλουργικής Επεξεργασίας των Καταλοίπων Βωξίτη»



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικολέτα Γκελεστάθη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας  
Καθηγητής

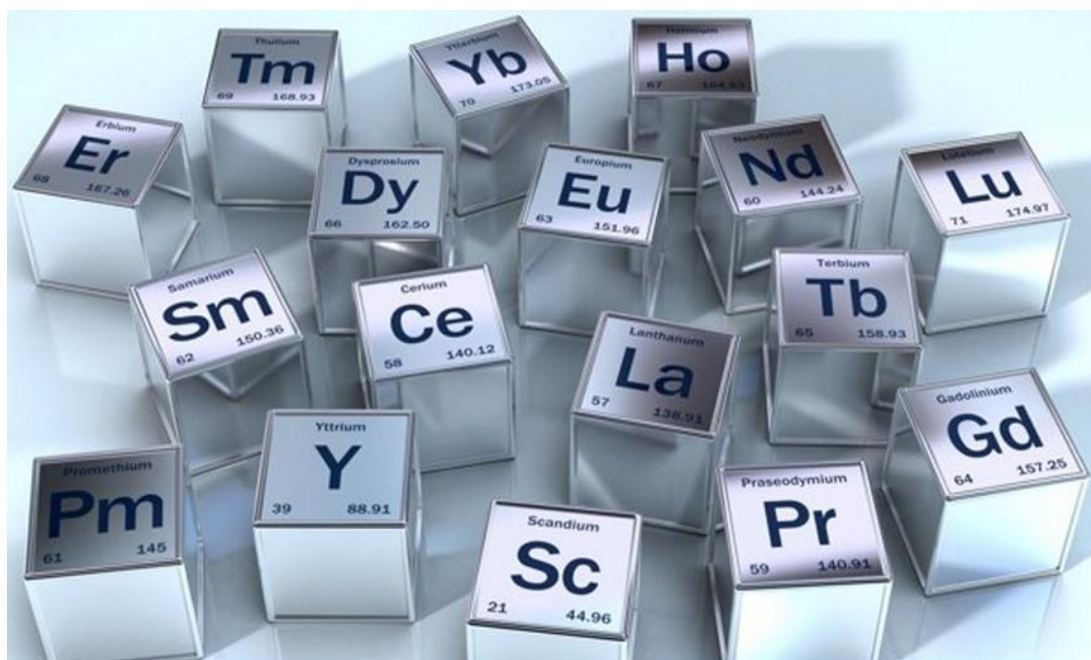
ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΗΣ 2017





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

«Εκχύλιση σπανίων γαιών από τη Σκωρία της  
Πυρομεταλλουργικής Επεξεργασίας των Καταλοίπων Βωξίτη»



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νικολέτα Γκελεστάθη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας  
Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ...../...../.....

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής .....(Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής .....(Υπογραφή)

Μαρία Ταξιάρχου, Επικ.Καθηγήτρια .....(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΗΣ 2017



Copyright © Νικολέτα Γκελεστάθη, 2017  
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserve.



## **Πρόλογος**

---

*Μιλώντας για την βιομηχανία Αλουμινίου, τα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται ετησίως αποτελούν ένα από τα κυριότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Διάφορες καινοτόμες ιδέες που αποσκοπούν στην παγίωση μιας τεχνικής για την αξιοποίησή τους, η οποία είναι οικονομικά βιώσιμη και παράλληλα περιβαλλοντικά φιλική, έρχονται συνεχώς στο προσκήνιο. Μια τέτοια ιδέα αποτελεί και η εξαγωγή Σπάνιων Γαιών και Σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη αλλά και από τη σκωρία που παράγεται από την αναγωγική τήξη των καταλοίπων, μιας και έχει αποδειχθεί ότι σημαντικές συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών περιέχονται στο βωξίτη, οι οποίες εμπλουτίζονται περνώντας από κατάλοιπο (κατάλοιπα βωξίτη) σε κατάλοιπο (σκωρία καταλοίπων βωξίτη).*

## **Ευχαριστίες**

---

*Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του τρίτου ορόφου της Σχολής Μηχανικών-Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.*

*Η ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής, βέβαια, δεν θα γινόταν χωρίς την πολύτιμη συμβολή ορισμένων μελών της σχολής που θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς. Αρχικά, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Δημήτριο Πάνια για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις παρατηρήσεις του αλλά και για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση του θέματος. Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Ευθύμη Μπαλωμένο, για την καθοδήγηση του με τις εξειδικευμένες γνώσεις του και τη βοήθεια του στον σχεδιασμό των πειραμάτων και ιδιαίτερα τον Υποψήφιο Διδάκτωρα Παναγιώτη Δάβρη, για την αμέριστη βοήθεια του, την εργαστηριακή υποστήριξη, την κατεύθυνση, τον χρόνο και την υπομονή καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.*

*Δεν θα μπορούσα να ξεχάσω τα μέλη των εργαστηρίων του τρίτου ορόφου, τα οποία θα ήθελα να τα ευχαριστήσω θερμά για την προθυμία τους για βοήθεια οποιαδήποτε στιγμή, την υποστήριξη και τις συζητήσεις μας.*

*Κλείνοντας, όλα αυτά δεν θα είχαν συμβεί χωρίς την υποστήριξη, την βοήθεια και την αγάπη της οικογένειάς μου και των φίλων μου, που πάντα ήταν δίπλα μου και υποστήριζαν κάθε μου βήμα.*

*Ας μου επιτραπεί να αφιερώσω, λοιπόν, την διπλωματική μου εργασία στην οικογένειά μου, τον πατέρα μου Δημήτρη, την μητέρα μου Βασιλική και την αδερφή μου Μαίρη.*

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, εξετάστηκε η υδρομεταλλουργική επεξεργασία της σκωρίας που παράγεται κατά την αναγωγική τήξη σιδήρου από τα κατάλοιπα Βωξίτη (Slag BR). Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η χρήση μεθόδων για τον χαρακτηρισμό του υλικού, η μελέτη παραγόντων που επιδρούν στην εκχύλιση με θειικό οξύ, η ανάλυση της συμπεριφοράς βασικών και κρίσιμων μετάλλων (κυρίως Αργιλίου, Τιτανίου και Σκανδίου) καθώς και η ανάδειξη προβλημάτων που πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά την εκχύλιση. Πρώτο βήμα αποτελεί ο χαρακτηρισμός του υλικού, δηλαδή ο ποιοτικός και ο ποσοτικός προσδιορισμός του. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν είναι: η Μέθοδος Φθορισμού με Ακτίνες Χ (XRF), η Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD), η Φασματομετρία ICP-MS, ICP-OS, AAS, η Σάρωση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM), και τέλος, ο προσδιορισμός της κοκκομετρίας του υλικού με τον κοκκομετρητή LASER. Κατά την πυρομεταλλουργική επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη προς την παραγωγή χυτοσιδήρου, η παραγόμενη σκωρία εμπλουτίζεται σε μέταλλα όπως το αργίλιο ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  29%wt), το τιτάριο ( $\text{TiO}_2$  5,52%wt), το σκάνδιο (Sc 134,7 ppm) κ.ά. Στη διάρκεια των πειραμάτων εκχύλισης μελετήθηκαν βασικοί παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξέος, ο χρόνος παραμονής, η πυκνότητα πολφού (% βάρος υλικού/όγκο διαλύματος), η κοκκομετρία υλικού, και το πως αυτοί επηρεάζουν το σύστημα. Η εκχύλιση της σκωρίας με θειικό οξύ, έδειξε ότι οι ανακτήσεις των κυρίων μετάλλων και του σκανδίου φθάνουν σε ορισμένες περιπτώσεις μέχρι και το 100%, ενώ παρατηρήθηκαν και υψηλά ποσοστά ανάκτησης ακόμα και σε πολφό 30%. Η παρούσα διπλωματική εργασία, αναλύει την συμπεριφορά των μετάλλων κατά την εκχύλιση της σκωρίας με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  καθώς επίσης και τρόπους αντιμετώπισης προβλημάτων που εμφανίστηκαν κατά τη διεργασία αυτή, όπως ο σχηματισμός της γέλης πυριτίου και η καταβύθιση ιζημάτων  $\text{CaSO}_4$  και  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$ .

## Abstract

This thesis is about the hydrometallurgical processing of slag generated after Bauxite residue smelting. Initial slag samples were chemically and physically characterised. The main goal was to study the leaching behavior of basic and critical metals (mostly Ti and Sc) as well as problems that need to be taken under consideration during metal dissolution of slag-sulfuric acid system. The first step is the characterization of the material, such as its qualitative and the quantitative determination. The techniques that have been used are: X-Ray Diffraction- XRD, X-RAY fluorescence –XRF, ICP-MS/ICP-OS/AAS spectroscopy, Scanning Electron Microscopy-SEM and particle size analyzer LASER. It has been proven that during the pyrometallurgical processing of the bauxite residue for pig iron production, the produced slag is enriched in metals such as Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  29%wt), Ti ( $\text{TiO}_2$  5,52%wt), Sc (Sc 134,7 ppm) etc. Leaching, factors studied include, leaching temperature, acid concentration, retention time, pulp density (% weight of material/Volume of the solution) and particle size. Hydrometallurgical treatment of the slag with sulfuric acid showed that high recovery yields of main metals and Sc can be obtained, reaching up to 100%, even while working at 30% pulp density. This thesis analyzes the leaching behavior of metals during slag leaching with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as well as providing insights and solutions to problems associated with silica gel formation and  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_4$  precipitates.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	- 1 -
2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ. ....	- 5 -
2.1. Μέθοδος Bayer.....	- 6 -
2.1.1. Πρώτη ύλη : Βωξίτης. ....	- 6 -
2.1.2 Γενική περιγραφή μεθόδου Bayer. ....	- 7 -
2.2 Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος.....	- 9 -
2.2.1 Το πρόβλημα με την ερυθρά ιλύ. ....	- 9 -
2.2.2 Τρόποι αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος.....	- 10 -
2.2.3 Μεταλλουργική αξία των καταλοίπων βωξίτη.....	- 11 -
2.2.4 Τρόποι εξαγωγής Σπάνιων Γαιών και Σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη.....	- 15 -
2.3 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία καταλοίπων βωξίτη. ....	- 16 -
2.3.1 Σχεδιασμός διαδικασίας. ....	- 17 -
2.3.2 Πιλοτική εφαρμογή στο Αλουμίνιο της Ελλάδος.....	- 18 -
2.3.3 Ενδεικτικά αποτελέσματα .....	- 19 -
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	- 21 -
3.1 Χαρακτηρισμός υλικού. ....	- 22 -
3.1.1 Προετοιμασία υλικού. ....	- 22 -
3.1.2 Χημική ανάλυση του υλικού (ποσοτική ανάλυση). ....	- 23 -
3.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση). ....	- 25 -
3.1.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). ....	- 25 -
3.1.5 Προσδιορισμός κοκκομετρίας υλικού .....	- 26 -
3.2 Εκχύλιση μεταλλουργικής σκωρίας με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	- 26 -
3.2.1 Πειραματική διαδικασία- Οργανολογία . ....	- 26 -
3.2.2 Επίδραση παραγόντων στο σύστημα εκχύλισης σκωρίας με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	- 27 -

3.2.2.3 Επίδραση Χρόνου Παραμονής-Πυκνότητας πολφού στην εκχύλιση σκωρίας.....	- 30 -
3.3.3 Χαρακτηρισμός τελικού καταλοίπου εκχύλισης της σκωρίας. ....	- 33 -
3.3.4 Διαλυτοποίηση μετάλλων της σκωρίας από την εκχύλιση με θειικό οξύ - Συζήτηση. ....	- 34 -
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	- 45 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	- 49 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι .....	- 55 -
1. Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD).....	- 56 -
2. Φθορισμός ακτίνων X (X-RAY fluorescence –XRF) .....	- 59 -
3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). ....	- 60 -
4. Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, ICP-MS). ....	- 62 -
5. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES ή Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).....	- 64 -
6. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry,AAS). ....	- 66 -
7. Κοκκομετρικός Αναλυτής LASER.....	- 66 -

## **ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΑΙ ΠΙΝΑΚΩΝ**

Εικόνα 1. Χημική σύσταση των βωξιτών ανάλογα την τοποθεσία απόθεσης τους.[9].....	- 6 -
Εικόνα 2: Διάφοροι τύποι βωξιτών.....	- 7 -
Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer. ....	- 8 -
Εικόνα 4. Καθίζηση- έκπλυση.....	- 9 -
Εικόνα 5: Απόθεση καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά. ....	- 10 -
Εικόνα 6. Χρήση των καταλοίπων βωξίτη σε διάφορες εφαρμογές.....	- 11 -
Εικόνα 7. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη: χημική (αριστερά) και ορυκτολογική (δεξιά) σύσταση. [1] .....	- 12 -
Εικόνα 8. Περιεκτικότητα σπανίων γαιών στα κατάλοιπα του ελληνικού καρστικού βωξίτη (ξηρή μορφή) [22].....	- 12 -
Εικόνα 9. Συγκέντρωση σκανδίου στα κατάλοιπα βωξίτη διαφορετικής προέλευσης [16].....	- 13 -
Εικόνα 10. Τιμή οξειδίου του σκανδίου με 99,99% καθαρότητα από το 2006-2015.....	- 15 -
Εικόνα 11. Κατάλοιπα βωξίτη μετά την απομάκρυνση του περιεχόμενου ύδατος από τις φιλτρόπρεσσες (ΑτΕ). ....	- 17 -
Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής προγράμματος ENEXAL [52]. ....	- 18 -
Εικόνα 13. Κατά βάρος σύσταση πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στο ENEXAL[53].....	- 18 -
Εικόνα 14.Από αριστερά: Κωκ, Κατάλοιπα βωξίτη, Ασβέστης, Πυριτία. ....	- 19 -
Εικόνα 15. Χημική ανάλυση παραγόμενων προϊόντων ENEXAL.[6].....	- 19 -
Εικόνα 16. Παραγόμενα προϊόντα. Πλινθώματα χυτοσιδήτου (αριστερά) και mineral wool (δεξιά) [6]. ....	- 20 -
Εικόνα 17. Πλινθώματα σκωρίας, από την εφαρμογή του ENEXAL στο Αλουμίνιο της Ελλάδος. ....	- 22 -
Εικόνα 18.Σκωρία στο εργαστήριο Μεταλλουργίας. ....	- 22 -
Εικόνα 19.Διαδικασία θραύσης (αριστερά επάνω), κοσκίνησης (δεξιά επάνω), δειγματοληψία με τη μέθοδο Jones (αριστερά κάτω) και τελική μορφή δείγματος (δεξιά κάτω).....	- 23 -
Εικόνα 20. Ορυκτολογικές φάσεις στο δείγμα σκωρίας.....	- 25 -
Εικόνα 21. Αποτελέσματα του αρχικού δείγματος σκωρίας από τη διερεύνηση στο SEM. ....	- 25 -

Εικόνα 22.Κατανομή κόκκων του δείγματος σκωρίας.....	- 26 -
Εικόνα 23. Γενική διάταξη πειραμάτων εκχύλισης (αριστερά). Διήθηση πολφού μετά το πέρας 24 ωρών (δεξιά).....	- 27 -
Εικόνα 24.Επίδραση Θερμοκρασίας-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση της σκωρίας για 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, 24 h, στην ανάκτηση Fe, Na, Ca, Mg, Si, Al, Ti, Sc.....	- 28 -
Εικόνα 25.Επίδραση Χρόνου Παραμονής-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση σκωρίας για 90°C, 2% πολφό και <200μm μέγεθος κόκκων στην ανάκτηση Fe, Na, Ca, Mg, Si, Al, Ti, Sc. ....	- 29 -
Εικόνα 26. Επίδραση Πυκνότητας πολφού-Χρόνου Παραμονής στην εκχύλιση σκωρίας για 6mol/L, 90°C,<200μm μέγεθος κόκκων στην ανάκτηση Al, Ti, Sc....	- 30 -
Εικόνα 27. Συγκέντρωση Al, Si, Ti (g/L) - % πολφό (αριστερά). Συγκέντρωση Sc (ppm)- % πυκνότητα πολφού (δεξιά). ....	- 31 -
Εικόνα 28. Κατανάλωση οξέος (Kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /kg σκωρίας)-Πυκνότητα πολφού (%).....	- 32 -
Εικόνα 29. Επίδραση Χρόνου παραμονής- Κοκκομετρία υλικού στην Εκχύλιση της σκωρίας για 90o C, 6mol/L, <200μm και <125μm μέγεθος κόκκων, 10% πολφού στην ανάκτηση για Al, Sc, Ti. ....	- 32 -
Εικόνα 30. Αποτελέσματα SEM τελικού καταλοίπου σε 90°C, 6mol/L, 24h, 2% πολφό και <200μm μέγεθος κόκκων. ....	- 33 -
Εικόνα 31. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου 90° C, 6mol/L, 24h, <200μm μέγεθος κόκκων 2% πυκνότητα πολφού (πορτοκαλί) και 30% πολφό (μπλε). -	- 33 -
Εικόνα 32. Καταβύθιση ιζήματος σε 90°C, 3mol/L, t=24h, 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, αμέσως μετά την διήθηση (αριστερά), μετά από έξι μέρες ηρεμίας (δεξιά).....	- 35 -
Εικόνα 33. Εικόνες από το SEM για το δευτερογενές ίζημα σε 90°C, 3mol/L, 24h, 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων. ....	- 35 -
Εικόνα 34. Μετατροπή θειικού ασβεστίου σε συνάρτηση με τη Θερμοκρασία (°C)- Συγκέντρωση οξέος (molal) [55]......	- 36 -
Εικόνα 35. Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου(molal) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (K) και της συγκέντρωσης (molal) [54]......	- 36 -
Εικόνα 36. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου διήθησης για 1mol/L συγκέντρωση οξέος 90° C, 2% πυκνότητα πολφού, 24h.....	- 37 -

Εικόνα 37. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου διήθησης για 1 mol/L, 30° C, 2% πυκνότητα πολφού, 24h. ....	37 -
Εικόνα 38. Επίδραση Θερμοκρασίας-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση της σκωρίας για 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, 24 h στην ανάκτηση Ca. ....	38 -
Εικόνα 39. Δημιουργία δεσμών μονοπυριτικού οξέος. ....	39 -
Εικόνα 40. Μηχανισμός σχηματισμού γέλης πυριτίου [56]. ....	39 -
Εικόνα 41. Στρώμα γέλης πυριτίου κατά τη διήθηση. ....	40 -
Εικόνα 42. Σχηματισμός δευτερογενούς ευκολοδιαλυτου ιζήματος πυριτίου. ....	40 -
Εικόνα 43. Ανάκτηση (%) πυριτίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (° C ) και της συγκέντρωσης (mol/L) ....	41 -
Εικόνα 44. Αριστερά: Διάλυμα διήθησης στους 90°c για 20%πολφό, 6mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων, 24h. Δεξιά: Καταβύθιση ιζήματος με την πτώση της θερμοκρασίας (25° C). ....	41 -
Εικόνα 45. Αποτελέσματα SEM ιζήματος 20% πυκνότητας πολφού, 90° C, 6mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων, 24h. ....	42 -
Εικόνα 46. Διαλυτότητα θεικού αργιλίου συναρτήσει Θερμοκρασία (°C)-Συγκέντρωση (M) [57]. ....	42 -
Εικόνα 47. Αποτελέσματα XRD ιζήματος ένυδρου θεικού αργιλίου 20% πυκνότητας πολφού, 90° C, 6 mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων και 24 h. ....	43 -
Εικόνα 48. Περιθλασιτόμετρο X-bruker Focus D8. ....	56 -
Εικόνα 49. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X. ....	57 -
Εικόνα 50. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο. ....	58 -
Εικόνα 51. Λειτουργία XRF. ....	59 -
Εικόνα 52. Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης. ....	60 -
Εικόνα 53. Αλληλεπίδραση δέσμης – δείγματος. ....	61 -
Εικόνα 54. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου. ....	62 -
Εικόνα 55. Θερμοκρασιακές περιοχές και ζώνες σε μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. ....	63 -
Εικόνα 56. Τα μέρη ενός φασματόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. ....	64 -
Εικόνα 57. Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό. ....	65 -
Εικόνα 58. Διάταξη φασματόμετρου ατομική εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) ....	65 -

Πίνακας 1. Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος σκωρίας. ....	- 24 -
Πίνακας 2. Συγκέντρωση (ppm) REEs στο δείγμα σκωρίας. ....	- 24 -
Πίνακας 3. Παράγοντες (μεταβλητοί) και Παράμετροι (σταθερές μεταβλητές) που εξετάστηκαν κατά την εκχύλιση σκωρίας με θειικό οξύ. ....	- 28 -
Πίνακας 5. Μοτίβο εμφάνισης γέλης πυριτίου ανάλογα τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση.....	- 38 -

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν μια συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, στα πλαίσια της μετάβασης στην «πράσινη» οικονομία, λόγω του ουσιώδους ρόλου τους στην κατασκευή μόνιμων μαγνητών, λαμπτήρων φθορισμού, καταλυτών, επαναφορτιζόμενων μπαταριών κ.ά.[1]. Με την Κίνα να κατέχει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής σπανίων γαιών και την ολοένα αυξανόμενη εσωτερική απαίτηση της σε σπάνιες γαίες, μείωσε την εξαγωγή τους [2], με αποτέλεσμα ο υπόλοιπος κόσμος να έρχεται αντιμέτωπος με το ρίσκο της έλλειψής τους. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, την αύξηση της τιμής των σπανίων γαιών, δημιουργώντας ένταση και αβεβαιότητα στην αγορά υψηλής τεχνολογίας [3]. Ήδη, μεταλλευτικές εταιρίες αναζητούν νέα κοιτάσματα σπανίων γαιών, ενώ παλιά ορυχεία έχουν ξανά ανοίξει. Παρ'όλα αυτά, λόγω της έλλειψης οικονομικών ή και εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων σπανίων γαιών στην επικράτεια τους, μιας και τα κοιτάσματα αυτά συγκεντρώνονται σε ένα μικρό αριθμό χωρών (Κίνα, Βραζιλία, ΗΠΑ, Ρωσία, Κονγκό) [3], πολλές χώρες έχουν στραφεί στην αναζήτηση δευτερογενών πηγών σπανίων γαιών. Τέτοιες πηγές αποτελούν η άμεση ανακύκλωση των παλαιομετάλλων (scrap), των προϊόντων μετά το τέλος του κύκλου ζωής τους και των βιομηχανικών καταλοίπων που περιέχουν σπάνιες γαίες, όπως ο φωσφογύψος, τα κατάλοιπα βωξίτη, τα απορρίματα μεταλλείων, μεταλλουργικές σκωρίες κ.ά. [1].

Οι παγκόσμιες αποθέσεις καταλοίπων βωξίτη περιέχουν 2,7 δις. τόννους καταλοίπων, ενώ φαίνεται η ετήσια αύξηση τους να αγγίζει τα 150 εκ. τόννους [1], δημιουργώντας έτσι ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Η αξιοποίηση των καταλοίπων αυτών, με σκοπό τη μείωση του όγκου απόθεσής τους, έχει βρει ανταπόκριση σε ορισμένες εφαρμογές, όπως στη τσιμεντοβιομηχανία και στα κεραμικά. Όμως, η χρήση αυτή των καταλοίπων δεν είναι αρκετή, ώστε να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα του τεράστιου παραγόμενου όγκου. Παράλληλα, έχει αποδειχθεί ότι κάποια κατάλοιπα βωξίτη περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις σπανίων γαιών. Η ανάκτηση, λοιπόν, των σπανίων γαιών και άλλων κύριων μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να δώσει λύση στο περιβαλλοντικό πρόβλημα που δημιουργείται κατά την απόθεσή τους αλλά και στο πρόβλημα αναζήτηση μιας δευτερεύουσας πηγής σπανίων γαιών.

Πιο συγκεκριμένα, οι σπάνιες γαίες εμπλουτίζονται, καθώς περνάνε από τον βωξίτη στα κατάλοιπά του, σε αναλογία περίπου ένα προς δύο, αφού σχετίζονται με τα ορυκτά του σιδήρου και του τιτανίου που μένουν αδιάλυτα κατά τη μέθοδο Bayer [4]. Η μέση περιεκτικότητα αυτών, στον ελληνικό καρστικό βωξίτη είναι περίπου 506ppm, ενώ στα κατάλοιπα βωξίτη φτάνει και τα 1040ppm. Επίσης, τα κατάλοιπα βωξίτη είναι πλούσια σε σκάνδιο, με συγκέντρωση μέχρι και 130ppm, όταν η συγκέντρωσή του στον φλοιό της Γης φτάνει τα 22ppm. Παράλληλα, ορυκτά που περιέχουν σκάνδιο σε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις είναι σπάνια και σχηματίζουν μικρά κοιτάσματα. Αναμένεται η ζήτηση σκανδίου να αυξηθεί στα επόμενα χρόνια, λόγω των εξαιρετικά χρήσιμων εφαρμογών του στις πράσινες τεχνολογίες. Για τους παραπάνω λόγους, η ανάκτηση σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη παρουσιάζει υψηλό ενδιαφέρον [5].



Στα πλαίσια της ολικής αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη αναπτύχθηκε η πυρομεταλλουργική επεξεργασία τους με σκοπό την ανάκτηση του σιδήρου και την μετατροπή της παραγόμενης μεταλλουργικής σκωρίας σε εμπορεύσιμα προϊόντα. Η μέθοδος αυτή, βέβαια, δεν αποδείχθηκε οικονομικά βιώσιμη [6]. Έτσι, η περαιτέρω υδρομεταλλουργική επεξεργασία της σκωρίας, για την εξαγωγή βασικών μετάλλων αλλά και σπανίων γαιών και σκανδίου που έχουν αυξημένη οικονομική αξία [7], όχι μόνο προωθεί την οικονομικότητα της μεθόδου αλλά αξιοποιεί τα κατάλοιπα βωξίτη ως μια δευτερογενή πηγή κρίσιμων μετάλλων.



## 2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ.

---

## 2. ΣΤΑΔΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΑΠΟ ΤΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ.

### 2.1. Μέθοδος Bayer

#### 2.1.1. Πρώτη ύλη : Βωξίτης.

Ο βωξίτης, ένα μίγμα από ένυδρα οξείδια αργιλίου, αποτελεί το πιο σημαντικό κοιτάσμα αργιλίου. Η εκτιμώμενη παγκόσμια παραγωγή βωξίτη για το 2013 υπολογίζεται ότι ήταν 259 εκ. τόννοι [8]. Υπάρχουν διάφορα συστήματα διαφοροποίησης των βωξιτών, ανάλογα την προέλευση τους [9]. Μια συχνά διαδεδομένη μέθοδος διαφοροποίησης, είναι ο διαχωρισμός των βωξιτών σε λατεριτικού και καρστικού τύπου. Τα λατεριτικού τύπου βωξιτικά κοιτάσματα σχηματίζονται κυρίως από την επί τόπου αποσάθρωση αργιλοπυριτικών πετρωμάτων στις τροπικές περιοχές. Αυτοί οι βωξίτες συνήθως εναποτίθενται πάνω σε αργιλοπυριτικά πετρώματα και απαντώνται στη Βενεζουέλα, στη Γουινέα, στη Βραζιλία, στην Ινδία, στην Ινδονησία, στο Βιετνάμ, στην Αυστραλία και στις Η.Π.Α, αποτελώντας το 88% των παγκόσμιων αποθεμάτων. Παράλληλα, οι καρστικού τύπου βωξίτες αποτίθενται στην επιφάνεια ασβεστολιθικών πετρωμάτων και συναντώνται κυρίως στην Ευρώπη (Ελλάδα, Ολλανδία, Γαλλία, Ρουμανία), στην Τζαμάικα, στη Ρωσία και στην Κίνα. Ανάλογα με τον τύπο του κοιτάσματος, τα κύρια ορυκτά του αργιλίου που συναντώνται είναι ο γιββσίτης ( $Al(OH)_3$ ), ο βαιμίτης ( $\gamma-AlO(OH)$ ) και ο διάσπορος ( $\alpha-AlO(OH)$ ). Οι λατεριτικοί βωξίτες αποτελούνται κυρίως από γιββσίτη ενώ οι καρστικοί από βαιμίτη και διάσπορο. Άλλα ορυκτά που συναντώνται είναι: ο αιματίτης ( $Fe_2O_3$ ), ο γκαιτίτης ( $FeO(OH)$ ), ο χαλαζίας ( $SiO_2$ ), το ρουτίλιο/ ανατάσης ( $TiO_2$ ) και ο καολίνης ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ). Επίσης, έχει αποδειχθεί πως οι βωξίτες περιέχουν συγκεντρώσεις σπανίων γαιών, με τους καρστικούς βωξίτες να είναι πλουσιότεροι σε σπάνιες γαίες από τους λατεριτικούς βωξίτες. Η χημική σύσταση των προαναφερόμενων βωξιτών παρουσιάζεται στην Εικόνα 1 [5].

Origin	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	Loss on ignition
Australia	54.8	3.4–4.2	17.1	3.4	26.4
Brazil	55.9	4.8	9.4	1.3	28.6
France	53.0	7.8	21.4	2.6	13.3
Ghana	51.6	1.3	17.4	1.9	13.3
Greece	57.6	3.0	22.8	2.75	12.17
Guyana	55–61	1–10	0.8–5	2–5	30–35
Jamaica	49.1–50.6	0.7–6.1	18.9–20.5	2.5–2.7	24.6–27.3
Suriname	58.5–60.0	3.4–4.3	2.7–4.4	2.4–2.7	30.7–31.4
Arkansas (USA)	45–50	13	8	2.5–3	25

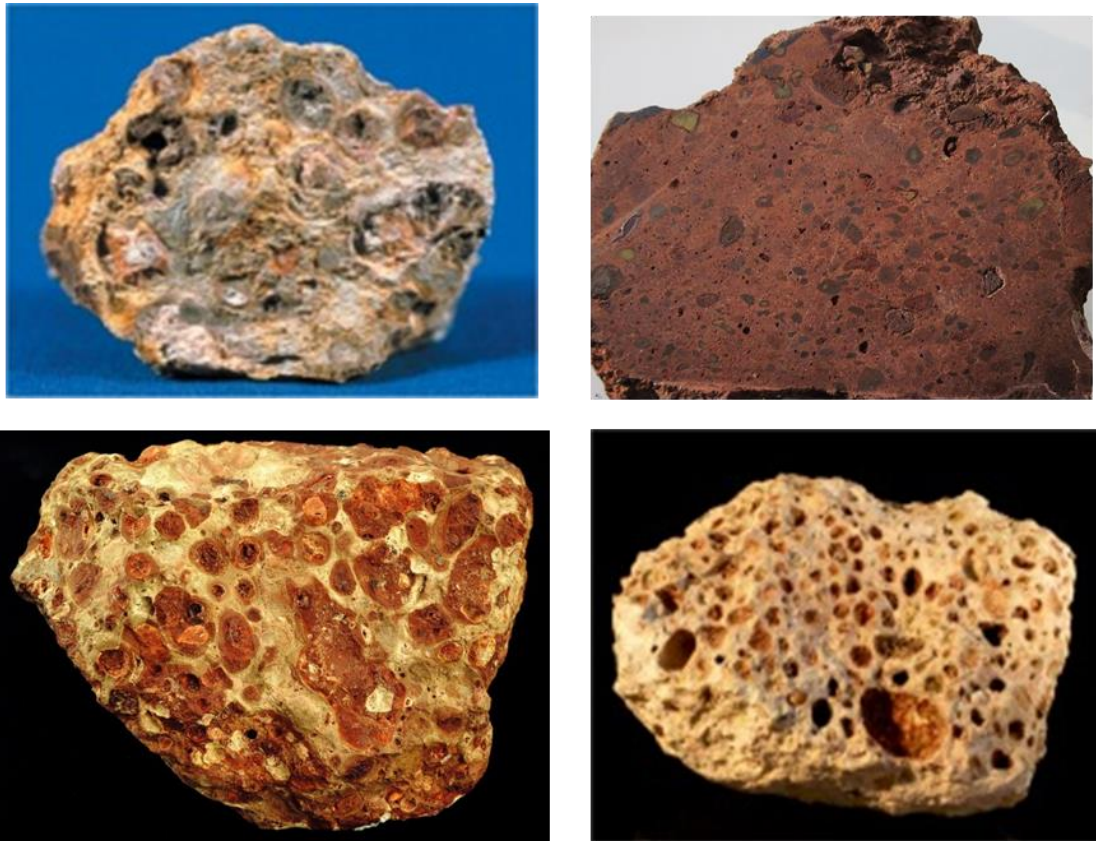
Εικόνα 1. Χημική σύσταση των βωξιτών ανάλογα την τοποθεσία απόθεσης τους.[9]

Τα ελληνικά κοιτάσματα βωξίτη είναι κυρίως «καρστικού» τύπου. Προήλθαν από τη λατεριτική αποσάθρωση των βασικών (βασάλτες, διαβάσες, γάββροι) οφιολιθικών συμπλεγμάτων, τα οποία αφθονούν στην Υποπελαγονική Ζώνη. Τα μεγαλύτερα

κοιτάσματα βωξίτη, στον Ελλαδικό Χώρο, απαντώνται στην ενότητα Παρνασσού-Γκιώνας (Γκιώνα – Ελικώνας, Οίτη, Παρνασσός).

Το χρώμα των βωξιτών εξαρτάται από τη σύστασή τους και ιδιαίτερα από την παρουσία των οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου. Διακρίνονται (Εικόνα 2):

- Κόκκινους ή καστανοκόκκινους (παρουσία αιματίτη, γκαιτίτη).
- Γκριζούς με μικρό ποσοστό οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου.
- Λευκούς (απουσία οξειδίων του σιδήρου).



**Εικόνα 2: Διάφοροι τύποι βωξιτών.**

Το μεταλλικό αλουμίνιο παράγεται από καθαρή αλούμινα  $Al_2O_3$  (με τη μέθοδο Hall-Héroult), η οποία προέρχεται από την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer (Εικόνα 3).

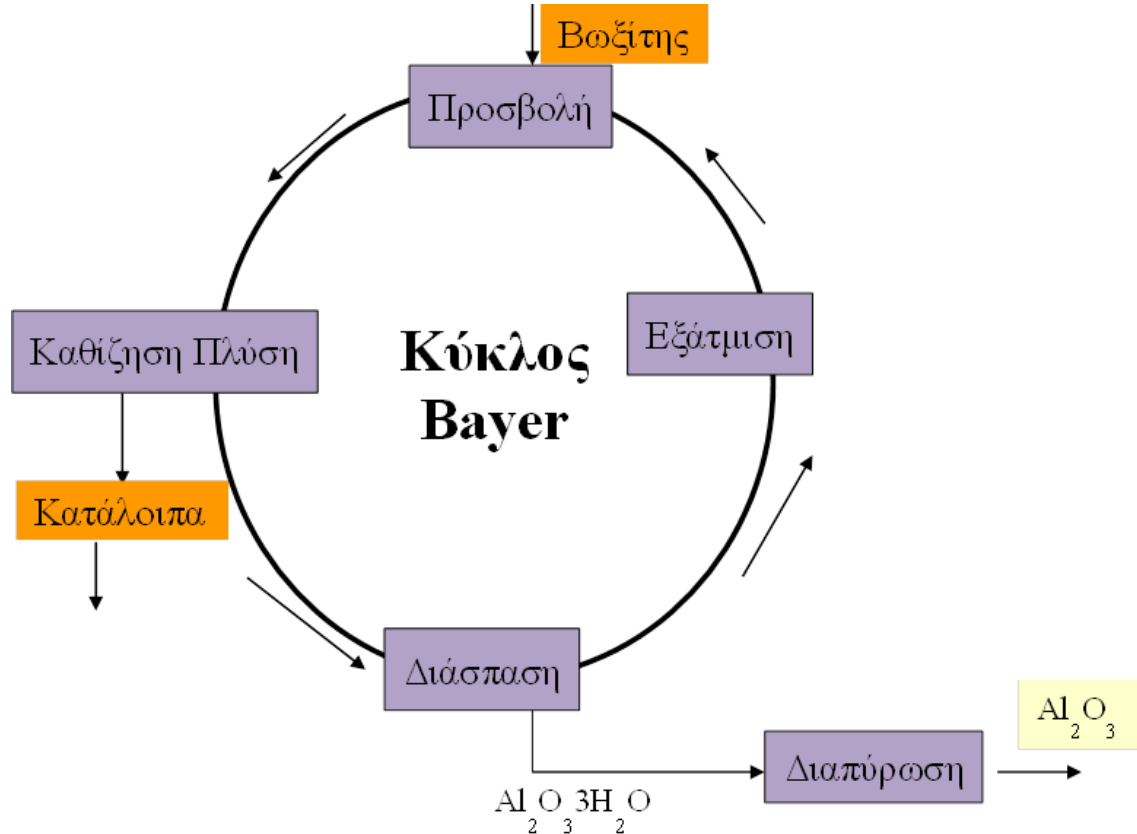
### **2.1.2 Γενική περιγραφή μεθόδου Bayer.**

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Προετοιμασία βωξίτη.
2. Εκχύλιση υπό πίεση με διάλυμα καυστικού νατρίου.
3. Καταβύθιση.
4. Θερμική διάσπαση. Στάδιο θερμικής διάσπασης ένυδρης αλουμίνας.

Κατά τη μέθοδο αυτή, ο βωξίτης εκχυλίζεται σε διάλυμα καυστικού νατρίου  $NaOH$ , κάτω από υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Η εκχύλιση με καυστικό νάτριο μετατρέπει τα αργιλικά ορυκτά σε άλατα αργιλικού νατρίου, τα οποία είναι ευδιάλυτα στο

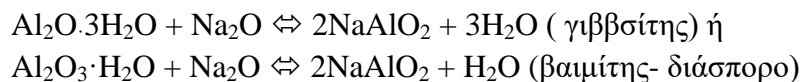
διάλυμα καυστικού νατρίου, ενώ τα υπόλοιπα συστατικά του βωξίτη δεν διαλύονται [5, 10]. Το αργλικό διάλυμα διαχωρίζεται από τα στερεά κατάλοιπα και οδηγείται στο στάδιο της καταβύθισης, με σκοπό την ανάκτηση του εν διαλύσει σε αυτό αργιλίου, σε μορφή ένυδρου οξειδίου του αργιλίου  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Τέλος, περνά από το στάδιο της θερμικής διάσπασης, όπου παράγεται αλουμίνα με τις κατάλληλες προδιαγραφές για μεταλλουργική χρήση.



Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer.

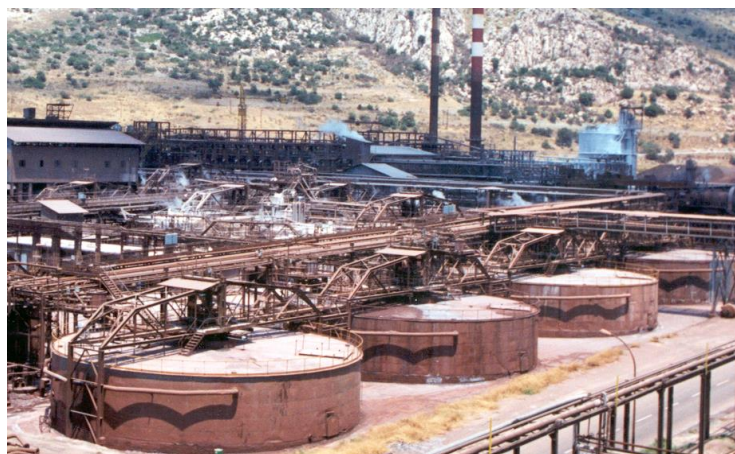
Κατά την αρχική προπαρασκευή, το μέταλλευμα βωξίτη εκπλένεται με νερό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών όπως κατάλοιπα αργίλων, τα οποία επιδρούν στην αποδοτικότητα της μεθόδου Bayer [11]. Μετά την πλύση ο βωξίτης θραύεται για να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια του υλικού, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια αντίδρασης κατά την εκχύλιση και την αποδοτικότητα της μεθόδου. Το θραυσμένο υλικό, αναμιγνύεται με ζεστό καυστικό νάτριο δημιουργώντας μια λάσπη. Αυτή η λάσπη, συχνά, κρατείται σε δεξαμενές πριν οδηγηθεί στις μονάδες προσβολής. Αυτό δίνει χρόνο στη φάση της προ-αποπυριτώσεως, η οποία εφαρμόζεται, ειδικά, σε βωξίτες που περιέχουν μικρή συγκέντρωση πυριτίας. Αντιθέτως, για υψηλής συγκέντρωσης πυριτίας σε διασπορικούς βωξίτες, εφαρμόζεται ειδική επεξεργασία αποπυριτώσεως, για την απομάκρυνση αργιλοπυριτικών ορυκτών πριν την εκχύλιση. Έπειτα, η λάσπη εισάγεται σε αυτόκλειστα δοχεία όπου γίνεται η εκχύλιση με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου ( $\text{NaOH}$ ) υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Με αυτές τις συνθήκες εκχύλισης το αργίλιο μεταβαίνει στο διάλυμα με τη μορφή αργλικού νατρίου. Οι συνθήκες της εκχύλισης, εξαρτώνται από την τύπο του βωξίτη που

επεξεργάζεται και ειδικά από την περιεκτικότητα σε γιββσίτη, βαιμίτη και διάσπορο. Για παράδειγμα, ο γιββσίτης είναι περισσότερο διαλυτός στο διάλυμα καυστικού νατρίου απ'ότι ο βαιμίτης και το διάσπορο, οπότε απαιτεί ηπιότερες συνθήκες [12].



Το αδιάλυτο στερεό κατάλοιπο της διεργασίας Bayer ονομάζεται κατάλοιπο βωξίτη ή ερυθρά ιλύς.

Κατά το στάδιο του διαχωρισμού, τα κατάλοιπα βωξίτη διαχωρίζονται από το διάλυμα εκχύλισης αργλικού νατρίου (Εικόνα 4). Το πρώτο στάδιο του διαχωρισμού περιλαμβάνει την απομάκρυνση των χονδρόκοκκων τεμαχιδίων (γνωστά ως σκόνη καταλοίπων), τα οποία διαχωρίζονται λόγω της βαρύτητας. Τα χονδρόκοκκα αυτά τεμαχίδια, συχνά, εκπλένονται κατ'αντιρροή, για την ανακύκλωση του καυστικού νατρίου NaOH και έπειτα εναποτίθεται. Στο δεύτερο στάδιο, η λάσπη από την εκχύλιση κροκιδώνεται, και λεπτόκοκκα τεμαχίδια (<150μm), γνωστά ως ερυθρά ιλύ, διαχωρίζονται από το διάλυμα εκχύλισης μέσα σε πυκνωτές [10].



Εικόνα 4. Καθίζηση- έκπλυση.

## 2.2 Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος.

### 2.2.1 Το πρόβλημα με την ερυθρά ιλύ.

Η ερυθρά ιλύς έχει χαρακτηριστεί ως μη επικίνδυνο υλικό (Commission Decision 2000/532/EC). Παρ'όλα αυτά, το λεπτομερές μέσο μέγεθος κόκκων (κυριώς 2-5 μm), η υψηλή αλκαλικότητα (pH= 10-13) και οι τεράστιες παραγόμενες ποσότητες, αποτελούν κύριο πρόβλημα [6].

Αρχικά, η απόθεση των καταλοίπων βωξίτη γινόταν στη θάλασσα [13], η οποία έπειτα διακόπηκε λόγω της αρνητικής επίδρασης στην θαλάσσια οικολογική ισορροπία. Σήμερα, τα κατάλοιπα βωξίτη μετά την απομάκρυνση του περιεχόμενου ύδατος, αποθηκεύονται σε χώρους απόθεσης που καλύπτουν πολλά τετραγωνικά χιλιόμετρα (Εικόνα 5), κάτι το οποίο αφήνει ένα σοβαρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα

[14]. Αναφορικά, έχει υπολογιστεί ότι παράγονται περίπου 1-1,5 μετρικοί τόνοι καταλοίπων βωξίτη για κάθε τόνο παραγόμενης αλουμίνας. Ετησίως, παράγονται πάνω από 140εκ. τόνοι καταλοίπων βωξίτη [15], ενώ έχουν εναποτεθεί πάνω από  $2,9 \times 10^9$  τόνοι μέχρι το 2011 [1].



**Εικόνα 5: Απόθεση καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά.**

Αυτή η μακροχρόνια απόθεση των καταλοίπων βωξίτη αποτελεί κύριο ζήτημα, μιας και οι χώροι απόθεσης όχι μόνο καταλαμβάνουν τεράστιες εκτάσεις γης, οι οποίες μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στη γεωργία, αλλά τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να οδηγήσουν σε ρύπανση του εδάφους, του αέρα και των υπογείων νερών, λόγω των χαρακτηριστικών τους που προαναφέρθηκαν.

Οι παραπάνω λόγοι σε συνδυασμό με το ατύχημα που συνέβη στην Ουγγαρία το 2010, όπου ελευθερώθηκαν στο περιβάλλον 600.000-700.000 τόνοι ερυθράς ιλύος μετά από την κατάρρευση του φράγματος απόθεσής της, δημιουργώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, οδήγησαν στην ανάγκη αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη με ταυτόχρονη αποκατάσταση των χώρων απόθεσής τους [16].

### **2.2.2 Τρόποι αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος**

Οι χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη που έχουν μελετηθεί θα μπορούσαν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες (Εικόνα 6):

1. Οικοδομικές και χημικές εφαρμογές.
  - i. Αστικές και οικοδομικές κατασκευές.
  - ii. Καταλύτες και απορροφητικά μέσα.
  - iii. Κεραμικά, πλαστικά και χρωστικές ουσίες.
2. Περιβαλλοντικές και αγροτικές εφαρμογές.
  - i. Επεξεργασία αποβλήτων νερών και λυμάτων.
  - ii. Επεξεργασία αποβλήτων αερίων.
  - iii. Αγροτικές εφαρμογές.
3. Μεταλλουργικές εφαρμογές.



- i. Ανάκτηση κύριων μετάλλων.
- ii. Παραγωγή χάλυβα και σιλλιπασμάτων σκωρίας.
- iii. Ανάκτηση δευτερευόντων μετάλλων. [1, 13, 15-18]

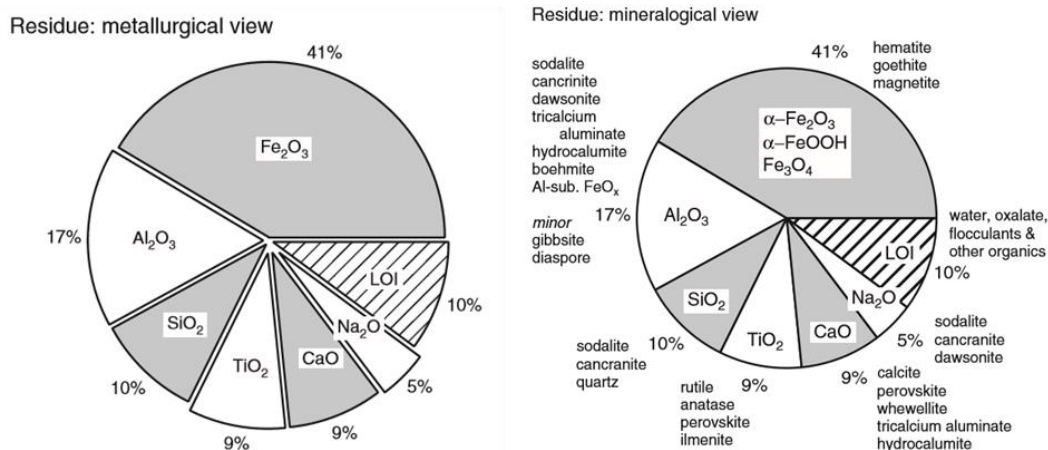


Εικόνα 6. Χρήση των καταλοίπων βωξίτη σε διάφορες εφαρμογές.

Δυστυχώς, καμία από τις παραπάνω εφαρμογές δεν έχει παγιωθεί και εφαρμοστεί βιομηχανικά ώστε να αξιοποιήσει τις υπέρογκες ποσότητες καταλοίπων βωξίτη που παράγονται. Μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται μόνο στην τσιμεντοβιομηχανία και στα κεραμικά [15, 19, 20].

### 2.2.3 Μεταλλουργική αξία των καταλοίπων βωξίτη.

Η σύσταση των καταλοίπων βωξίτη τα καθιστά πολυμεταλλικά υλικά (Εικόνα 7) και μια πιθανή πηγή κρίσιμων μετάλλων [21]. Η εξαγωγή μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη, θα μπορούσε να είναι οικονομικά εφικτή χρησιμοποιώντας τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους επεξεργασίας. Τα οξειδία σιδήρου αποτελούν το κύριο συστατικό των καταλοίπων βωξίτη, αφού μπορούν να φτάσουν και σε ποσοστό 60% της μάζας τους. Επίσης, εκτός των οξειδίων του αργιλίου, τιτανίου, πυριτίου κ.ά., περιέχει και κάποια πολύτιμα μέταλλα, όπως οι σπάνιες γαίες. Η πραγματική σύσταση των καταλοίπων βωξίτη εξαρτάται από τον τύπο του βωξίτη, την τοποθεσία εξόρυξης και τις παραμέτρους της μεθόδου Bayer [16].



Εικόνα 7. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη: χημική (αριστερά) και ορυκτολογική (δεξιά) σύσταση. [1]

Με τη μέθοδο Bayer, οι σπάνιες γαίες που περιέχονται στο βωξίτη, καταλήγουν στα κατάλοιπα βωξίτη και εμπλουτίζονται σε αναλογία 1:2 [22]. Η εξαγωγή των σπάνιων γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη εξετάστηκε, όταν αυτές θεωρήθηκαν κρίσιμα μέταλλα σε πολλές χώρες [23]. Αναφορικά, έχει αποδειχθεί ότι η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται από το βωξίτη της Τζαμάικα φθάνει στα 1500-2500 ppm [24], ενώ του ελληνικού καρστικού βωξίτη στα 1000ppm [22] (Εικόνα 8).

Element	Conc., ppm	RSD %
La	149.0 ± 40.0	26.80
Ce	418.0 ± 52.9	12.7
Pr	25.8 ± 7.5	29.10
Nd	115.0 ± 27.0	23.50
Sm	28.9 ± 5.2	17.90
Eu	5.0 ± 0.9	18.00
Gd	23.3 ± 3.2	13.70
Dy	12.8 ± 1.9	14.80
Ho	4.3.0 ± 1.0	23.20
Er	17.2 ± 3.1	18.00
Yb	15.6 ± 1.9	12.20
Y	91.2 ± 15.7	17.20
Lu	2.4 ± 0.32	13.30
Sc	127.9 ± 14.7	11.50

Εικόνα 8. Περιεκτικότητα σπάνιων γαιών στα κατάλοιπα του ελληνικού καρστικού βωξίτη (ξηρή μορφή) [22].

Το σκάνδιο αποτελεί το σημαντικότερο στοιχείο από τις σπάνιες γαίες που παρουσιάζονται στα κατάλοιπα βωξίτη καθώς παρουσιάζει το 95% της οικονομικής αξίας τους [5]. Υλικά με συγκέντρωση σκανδίου μεταξύ 20 και 50 ppm μπορούν να

θεωρηθούν κοιτάσματα σκανδίου [25]. Μερικά κατάλοιπα βωξίτη περιέχουν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές (Εικόνα 9).

Country of origin	Refinery	Sc concentration (ppm)
Australia	NA	54
Australia	NA	68
China	CHINALCO	158
China	NA	41–93
Greece	Aluminum of Greece	105–156
Hungary	Ajka	54
India	NA	50
Jamaica	NA	130–254
Jamaica	NA	230
Kazakhstan	NA	55
Russia	NA	100–150
Russia	NA	110
Russia	RUSAL	240
Russia	Ural	90
Russia	Nikolaev	60

NA data not available

Εικόνα 9. Συγκέντρωση σκανδίου στα κατάλοιπα βωξίτη διαφορετικής προέλευσης [16].

Όπως φαίνεται, όλα τα κατάλοιπα βωξίτη που παρουσιάζονται περιέχουν πάνω από 50ppm σκανδίου, γεγονός που τα καθιστά πιθανή πηγή για την εξαγωγή του. Επομένως, σημαντικές ποσότητες σκανδίου μπορούν να ανακτηθούν από τα κατάλοιπα βωξίτη, μειώνοντας έτσι την τιμή του και αυξάνοντας τη διαθεσιμότητα του για χρήση σε διάφορες εφαρμογές [26].

#### 2.2.3.1 Σπάνιες Γαίες – Σκάνδιο : Γενικές πληροφορίες.

Ως Σπάνιες Γαίες (REEs) καλούνται τα δεκαεπτά μεταλλικά στοιχεία της σειράς των Λανθανίδων, μαζί με το Ύτριο και το Σκάνδιο [27]. Αυτά τα στοιχεία διαχωρίζονται σε Ελαφριές Σπάνιες Γαίες (LREEs) που περιλαμβάνουν στοιχεία από το λανθάνιο μέχρι το ευρώπιο, και στις Βαριές Σπάνιες γαίες (HREEs), που περιλαμβάνει τις εναπομείναντες λανθανίδες, δηλαδή από το γαδολίνιο μέχρι το λουτέσιο, μαζί και το ύτριο[27, 28]. Εκ των παραπάνω μετάλλων: το λανθάνιο, το δημήτριο και το νεοδύμιο δεν είναι σχετικά τόσο σπάνια σε αντίθεση με το ευρώπιο, το τέρβιο και το θούλιο που είναι εξαιρετικά σπάνια. Το σκάνδιο δεν περιλαμβάνεται σε καμία από τις δύο κατηγορίες αλλά παρ'όλα, αυτά θεωρείται ότι ανήκει στην ομάδα των Σπάνιων Γαιών [27]. Τα κύρια ορυκτά που απαντώνται οι σπάνιες γαίες είναι μπαστναζίτης και ο μοναζίτης και εντοπίζονται κυρίως στην Κίνα, την Νορβηγία, τις ΗΠΑ, τη Βραζιλία, την Ινδία και την Αυστραλία.

Οι σπάνιες γαίες, ουσιαστικά, δεν είναι σπάνιες. Απλά είναι πολύ δύσκολο να βρεθούν τα ορυκτά τους σε οικονομικές συγκεντρώσεις [29, 30]. Υπάρχουν σχεδόν

100 εκ. τόννοι αποδεδειγμένων αποθεμάτων οξειδίων σπάνιων γαιών, διασκορπισμένα σε πάνω από τριάντα χώρες [31].

Η μέση συγκέντρωση του σκανδίου στο φλοιό της γης είναι περίπου 22ppm [32], η οποία είναι μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις περισσότερων γνωστών μετάλλων όπως ο μόλυβδος και ο κασσίτερος. Όμως, το σκάνδιο δεν είναι συγκεντρωμένο στη φύση λόγω της έλλειψης έλξης με τα ανιόντα των κοινών ορυκτών [33]. Ως εκ τούτου, ο χρόνος και οι γεωλογικές δυνάμεις σπάνια σχηματίζουν συγκεντρώσεις σκανδίου πάνω από 100ppm. [16].

Σπάνια ορυκτά σκανδίου που έχουν βρεθεί στη Σκανδιναβία και στη Μαδαγασκάρη, όπως: θορτβείτιτης (Thortveitite), ευξενίτης (Euxenite) και γαδολινίτης (Gadolinite) είναι τα μόνα γνωστά κοιτάσματα του στοιχείου. Ο θορτβείτιτης π.χ. μπορεί να περιέχει μέχρι και 45% οξείδιο του σκανδίου( $Sc_2O_3$ ).

Η παγκόσμια παραγωγή σκανδίου είναι της τάξης των 8-10 τόννων το χρόνο, με τη μορφή του οξειδίου του σκανδίου. Το 2003 μόνο τρία (3) ορυχεία παρήγαγαν σκάνδιο:

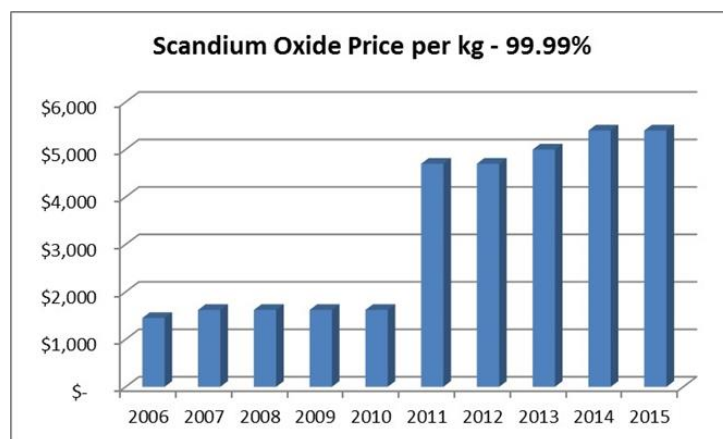
1. Το ορυχείο ουρανίου και σιδήρου στο Zhovti Vody της Ουκρανίας.
2. Το ορυχείο σπανίων γαιών στο Bayan Obo της Κίνας.
3. Το ορυχείο απατίτη στη χερσόνησο Kola της Ρωσίας.

Σε κάθε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις το σκάνδιο εξαγόταν ως παραπροϊόν άλλων στοιχείων και πωλούνταν ως οξείδιο του σκανδίου.[5, 32]

#### Χρήσεις σπανίων γαιών και σκανδίου

Η κατανάλωση των σπάνιων γαιών αυξήθηκε λόγω της αύξησης της απαίτησης σε «πράσινες» τεχνολογίες. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή μόνιμων μαγνητών, επαναφορτιζόμενων NiMH μπαταριών, στις λάμπες φωσφόρου, στους καταλύτες και σε άλλες εφαρμογές [29], ενώ θεωρούνται από τα πιο κρίσιμα μέταλλά με το μεγαλύτερο ρίσκο προμήθειας [34].

Το σκάνδιο χρησιμοποιείται κυρίως στα κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) ως σταθεροποιητικό μέσο της ζιρκονίας, βοηθώντας στη μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, επεκτείνοντας τον χρόνο ζωής και αυξάνοντας την ενεργειακή πυκνότητα της μονάδας SOFC [35]. Επίσης, χρησιμοποιείται ως στοιχείο κραματοποίησης (<2% κατά βάρος) στα κράματα αλουμινίου καθώς αυξάνει την αντοχή του κράματος, μεταβάλλοντας τη δομή του και ευνοεί τη συγκολλησιμότητα. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική, στους σκελετούς ποδηλάτων και σε αθλητικό εξοπλισμό. Άλλες χρήσεις του σκανδίου είναι στην κατασκευή λαμπτήρων φυσικού φωτός, στα ραδιενεργά ισότοπα, στα ηλεκτρονικά και στα λείζερ. Η τιμή του οξειδίου του σκανδίου, με 99,99% καθαρότητα, φθάνει στα 5000 US\$/kg [33] (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Τιμή οξειδίου του σκανδίου με 99,99% καθαρότητα από το 2006-2015.

#### 2.2.4 Τρόποι εξαγωγής Σπάνιων Γαιών και Σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη.

Η εκχύλιση των σπάνιων γαιών κατευθείαν από τον βωξίτη παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκολία από την εκχύλιση από τα κατάλοιπα βωξίτη, λόγω των διαφορών στην ορυκτολογία τους και στη μορφολογία τους [36, 37]. Οι σπάνιες γαίες από τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να εξαχθούν είτε με υδρομεταλλουργικές μεθόδους είτε με συνδυασμό υδρομεταλλουργικών και πυρομεταλλουργικών μεθόδων [32]. Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να αυξήσουν την συγκέντρωση του σκανδίου στα κατάλοιπα βωξίτη με μεθόδους φυσικού εμπλουτισμού πριν την εκχύλιση. Το λειτουργικό κόστος κατά την εκχύλιση μπορεί να μειωθεί αυξάνοντας την συγκέντρωση του σκανδίου, αφού μειώνεται η καταλάνωση του οξέος και τα απόβλητα προς απόθεση. Όμως, η ανάκτηση σκανδίου είναι σχετικά μικρή (λιγότερο από 20%) κατά τον φυσικό εμπλουτισμό ενώ το υπόλοιπο μπορεί να χαθεί στα απορρίματα. Από την άλλη μεριά, το πολύ λεπτομερές μέγεθος των καταλοίπων βωξίτη καθιστά δύσκολο τον μαγνητικό διαχωρισμό [7].

Η άμεση εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας διάφορα μέσα όπως:

1. Ανόργανα και οργανικά οξέα.
2. Ανθρακικά άλατα αλκαλίων.
3. Με βιοεκχύλιση.
4. Ιοντικά υγρά.

Με την άμεση εκχύλιση για την ανάκτηση των σπάνιων γαιών, όμως, διαλύονται και μεγάλες ποσότητες κύριων μετάλλων (σιδήρου, αλουμινίου, τιτανίου, κ.τ.λ.), το οποίο δημιουργεί προβλήματα στα περαιτέρω βήματα της διεργασίας, όπως η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, η ιοντοεναλλαγή κ.ά. Επίσης, σημαντικό πρόβλημα αποτελεί και η παραγωγή μεγάλων όγκων απορριμμάτων. Τέλος, η άμεση εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη δύσκολα μειώνει τον όγκο στερεών καταλοίπων που εναποτίθενται, μιας και τα μέταλλα οικονομικής σημασίας βρίσκονται μόνο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. [7, 16]

Η μεγάλη συνδιάλυση σιδήρου κατά την άμεση εκχύλιση δεν είναι επιθυμητή καθώς ο σίδηρος δεν διαχωρίζεται εύκολα από τις σπάνιες γαίες και ιδιαίτερα από το σκάνδιο, απαιτώντας έτσι μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων στη συνέχεια της διεργασίας [37]. Επιπλέον, μόνο η ανάκτηση του σιδήρου από τη σκουριά δεν θα ήταν οικονομικά βιώσιμη. Επομένως, η απομάκρυνση του σιδήρου με αναγωγική τήξη και ο εμπλουτισμός των σπανίων γαιών στα κατάλοιπα, τα οποία έπειτα θα εκχυλιστούν για την ανάκτηση των σπανίων γαιών, θα μπορούσε να θεωρηθεί μια διεργασία οικονομικά βιώσιμη και με χαμηλά (ή και με μηδενικά) κατάλοιπα.

Οι μελέτες για την απομάκρυνση του σιδήρου από τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να διαχωριστούν σε δύο προσεγγίσεις (α) αναγωγή σε στερεή κατάσταση και (β) αναγωγική τήξη. Στην αναγωγή σε στερεή κατάσταση, τα κατάλοιπα βωξίτη ανάγονται με ένα στερεό ή αέριο αναγωγικό μέσο προς τον σχηματισμό  $Fe_3O_4$  ή μεταλλικού σιδήρου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του μετάλλου με ή χωρίς να έχει προηγηθεί μαγνητικός διαχωρισμός [38, 39]. Μέχρι τώρα, καμία μέθοδος αναγωγής σε στερεή κατάσταση δεν έχει εφαρμοστεί βιομηχανικά [15, 40], λόγω των προβλημάτων που παρουσιάζουν τα κατάλοιπα βωξίτη όπως, η χαμηλή συγκέντρωση σιδήρου, η υψηλή αλκαλικότητα, το πολύ λεπτό μέγεθος κόκκων, η υγρασία κ.ά. Κατά την τήξη, τα κατάλοιπα βωξίτη επεξεργάζονται σε μια υψικάμινο παρουσία ενός αναγωγικού μέσου με σκοπό την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου, παράγοντας χυτοσίδηρο και σκουριά. Η χαμηλή συγκέντρωση σιδήρου και η υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, είναι τα κύρια μειονεκτήματα για την επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη σε υψικάμινο [29]. Επομένως, εναλλακτικές μέθοδοι τήξης εξετάστηκαν για την παραγωγή σιδήρου από τα κατάλοιπα βωξίτη όπως Corex, Finex, Hismelt, Romelt, AusIron, και κάμινο ηλεκτρικού τόξου (EAF)[41, 42]. Προς το παρόν, δύο από αυτές τις μεθόδους έχουν εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα, η Romelt, με κύριο μειονέκτημα τη μεγάλη κατανάλωση ενέργειας και την κακή ποιότητα του παραγόμενου χυτοσιδήρου (μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο) [41], και η EAF. Στην μέθοδο EAF, ένα μίγμα από κατάλοιπα βωξίτη και άνθρακα τήκονται σε μία κάμινο ηλεκτρικού τόξου (EAF) στους  $1600^{\circ}C - 1700^{\circ}C$  προς παραγωγή ενός κράματος σιδήρου με πάνω από 90% εξαγωγή σιδήρου [43, 44]. Η σκουριά που παράγεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή slag wool [43] ή δομικών υλικών [45], όπως επίσης και για την εξαγωγή τιτανίου ή άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων και σπανίων γαιών [46-48]. Οι σπάνιες γαίες μπορούν να ανακτηθούν με εκχύλιση χρησιμοποιώντας θειικό οξύ. [25, 47-49].

### **2.3 Πυρομεταλλουργική επεξεργασία καταλοίπων βωξίτη.**

Η σκουριά που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία παρήχθη στα πλαίσια του καινοτόμου προγράμματος ENEXAL (Novel Technologies For Enhanced Energy And Exergy Efficiencies In Primary Aluminium Production Industry) [50, 51], που αποτελεί συνεργασία του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και του Αλουμινίου της Ελλάδος. Σκοπός του προγράμματος αυτού ήταν η

επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη και η ολοκληρωτική μετατροπή τους σε αξιοποιήσιμα προϊόντα.

Ουσιαστικά, η επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη αποσκοπούσε:

- Στην ανάκτηση του περιεχόμενου σιδήρου στα κατάλοιπα βωξίτη και την παραγωγή μιας μεταλλικής φάσης (χυτοσιδήρου) κατάλληλης για χρήση στην χαλυβουργία και,
- στην παραγωγή μίας φάσης σκωρίας με τέτοιες φυσικοχημικές ιδιότητες ώστε να επιτυγχάνεται καλός διαχωρισμός από τη μεταλλική φάση αλλά και αποτελεσματική διεργασία ινοποίησης.

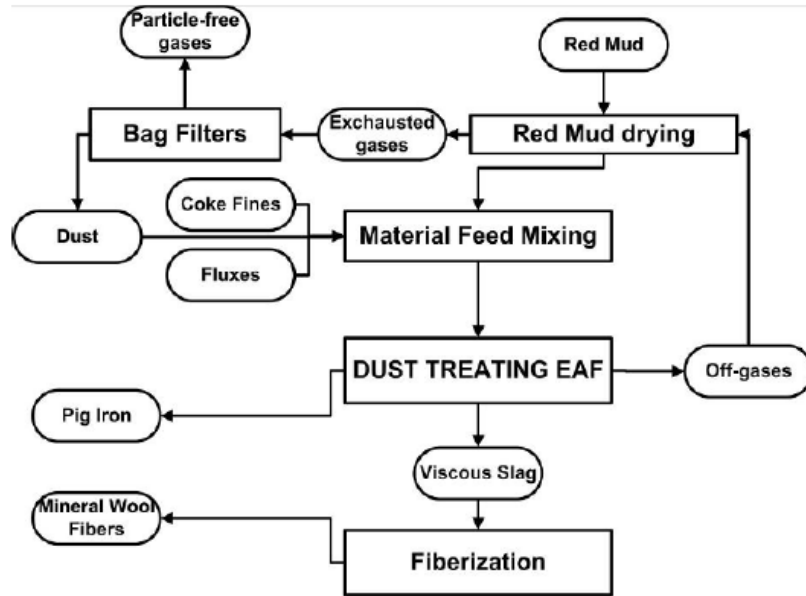
### 2.3.1 Σχεδιασμός διαδικασίας.

Με μια ετήσια παραγωγή 800,000 τόννων αλουμίνας, το Αλουμίνιο της Ελλάδος παράγει 650,000 τόννους καταλοίπων βωξίτη. Για την ασφαλή απόθεση των καταλοίπων βωξίτη στην ξηρά, το ΑτΕ υπήρξε η πρώτη εταιρεία στην Δυτική Ευρώπη που εγκατέστησε φιλτρόπρεσες. Με τον τρόπο αυτό το περιεχόμενο νερό των καταλοίπων βωξίτη φτάνει σε περιεκτικότητα 25-28% κατά βάρος.



Εικόνα 11. Κατάλοιπα βωξίτη μετά την απομάκρυνση του περιεχόμενου ύδατος από τις φιλτρόπρεσες (ΑτΕ).

Η χρήση μοντέρνας τεχνολογίας Καμίνου Ηλεκτρικού τόξου (Electric Arc Furnace, EAF), καθιστά ικανή την άμεση επεξεργασία ξηρών καταλοίπων βωξίτη σε μορφή σκόνης χωρίς την κοστοβόρα προεπεξεργασία συσσωμάτωσης. Ο χυτοσίδηρος που παράγεται με αυτό τον τρόπο αποτελεί περίπου το 28-32% του αρχικού βάρους των καταλοίπων βωξίτη ενώ το 55-60% παραμένει ως αργιλοπυριτική σκωρία. Για να γίνει η διαδικασία περιβαλλοντικά αλλά και οικονομικά βιώσιμη, η σκωρία που παράγεται, μετατρέπεται σε ανόργανες ίνες κατάλληλες για την παραγωγή εμπορεύσιμων προϊόντων, γνωστών ως mineral (slag, rock) wool products (Εικόνα 12).



Εικόνα 12: Διάγραμμα ροής προγράμματος ENEXAL [52].

### 2.3.2 Πιλοτική εφαρμογή στο Αλουμίνιο της Ελλάδος.

Για τις ανάγκες της εφαρμογής της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα στο Αλουμίνιο της Ελλάδος, εγκαταστάθηκαν μία Κάμιнос Ηλεκτρικού Τόξου 1MVA ικανή για την άμεση επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη και δύο περιστρεφόμενοι δίσκοι ινοποίησης. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται στο Αλουμίνιο της Ελλάδος σε συνδυασμό με την εμπορική πυριτική άμμο, ασβέστη και λεπτόκοκκο κωκ, των οποίων η σύνθεση βρίσκεται παρακάτω (Εικόνα 13):

Species	%wt			
	BR	Silica	Lime	Coke
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43.02	0.42	0.15	0.83
SiO <sub>2</sub>	5.73	98.90		3.42
CaO	9.90		93.60	1.26
MgO	0.23		2.61	0.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.22	0.38		1.91
TiO <sub>2</sub>	5.23			0.10
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18			
Na <sub>2</sub> O	2.11	0.03		0.16
"-CO <sub>2</sub>	2.39		2.29	
"-SO <sub>3</sub>	0.39			
H <sub>2</sub> O - Crystalline	6.09			
H <sub>2</sub> O - moisture	3.32			3.30
Fixed C				80.21
P in Coke				0.03
S in Coke				0.77
Volatiles				7.38
<b>Total</b>	<b>99.81</b>	<b>99.73</b>	<b>98.65</b>	<b>99.61</b>

Εικόνα 13. Κατά βάρος σύσταση πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν στο ENEXAL[53].





Εικόνα 14. Από αριστερά: Κωκ, Κατάλοιπα βωξίτη, Ασβέστης, Πυριτία.

Αρχικά, τα κατάλοιπα βωξίτη αφού περάσει από τις φιλτρόπες, ξηραίνονται στους 150° C σε στατικό ηλεκτρικό αποξηραντήρα με δυναμικότητα 500Kg με σκοπό να επιτευχθεί υγρασία περιεκτικότητας κάτω από 2%.

Για τις δοκιμές της αναγωγικής τήξης έγιναν τροφοδοσίες στην EAF από 750Kg μέχρι 1200kg, εκ των οποίων οι αναλογίες βάρους ήταν:

- Κωκ/Κατάλοιπα βωξίτη: ποικίλει μεταξύ 13-20%.
- Σιλλιπάσματα (πυριτία και ασβέστης)/ Κατάλοιπα βωξίτη: μεταξύ 33-35%.
- CaO+MgO/SiO<sub>2</sub> : μεταξύ 0,9-1,1.

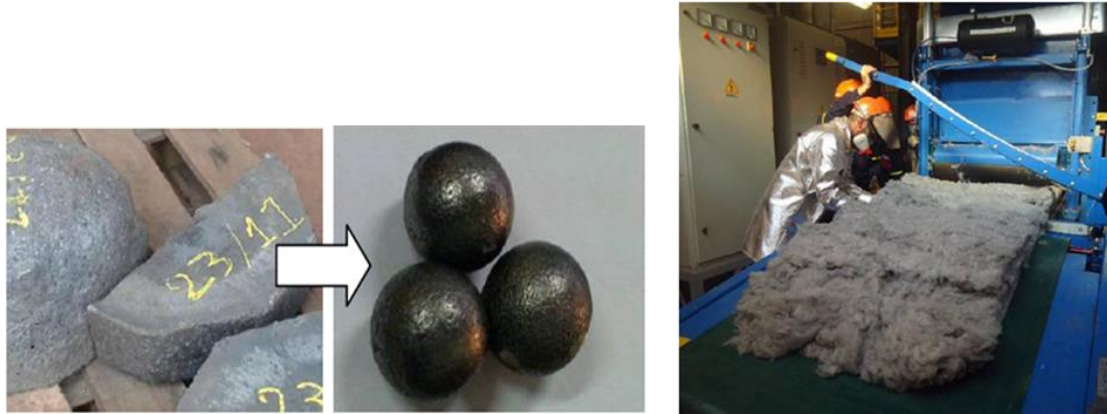
Μετά την προθέρμανση του φούρνου με 70kg σκουριά και 20kg χονδρόκοκκου κωκ για 20-30 λεπτά, αρχίζει η τροφοδοσία του μίγματος από την κορυφή του φούρνου συνεχόμενα με ρυθμό μεταξύ 4 με 7 kg/min. Με το πέρας της διαδικασίας, γίνεται η απόχυση της σκουριάς και του μετάλλου ενώ δείγματα αυτών πηγαίνουν για τις κατάλληλες αναλύσεις. Η σκόνη που παράγεται κατά τη διεργασία συλλέγεται σε σακόφιλτρα και η ενέργεια που καταναλώνεται σε κάθε κύκλο μετρείται και καταγράφεται. Τέλος, ποσότητες σκουριάς που παρήχθησαν από κάποια πειράματα οδηγήθηκαν στη γραμμή ινοποίησης για τη δοκιμή της παραγωγής mineral wool [53].

### 2.3.3 Ενδεικτικά αποτελέσματα

Τον πρώτο χρόνο διεξαγωγής του προγράμματος σε πιλοτική κλίμακα στο Αλουμίνιο της Ελλάδος, επεξεργάστηκαν 25 τόνοι καταλοίπων βωξίτη από τους οποίους παρήχθησαν περίπου 5 τόνοι χυτοσιδήρου και 16 τόνοι σκουριάς, των οποίων η χημική σύσταση φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 15):

<b>Pig Iron</b>	<b>%wt</b>	<b>Slag</b>	<b>%wt</b>
Fe	95.47	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.01
C	3.36	SiO <sub>2</sub>	27.6
S	0.26	CaO	25.3
P	0.08	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.9
Si	0.01	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.98
Cr	0.82	MgO	8.89
<b>Total</b>	<b>99.99</b>	TiO <sub>2</sub>	5.63
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20
		Na <sub>2</sub> O	2.45
		-SO <sub>3</sub>	0.42
		<b>Total</b>	<b>99.38</b>
<b>Fe Recovery</b>	<b>70%</b>	<b>Slag Basicity</b>	<b>1.24</b>

Εικόνα 15. Χημική ανάλυση παραγόμενων προϊόντων ENEXAL.[6].



Εικόνα 16. Παραγόμενα προϊόντα. Πλινθώματα χυτοσιδήτου (αριστερά) και mineral wool (δεξιά) [6].

Παρ'όλα αυτά η εφαρμογή του προγράμματος βιομηχανικά σε μεγαλύτερη κλίμακα (40-60 MVA) θα υποβίβαζε την οικονομικότητα της μεθόδου. Αν επεξεργάζονταν και οι 650.000 τόνοι καταλοίπων βωξίτη που παράγονται ετησίως από το Αλουμίνιο της Ελλάδος, παράγοντας 500.000 τόννους mineral wool, θα υπήρχε κορεσμός στην τοπική αγορά και η τιμή πώλησής του θα ήταν πολύ χαμηλή. Έτσι, αυτή η καινοτόμα διαδικασία θα μπορούσε να θεωρηθεί οικονομικά βιώσιμη λύση για την επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη από την πρωτογενή παραγωγή αλουμίνας, μόνο αν θεωρηθεί ως αρχικό στάδιο μετατροπής των καταλοίπων βωξίτη και της σκωρίας που παράγεται, σε μια σειρά από άλλα εμπορεύσιμα προϊόντα, όπως πρόσθετα στη τσιμεντοβιομηχανία, καταλύτες, γεωπολυμερή και άλλα [6].

Μέρος της παραγόμενης σκωρίας (Εικόνα 17) μπορεί να επεξεργαστεί περαιτέρω υδρομεταλλουργικά. Κύριος σκοπός της υδρομεταλλουργικής αυτής διεργασίας, είναι η ανάκτηση βασικών μετάλλων και σκανδίου που εμπλουτίζονται σε αυτή. Έτσι, στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μελέτη του συστήματος της εκχύλισης της σκωρίας με θειικό οξύ με μεταβαλλόμενους παράγοντες τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση οξέος, το χρόνο της διεργασίας, την πυκνότητα πολφού και την κοκκομετρία του υλικού.

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

---

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την πραγματοποίηση δοκιμών εκχύλισης, συλλέχθηκαν δείγματα σκωρίας κατά την διάρκεια δοκιμών αναγωγικής τήξης καταλοίπων βωξίτη από το πρόγραμμα του ENEXAL (Εικόνα 17).



Εικόνα 17. Πιληθώματα σκωρίας, από την εφαρμογή του ENEXAL στο Αλουμίνιο της Ελλάδος.

#### 3.1 Χαρακτηρισμός υλικού.

##### 3.1.1 Προετοιμασία υλικού.

Στα δείγματα σκωρίας (Εικόνα 18) έγινε θραύση και λειοτριβήση ώστε να ληφθεί υλικό σε μορφή σκόνης με μέγεθος κόκκων  $<200\mu\text{m}$  μιας κι η κοκκομετρία αυτή είναι ικανοποιητική για υδρομεταλλουργική επεξεργασία.



Εικόνα 18. Σκωρία στο εργαστήριο Μεταλλουργίας.

Ήδη από την Εικόνα 18, διακρίνονται δύο διαφορετικές φάσεις της σκωρίας: η κρυσταλλική (ανοιχτό γκρι χρώμα) και η άμορφη (μαύρο χρώμα). Αρχικά, το θραυσμένο υλικό τοποθετήθηκε στο πυραντήριο για ξήρανση στους  $105^{\circ}\text{C}$  για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος της υγρασίας και ακολούθησε θραύση και κοσκίνηση με κόσκινα μεγέθους  $200\mu\text{m}$  (Εικόνα 19). Η διαδικασία ακολουθείται μέχρις ότου όλο το υλικό να περάσει από το κόσκινο των  $200\mu\text{m}$ .

Τέλος, γίνεται δειγματοληψία με τη Μέθοδο Jones (Εικόνα 19) με σκοπό τη δημιουργία αντιπροσωπευτικού δείγματος για την διαδικασία του χαρακτηρισμού. Τα δείγματα που οδηγούνται για αναλύσεις με την μέθοδο των XRD-XRF λειοτριβούνται.



Εικόνα 19. Διαδικασία θραύσης (αριστερά επάνω), κοσκίνησης (δεξιά επάνω), δειγματοληψία με τη μέθοδο Jones (αριστερά κάτω) και τελική μορφή δείγματος (δεξιά κάτω).

### 3.1.2 Χημική ανάλυση του υλικού (ποσοτική ανάλυση).

Για την χημική ανάλυση της σκωρίας εφαρμόστηκε η μέθοδος φθορισμού με ακτίνες X (XRF) και η δημιουργία διαλύματος με την υδροχημική μέθοδο της σύντηξης (δύο δειγμάτων σκωρίας) με  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{KNO}_3$ , με μέτρηση των στοιχείων στη φασματομετρία ICP-OES, ICP-MS, AAS. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα κύρια μέταλλα (Πίνακας 1) αλλά και για τις σπάνιες γαίες (Πίνακας 2) υπολογίστηκαν από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων. Η συγκέντρωση του άνθρακα αλλά και του θείου προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας το μηχάνημα LECO.

**Πίνακας 1. Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος σκωρίας.**

Oxides	%wt
SiO <sub>2</sub>	28,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,13
CaO	24,59
MgO	8,70
Na <sub>2</sub> O	3,05
TiO <sub>2</sub>	5,52
Fe(total)	0,58
S	0,38
C	0,09
Others	7,53

**Πίνακας 2. Συγκέντρωση (ppm) REEs στο δείγμα σκωρίας.**

REEs	ppm		Standard error
La	230,33	±	40,57
Ce	480,40	±	14,49
Pr	34,26	±	1,24
Nd	185,07	±	18,14
Sm	29,60	±	1,35
Gd	30,07	±	1,27
Dy	24,72	±	1,05
Er	15,93	±	0,75
Yb	17,50	±	0,75
Y	120,04	±	5,18
Sc	134,70	±	6,55

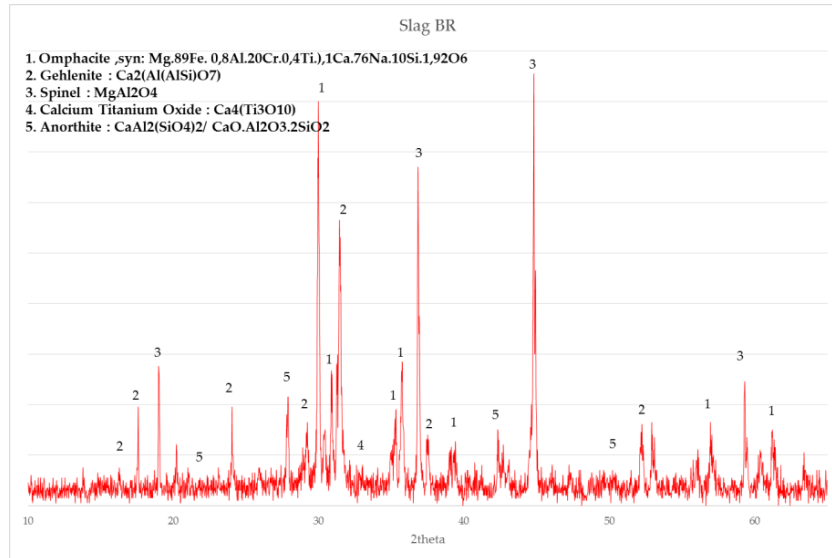
Η χημική σύσταση των καταλοίπων βωξίτη παρουσιάζεται στην Εικόνα 13. Σε σύγκριση με τον Πίνακα 1, προκύπτουν βασικές διαφορές σχετικά με τις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Αρχικά, όπως είναι λογικό, η συγκέντρωση του σιδήρου παρουσιάζει μεγάλη διαφορά, λόγω της παραγωγής μεταλλικού σιδήρου και του διαχωρισμού του από τη σκωρία. Μια μικρή ποσότητα, βέβαια, αυτού εγκλωβίζεται στη σκωρία. Μέταλλα όπως το αλουμίνιο και το τιτάνιο φαίνεται να περνούν στη σκωρία, αφού δεν ανάγονται σε μεταλλική μορφή. Την ίδια συμπεριφορά ακολουθεί και το νάτριο. Τέλος, οι αυξημένες συγκεντρώσεις του πυριτίου, του ασβεστίου και του μαγνησίου στη σκωρία, οφείλονται στην προσθήκη των σιλλιπασμάτων (πυριτία και ασβέστη) κατά την αναγωγική τήξη των καταλοίπων βωξίτη.

Όσον αφορά τις σπάνιες γαίες και το σκάνδιο (Εικόνα 8, Πίνακας 2), φαίνεται ότι υπάρχει μια αύξηση στη συγκέντρωση των σπανίων γαιών στη σκωρία σε σχέση με τα κατάλοιπα βωξίτη λόγω της μαζικής μεταφοράς τους από τα κατάλοιπα στη σκωρία κατά τη διάρκεια της αναγωγικής τήξης.

### 3.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση).

Με σκοπό την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων του υλικού, ακολουθήσε η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD). Οι κύριες φάσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι (Εικόνα 20):

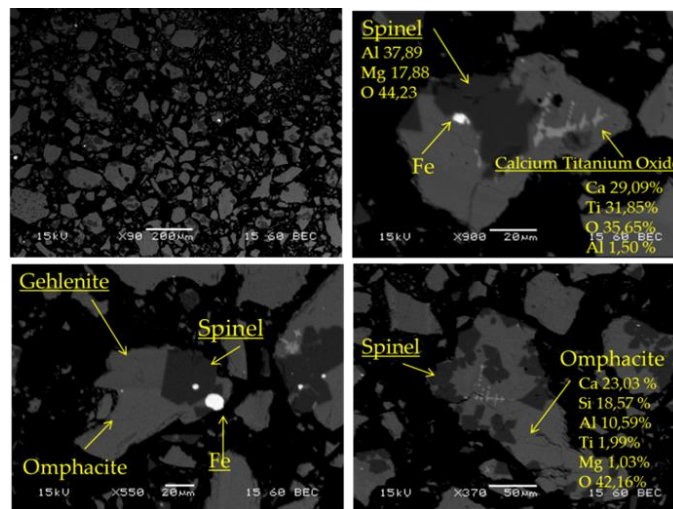
1. Ομφακίτης,  $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6$ .
2. Γκελενίτης,  $Ca_2Al[AlSiO_7]$ .
3. Σπινέλλιος,  $MgAl_2O_4$ .
4. Οξείδιο Ασβεστίου- Τιτανίου,  $Ca_4(Ti_3O_{10})$ .
5. Ανορθίτης,  $(Na, Ca)Al(AlSi)_3O_8$ .



Εικόνα 20. Ορυκτολογικές φάσεις στο δείγμα σκωρίας.

### 3.1.4 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).

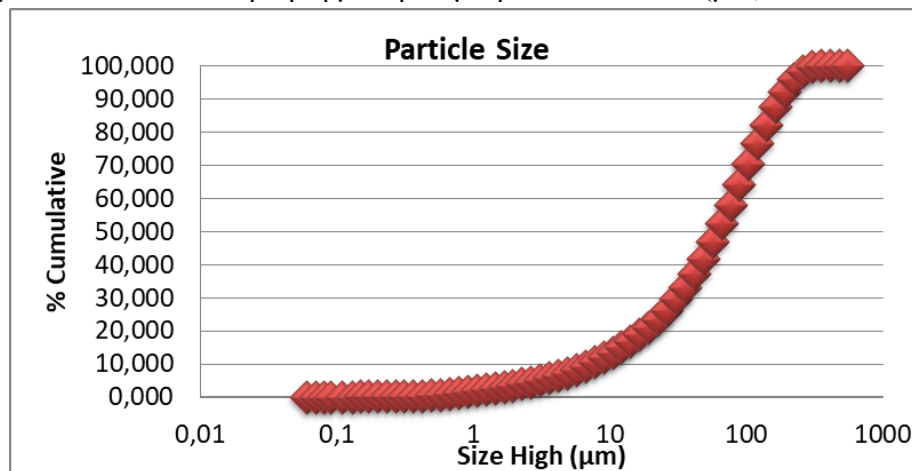
Συμπληρωματικά με τις μεθόδους ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό του υλικού, έγινε και η ανάλυση της μικροδομής του με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) (Εικόνα 21). Οι εικόνες που ακολουθούν είναι οπισθοσχεδαζόμενες με τις πιο φωτεινές ενδείξεις να αντιστοιχούν στα πιο βαριά μέταλλα:



Εικόνα 21. Αποτελέσματα του αρχικού δείγματος σκωρίας από τη διερεύνηση στο SEM.

### 3.1.5 Προσδιορισμός κοκκομετρίας υλικού

Ο προσδιορισμός της κοκκομετρίας του υλικού έγινε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που βασίζεται στη σκέδαση και τη διάθλαση μιας ακτίνας LASER που διέρχεται από το προς μέτρηση δείγμα. Στην Εικόνα 22 παρουσιάζεται το επί τοις εκατό αθροιστικό διερχόμενο υλικό σε συνάρτηση με τη διάμετρο των κόκκων ( $\mu\text{m}$ ) :



Εικόνα 22. Κατανομή κόκκων του δείγματος σκωρίας.

Από την μέτρηση της κοκκομετρίας του υλικού, προκύπτει ότι το 90% των τεμαχιδίων έχουν διάμετρο  $165,5 \mu\text{m}$ , το 50%  $61,3 \mu\text{m}$  και το 10%  $7,27 \mu\text{m}$ .

## 3.2 Εκχύλιση μεταλλουργικής σκωρίας με $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Σύμφωνα με τα παραπάνω χαρακτηριστικά του υλικού, διεξήχθησαν πειράματα εκχύλισης της σκωρίας με θειικό οξύ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Η επιλογή του οξέος, οφείλεται στην ικανότητά του να διαλύει εύκολα τα μέταλλα ενδιαφέροντος όπως τιτάνιο και σκάνδιο, στο σχετικά χαμηλό κόστος και στην καλύτερη περιβαλλοντική αντιμετώπιση των θειικών αποβλήτων.

### 3.2.1 Πειραματική διαδικασία- Οργανολογία .

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με την παρασκευή των διαλυμάτων θειικού οξέος κατάλληλης συγκέντρωσης. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα των 250ml, ο οποίος τοποθετείται πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης, ενώ η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου το οποίο εμβαπτίζεται μέσα στον πολφό. Μία ψύκτρα και μονωτικό υλικό γύρω από τον αντιδραστήρα, χρησιμοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες ώστε να αποφευχθούν απώλειες υγρών λόγω εξάτμισης και απώλειες θερμοκρασίας, αντίστοιχα (Εικόνα 23).

Το διάλυμα θειικού οξέος τοποθετείται στον αντιδραστήρα. Το θερμοστοιχείο εμβαπτίζεται στο διάλυμα ενώ τα στόμια του αντιδραστήρα σφραγίζονται για την αποφυγή απωλειών. Ρυθμίζεται η ανάδευση και η εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία.





Εικόνα 23. Γενική διάταξη πειραμάτων εκχύλισης (αριστερά). Διήθηση πολφού μετά το πέρας 24 ωρών (δεξιά).

Όταν το διάλυμα φθάσει στην θερμοκρασία που επιθυμείται, τοποθετείται στον αντιδραστήρα η κατάλληλη ποσότητα του υλικού και ξεκινά η χρονομέτρηση της πειραματικής διαδικασίας. Στις 1, 3 και 6 ώρες γίνεται δειγματοληψία. Η πρώτη διήθηση γίνεται με φίλτρο υαλονημάτων για τον διαχωρισμό στερεών- υγρών. Από το διάλυμα διήθησης παίρνονται 5 ml και ογκομετρούνται σε ογκομετρική φιάλη των 25ml (αραίωση 1:5) και γίνεται δεύτερη διήθηση με φίλτρα μεμβράνης (0,45 $\mu$ m) ώστε να μπορεί το διάλυμα να οδηγηθεί για ανάλυση.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, όλος ο πολφός διηθείται (Εικόνα 23) με φίλτρο υαλονημάτων 1 $\mu$ m. Το διάλυμα της διήθησης οδηγείται για τη δεύτερη διήθηση φίλτρα μεμβράνης (0.45 $\mu$ m) προκειμένου να μετρηθούν στο ICP-OES και το στερεό κατάλοιπο ξεπλένεται με νερό και τοποθετείται στο πυραντήριο για ξήρανση.

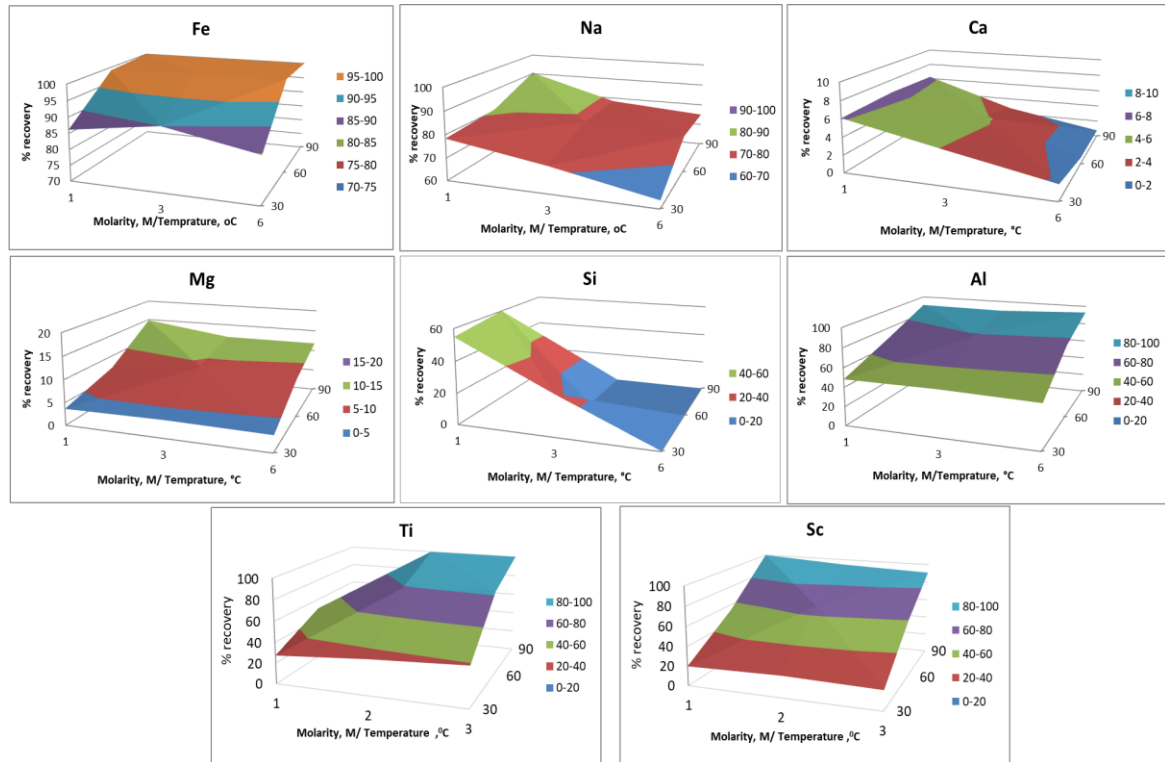
### 3.2.2 Επίδραση παραγόντων στο σύστημα εκχύλισης σκωρίας με $H_2SO_4$ .

Για την μελέτη της συμπεριφοράς της σκωρίας στην εκχύλιση με θειικό οξύ, εξετάστηκαν παράγοντες εκχύλισης όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του οξέος, ο χρόνος παραμονής, η πυκνότητα πολφού και η κοκκομετρία του υλικού, με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασής τους στο σύστημα της εκχύλισης. Η ανάδευση δεν μελετήθηκε ως παράγοντας και διατηρήθηκε έντονη σε όλα τα πειράματα. Στον Πίνακα 3, παρουσιάζονται οι παράγοντες που μεταβάλλονταν και οι παράμετροι που διατηρούνταν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων:

Πίνακας 3. Παράγοντες (μεταβλητοί) και Παράμετροι (σταθερές μεταβλητές) που εξετάστηκαν κατά την εκχύλιση σκωρίας με θειικό οξύ.

Παράγοντες	Παράμετροι
Θερμοκρασία: 30, 60, 90 °C – Συγκέντρωση 1, 3, 6 mol/L	2% πολφός, <200μm μέγεθος κόκκων, χρόνος εκχύλισης 24h, έντονη ανάδευση
Συγκέντρωση 1, 3, 6 mol/L – Χρόνος εκχύλισης 1, 3, 6, 24 h	2% πολφός, <200μm μέγεθος κόκκων, 90 °C, έντονη ανάδευση
% Πυκνότητα πολφού 5, 10, 20, 30 – Χρόνος εκχύλισης 1, 3, 6, 24 h	6 mol/L, 90 °C, <200μm μέγεθος κόκκων, έντονη ανάδευση
Κοκκομετρία υλικού <125μm, <45μm- Χρόνος εκχύλισης 1, 3, 6, 24 h	10% πολφός, 6 mol/L, 90 °C, έντονη ανάδευση

### 3.2.2.1 Επίδραση Θερμοκρασίας-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση της σκωρίας.



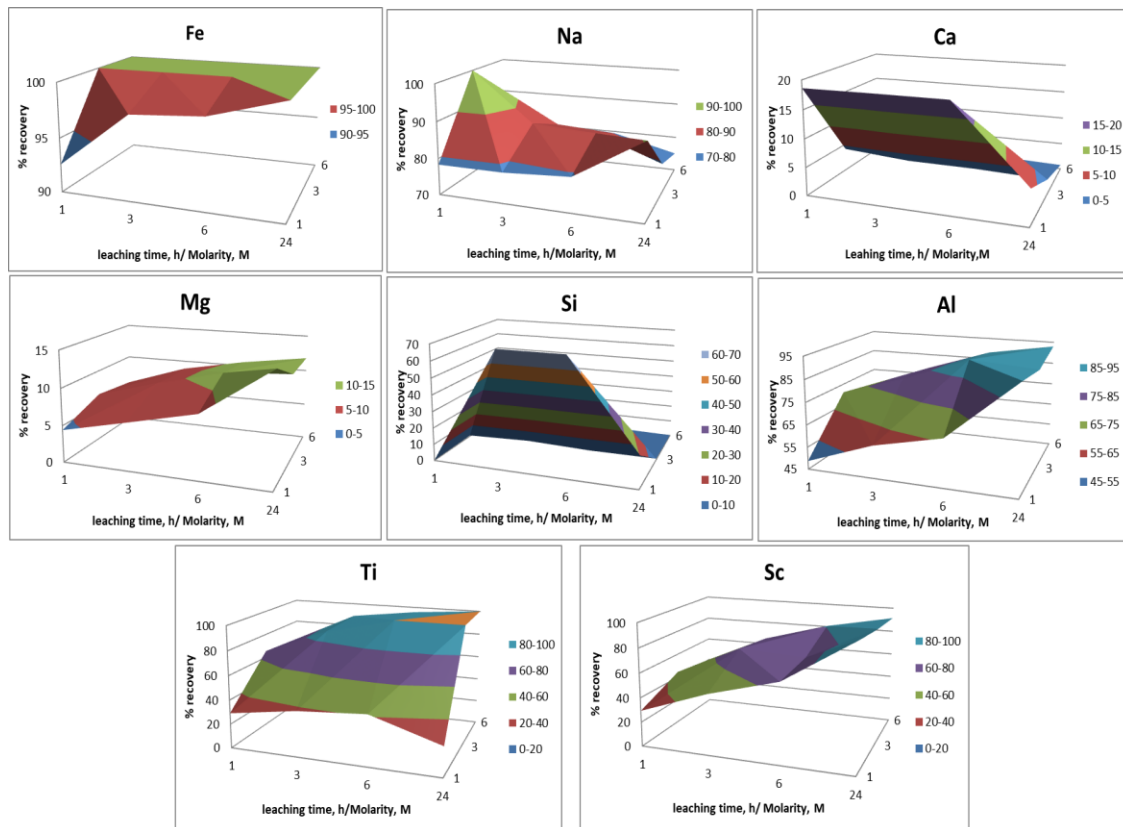
Εικόνα 24. Επίδραση Θερμοκρασίας-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση της σκωρίας για 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, 24 h, στην ανάκτηση Fe, Na, Ca, Mg, Si, Al, Ti, Sc.

Από την μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας και χρόνου εκχύλισης σκωρίας προκύπτει ότι τα μέταλλα που διαλύονται εύκολα στο θειικό οξύ είναι ο σίδηρος (Fe) και το (Na) μιας και παρουσιάζουν υψηλές ανακτήσεις σε επίπεδο 80-100% με μικρή θετική επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης. Μέταλλα με μικρές ανακτήσεις είναι το πυρίτιο (Si), το μαγνήσιο (Mg) (<15%) και το ασβέστιο (Ca) (<6%) όπου παραμένουν στο στερεό. Οι ανακτήσεις του αργιλίου (Al), του

τιτανίου (Ti) και του σκανδίου (Sc) στο διάλυμα αυξάνουν καθώς η θερμοκρασία περνάει από τους 30°C στους 90°C καθώς και με την αύξηση συγκέντρωσης θεικού οξέος από 1mol/L στα 6mol/L.

### 3.2.2.2 Επίδραση Χρόνου Παραμονής-Συγκέντρωσης οξέος στην εκχύλιση σκωρίας.

Προκειμένου να μελετηθεί η κινητική του συστήματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις θεικού οξέος, επιλέχθηκε σταθερή θερμοκρασία στους 90°C όπου βρέθηκαν και οι υψηλές ανακτήσεις των Al, Ti, Sc. Τα αποτελέσματα ανάκτησης των μετάλλων με βάση τον χρόνο εκχύλισης και την συγκέντρωση οξέος φαίνονται παρακάτω (Εικόνα 25):



Εικόνα 25.Επίδραση Χρόνου Παραμονής-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση σκωρίας για 90°C, 2% πολφό και <200μm μέγεθος κόκκων στην ανάκτηση Fe, Na, Ca, Mg, Si, Al, Ti, Sc.

Όπως φαίνεται, η μελέτη επίδρασης χρόνου και συγκέντρωσης οξέος κατά την εκχύλιση σκωρίας στους 90°C έδειξε ότι τα μέταλλα αργίλιο (Al), τιτάνιο (Ti) και σκάνδιο (Sc) έχουν αυξανόμενες ανακτήσεις με την μεταβολή του χρόνου ενώ με την αύξηση την συγκέντρωσης οξέος υψηλές τιμές ανακτήσεων επιτυγχάνονται σε μικρότερες τιμές χρόνου παραμονής.

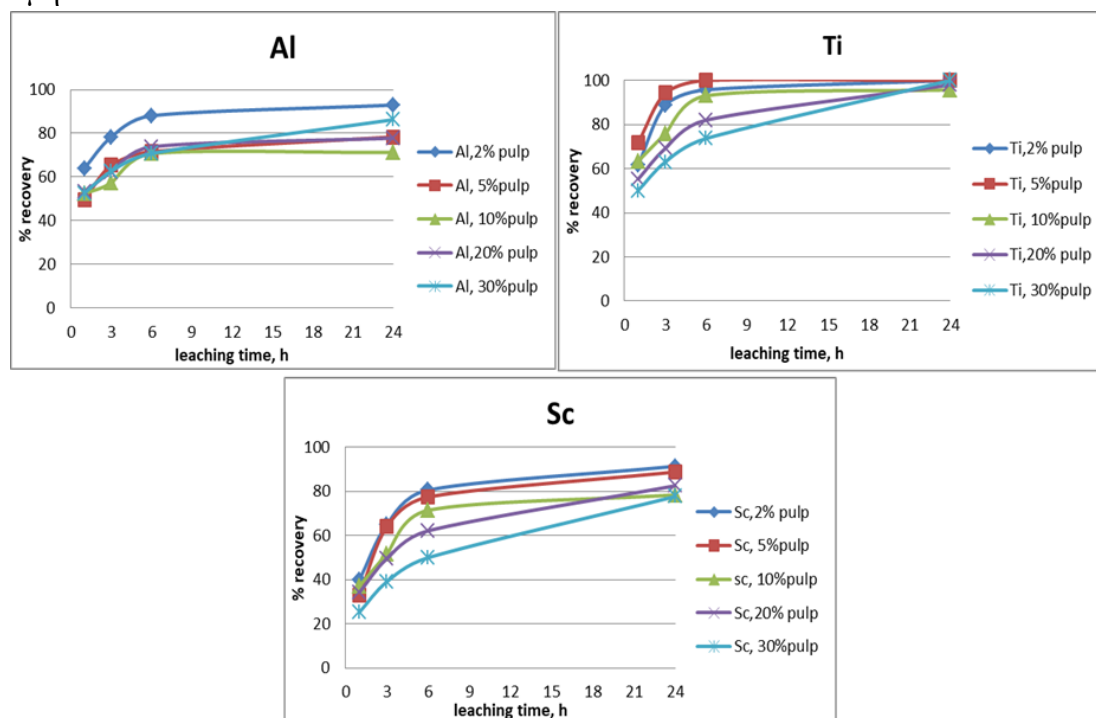
Πιο συγκεκριμένα, το τιτάνιο (Ti) φαίνεται ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις διαλύεται ήδη από την μία ώρα, δίνοντας περίπου 60% ανάκτηση και φτάνει στο μέγιστο γύρω στις έξι ώρες. Το ίδιο μοτίβο ακολουθεί και το αργίλιο (Al). Το σκάνδιο (Sc), σε υψηλές τιμές συγκέντρωσης οξέος διαλύεται γύρω στο 40% στη μία

ώρα, ενώ για να φτάσει σε ανακτήσεις 90-95% ο χρόνος παραμονής πρέπει να φτάσει τις 24 ώρες.

Η επίδραση του χρόνου για τον σίδηρο (Fe), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na) και το μαγνήσιο (Mg) είναι σχεδόν αμελητέα, καθώς με τη ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος και του χρόνου παραμονής στο διάλυμα, η ανάκτηση έχει μια μικρή αύξηση. Το πυρίτιο (Si), διαλύεται με σταθερή ανάκτηση στο διάλυμα σε συγκέντρωση 1mol/L θεικού οξέος ενώ έχει σημαντική μείωση ανάκτησης (<1%) σε 6 mol/L συγκέντρωση οξέος.

### 3.2.2.3 Επίδραση Χρόνου Παραμονής-Πυκνότητας πολφού στην εκχύλιση σκωρίας.

Η υψηλή συγκέντρωση οξέος προωθεί την μεγάλη ανάκτηση μετάλλων όπως Al, Ti και Sc. Βέβαια, δουλεύοντας σε μεγάλες συγκεντρώσεις υπάρχει και μεγάλη κατανάλωση οξέος. Προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση οξέος, πρέπει να αυξηθεί η πυκνότητα του πολφού κατά την εκχύλιση. Αυξάνοντας την πυκνότητα πολφού από 2% μέχρι 30%, μελετάται παράλληλα, ο χρόνος παραμονής του συστήματος σε κάθε τιμή.



Εικόνα 26. Επίδραση Πυκνότητας πολφού-Χρόνου Παραμονής στην εκχύλιση σκωρίας για 6mol/L, 90°C, <200μm μέγεθος κόκκων στην ανάκτηση Al, Ti, Sc.

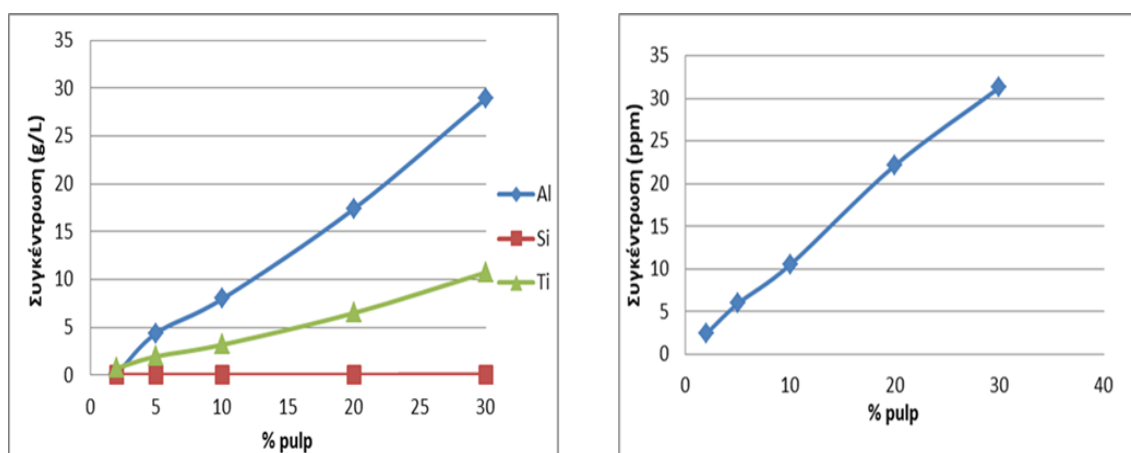
Από τα παραπάνω διαγράμματα (Εικόνα 26), φαίνεται ότι το αργίλιο (Al), παρουσιάζει μεγαλύτερη ανάκτηση για 2% πυκνότητα πολφού γύρω στο 90%, ενώ η αύξηση της πυκνότητας πολφού μειώνει την ανάκτηση κάτω από 80%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση της πυκνότητας πολφού επιφέρει και αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου Al, προκαλώντας την καταβύθιση άλατος θεικού αλουμινίου (σελίδα 37).

Για 2% πυκνότητα πολφού η ανάκτηση του τιτανίου ξεπερνούσε το 60% στη μία ώρα, ενώ με την αύξηση του πολφού η ανάκτηση αυτή μειώνεται γύρω στο 50%.

Παράλληλα, για μικρές τιμές πυκνότητας πολφού, ήδη στις 6 ώρες, η ανάκτηση έχει φτάσει σχεδόν στη μέγιστη τιμή, ενώ όταν μεγαλώνει η πυκνότητα πολφού από τις 6 ώρες και μετά συνεχίζεται να υπάρχει αύξηση στην ανάκτηση. Μετά το πέρας, βέβαια, των 24 ωρών όλες οι πυκνότητες πολφού δίνουν την ίδια ανάκτηση.

Στη μία ώρα για 2% πυκνότητα πολφού η ανάκτηση του σκανδίου (Sc) αγγίζει το 40%. Αυξάνοντας, όμως, την πυκνότητα πολφού η ανάκτηση κυμαίνεται στο 20-25% για μία ώρα. Όταν ο χρόνος παραμονής φτάσει στις 24 ώρες, οι τιμές των ανακτήσεων φτάνουν από 80-85%.

- Σχέση Πυκνότητας πολφού –Συγκέντρωσης Βασικών μετάλλων και Σκανδίου.

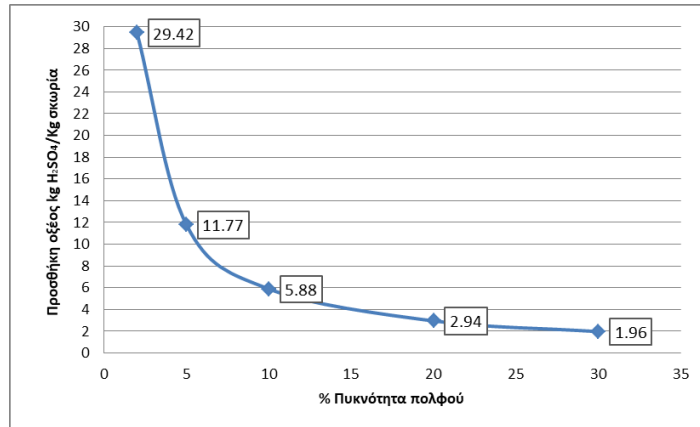


Εικόνα 27. Συγκέντρωση Al, Si, Ti (g/L) - % πολφό (αριστερά). Συγκέντρωση Sc (ppm)- % πυκνότητα πολφού (δεξιά).

Στην Εικόνα 27, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στο διάλυμα για 6mol/L, 90° C, <200μm μέγεθος κόκκων, 24h για όλες τις εξεταζόμενες πυκνότητες πολφού των μετάλλων Al, Si, Ti και Sc. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις αυτές με τις ανακτήσεις που παρουσιάζονται την Εικόνα 27, φαίνεται πως οι υψηλές ανακτήσεις των Al και Ti αντιστοιχούν σε πραγματικές συγκεντρώσεις μετάλλων στα 30g/L και 10g/L, αντίστοιχα. Επίσης, μπορεί η ανάκτηση του σκανδίου (Sc) να αγγίζει το 95% αλλά όπως φαίνεται, αντιστοιχεί σε κάποια ppm σκανδίου, τα οποία αγγίζουν την μέγιστη τιμή των 30 ppm για 30% πολφό, ενώ οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετάλλων (Al,Ti) φτάνουν στο 30 και 10 g/L.

- Σχέση Πυκνότητας πολφού- Προσθήκη οξέος.

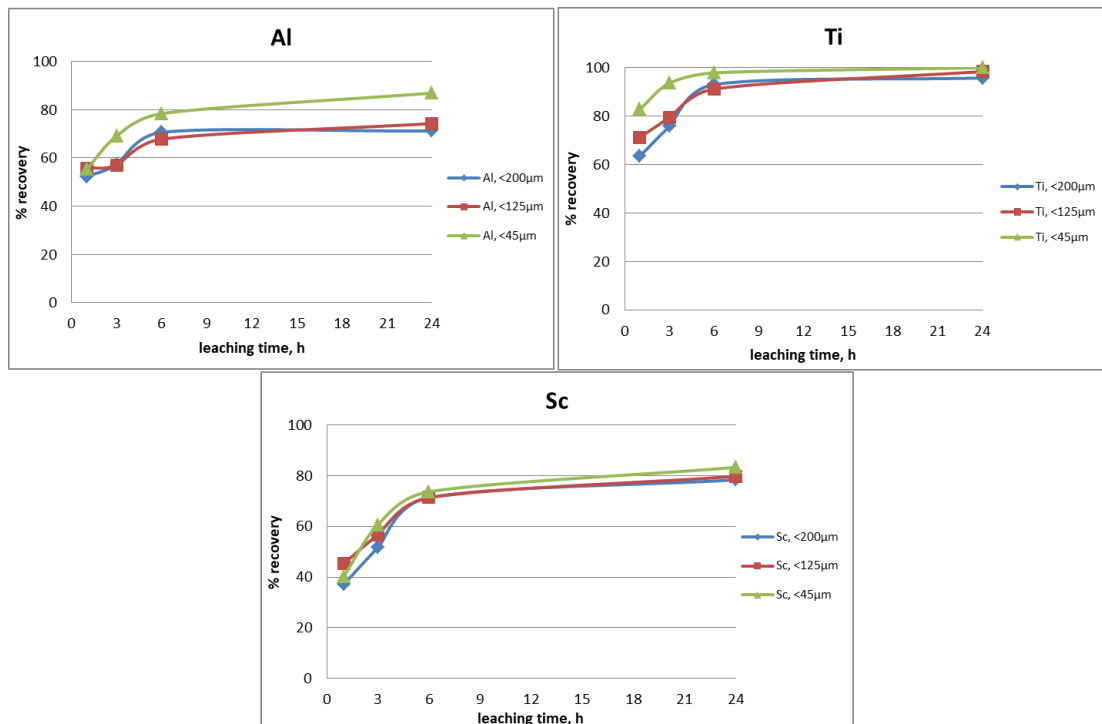
Η προσθήκη οξέος μειώνεται όσο αυξάνεται η πυκνότητα πολφού (Εικόνα 28). Η μείωση αυτή δημιουργεί ιδιαίτερη αίσθηση αν παρατηρήσει κανείς την προσθήκη οξέος για 2% και 30% πυκνότητα πολφού. Χαμηλότερη προσθήκη οξέος σημαίνει και χαμηλότερο κόστος διεργασίας.



Εικόνα 28. Κατανάλωση οξέος (Kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/kg σκωρίας)-Πυκνότητα πολφού (%).

### 3.2.2.4 Επίδραση Κοκκομετρίας- Χρόνου παραμονής στην Εκχύλιση της σκωρίας.

Οι τιμές της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης διατηρήθηκαν στους 90° C και στα 6 mol/L αντίστοιχα. Η τιμή της πυκνότητας πολφού στο 10%, αποτελεί την μέγιστη δυνατή τιμή που μπορεί να εξεταστεί χωρίς τη δημιουργία λειτουργικών προβλημάτων, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.



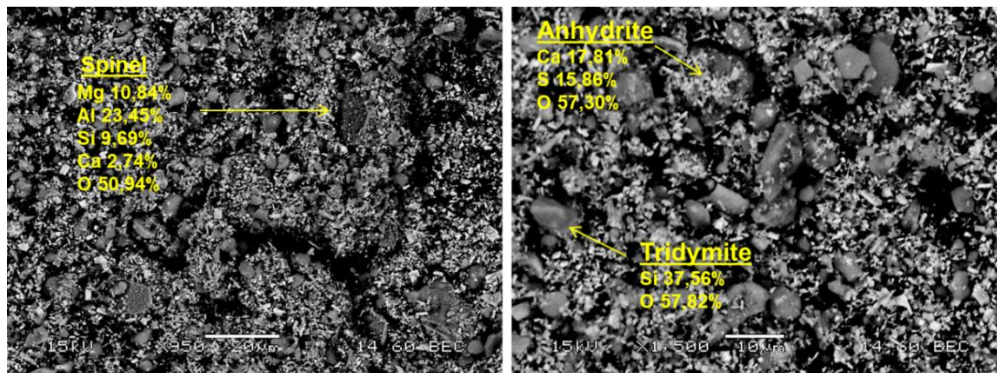
Εικόνα 29. Επίδραση Χρόνου παραμονής- Κοκκομετρία υλικού στην Εκχύλιση της σκωρίας για 90o C, 6mol/L, <200μm και <125μm μέγεθος κόκκων, 10% πολφού στην ανάκτηση για Al, Sc, Ti.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι υπάρχει μια μικρή αύξηση στην ανάκτηση του αλουμινίου (Al) για μέγεθος κόκκων <45μm, δηλαδή παρατηρούνται μεγαλύτερες ανακτήσεις ακόμα και σε 3 και 6 ώρες, ενώ για τα δύο άλλα κοκκομετρικά κλάματα φαίνεται πως τα επίπεδα της ανάκτησης κυμαίνονται στις ίδιες τιμές. Το ίδιο ισχύει

και για το τιτάνιο (Ti). Οι ανακτήσεις μετά το πέρας των 3 και 6 ωρών είναι μεγαλύτερες, από τις αντίστοιχες για τα άλλα δύο κοκκομετρικά κλάσματα. Βέβαια, μετά το πέρας των 24 ωρών όλες οι ανακτήσεις φθάνουν την ίδια τιμή. Τέλος, παρατηρείται πως η ανάκτηση του σκάνδιου (Sc) δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μείωση της κοκκομετρίας.

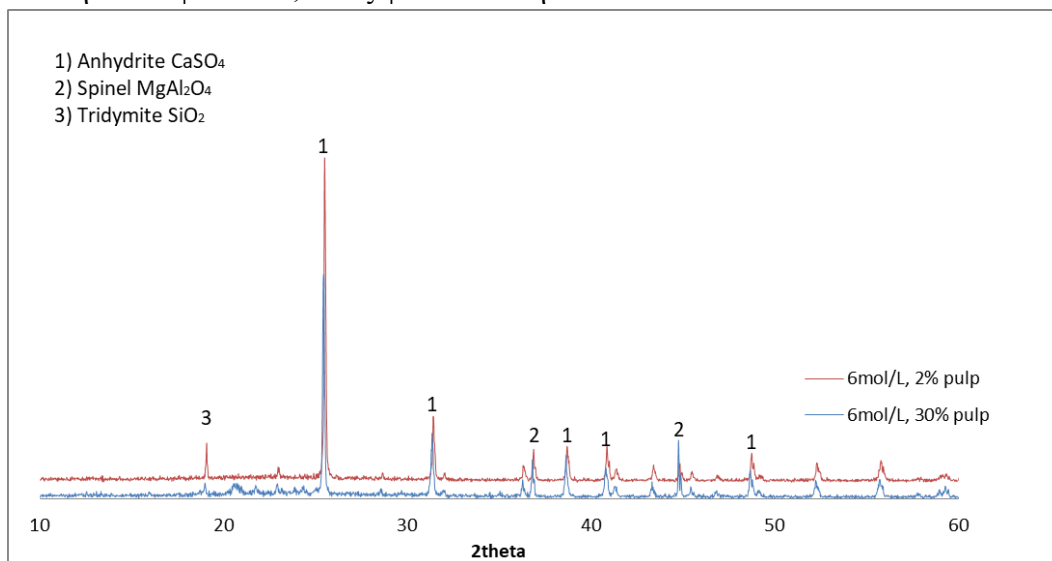
### 3.3.3 Χαρακτηρισμός τελικού καταλοίπου εκχύλισης της σκωρίας.

Για τον προσδιορισμό της φύσης του στερεού καταλοίπου της διήθησης, έγινε διερεύνηση χρησιμοποιώντας το SEM (Εικόνα 30) και το XRD (Εικόνα 31). Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 30. Αποτελέσματα SEM τελικού καταλοίπου σε 90°C, 6mol/L, 24h, 2% πολφό και <200μm μέγεθος κόκκων.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι οι κύριες φάσεις που ταυτοποιούνται είναι ο Ανυδρίτης  $\text{CaSO}_4$ , ο Σπινέλιος  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  και ο Τριδυμίτης  $\text{SiO}_2$ . Η ύπαρξη των φάσεων αυτών, δικαιολογεί και τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης των στοιχείων αυτών (Ca, Mg, Si). Η φάση του σπινέλιου που υπάρχει και στο αρχικό δείγμα, παραμένει αδιάλυτη. Εδώ αξίζει να αναφερθεί πως οι παραπάνω ορυκτολογικές φάσεις, ταυτοποιήθηκαν και στο στερεό κατάλοιπο της διήθησης για πυκνότητα πολφού 30%, όπως φαίνεται στην Εικόνα 31.

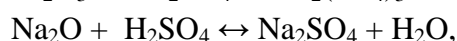
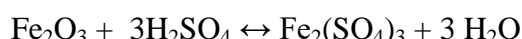


Εικόνα 31. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου 90°C, 6mol/L, 24h, <200μm μέγεθος κόκκων 2% πυκνότητα πολφού (πορτοκαλί) και 30% πολφό (μπλε).

### 3.3.4 Διαλυτοποίηση μετάλλων της σκωρίας από την εκχύλιση με θειικό οξύ - Συζήτηση.

Στην παράγραφο αυτή αναλύεται η συμπεριφορά των διαφόρων μετάλλων της σκωρίας σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω σε συνδυασμό με τις παρατηρήσεις κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

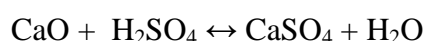
Φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις του Σιδήρου (Fe) και Νατρίου (Na) στην παραγόμενη σκωρία κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (1,11 wt% , 6,11% wt% αντίστοιχα). Κατά την εκχύλιση, τα οξείδια αντιδρούν με το θειικό οξύ, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις,



τα προϊόντα των οποίων είναι ευδιάλυτα. Αυτό παρατηρείται κι από τα υψηλά επίπεδα ανακτήσεων, που κυμαίνονται γύρω στο 80% ακόμα και στις ήπιες συνθήκες της εκχύλισης, και μπορούν να φτάσουν και το 100%. Η επίδραση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης αλλά και του χρόνου είναι σχεδόν αμελητέα.

Οι χαμηλές ανακτήσεις του Μαγνησίου (Mg) δικαιολογούνται από τη διερεύνηση του στερεού καταλοίπου που εξετάστηκε για θερμοκρασία 90°C, συγκέντρωση 6 mol/L, πυκνότητα πολφού 2% και 24 ώρες (Εικόνα 31 και Εικόνα 32), μιας και ταυτοποιήθηκε η αδιάλυτη μορφή του σπινελίου  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Οι τιμές των ανακτήσεων για το Ασβέστιο (Ca) είναι πολύ χαμηλές (<10%) σε όλες τις συνθήκες και φαίνεται να μειώνονται περαιτέρω με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την εκχύλιση είναι:



με προϊόν το θειικό ασβέστιο, το οποίο έχει πολύ μικρή διαλυτότητα.

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με μεταβαλλόμενους παράγοντες τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση, παρατηρήθηκε καταβύθιση δευτερογενούς ιζήματος για θερμοκρασίες 60° C και 90° C για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν (1mol/L, 3mol/L, 6mol/L).

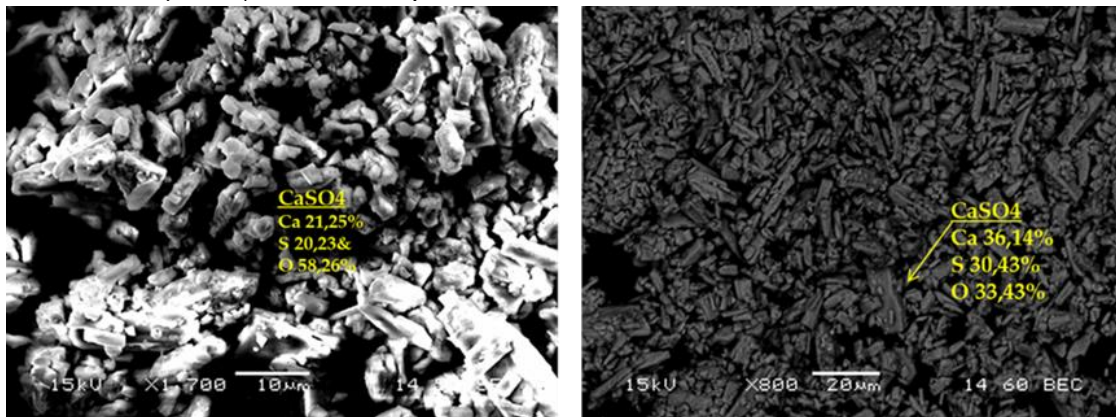
Στην Εικόνα 32 παρουσιάζεται η καταβύθιση ιζήματος, η οποία παρατηρήθηκε κατά τη διήθηση του πολφού, με την πτώση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου, αμέσως μετά τη διήθηση και μετά από έξι μέρες ηρεμίας, αντίστοιχα:





Εικόνα 32. Καταβύθιση ιζήματος σε 90°C, 3mol/L, t=24h, 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, αμέσως μετά την διήθηση (αριστερά), μετά από έξι μέρες ηρεμίας (δεξιά).

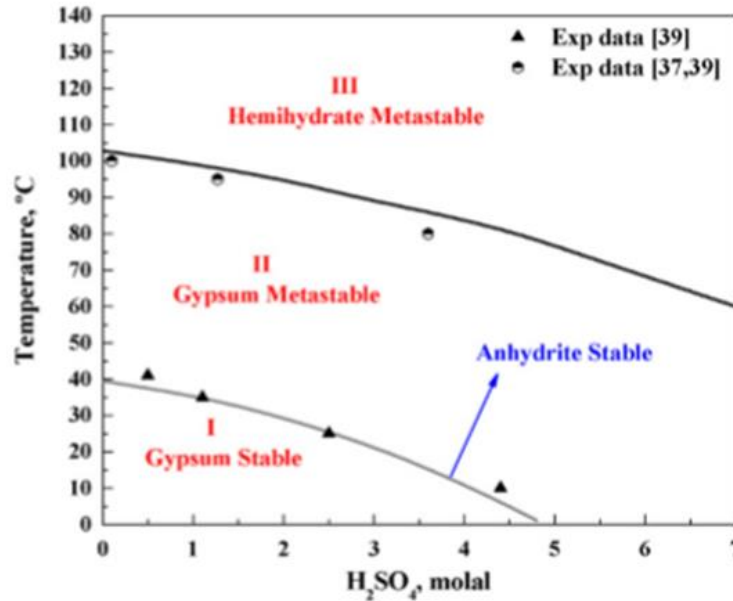
Για την ταυτοποίηση του δευτερογενούς ιζήματος έγινε διερεύνηση στο SEM και τα αποτελέσματα φαίνονται στην Εικόνα 33.



Εικόνα 33. Εικόνες από το SEM για το δευτερογενές ιζημα σε 90°C, 3mol/L, 24h, 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων.

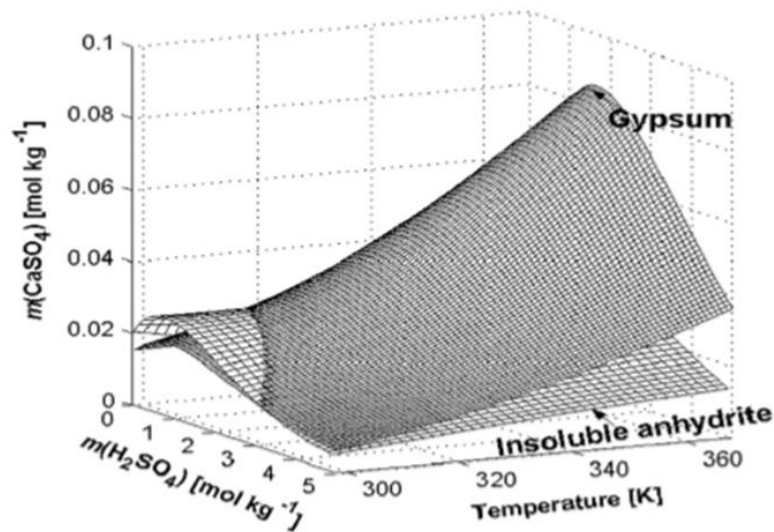
Η καταβύθιση του θεικού ασβεστίου οφείλεται στην πολύ μικρή διαλυτότητα του, δηλαδή, περίπου 0,2 gr/100mlH<sub>2</sub>O. Το θεικό ασβέστιο μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές όπως γύψος CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, ημιένυδρο θεικό ασβέστιο CaSO<sub>4</sub>·1,5H<sub>2</sub>O και ανυδρίτη CaSO<sub>4</sub> και η διαλυτότητα του ποικίλλει ανάλογα την κρυσταλλική μορφή, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του θεικού οξέος [6].

Μελέτες πάνω στην δημιουργία θεικού ασβεστίου απέδειξαν ότι όταν η γύψος έρχεται σε επαφή με διάλυμα θεικού οξέος, σε θερμοκρασίες πάνω από 40° C βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση και ένας μέρος αυτής μετατρέπεται σε ανυδρίτη [54] (Εικόνα 34).



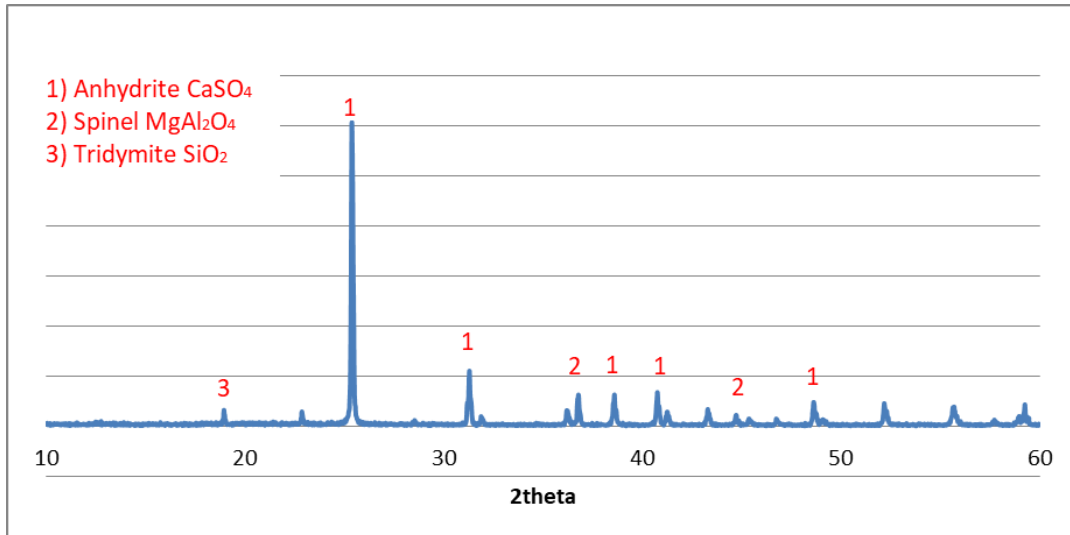
Εικόνα 34. Μετατροπή θειικού ασβεστίου σε συνάρτηση με τη Θερμοκρασία (°C)- Συγκέντρωση οξέος (molal) [55].

Με την πτώση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, όμως, η διαλυτότητα της γύψου μειώνεται, με αποτέλεσμα όταν η θερμοκρασία φτάσει κάτω από 40° C, η μετασταθής φάση της γύψου να μεταβαίνει στη σταθερή φάση με την μικρότερη διαλυτότητα [55] ( Εικόνα 35).



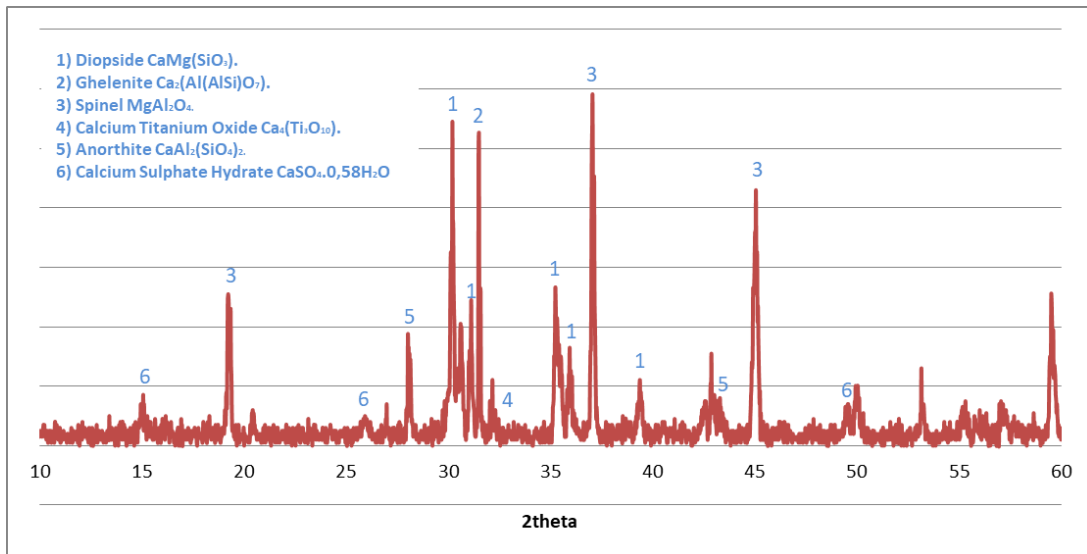
Εικόνα 35. Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου(molal) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (K) και της συγκέντρωσης (molal) [54].

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω στο τελικό κατάλογο της διήθησης για 6mol/L συγκέντρωση οξέος, 90° C, 2% πυκνότητα πολφού, 24h υπάρχει η αδιάλυτη φάση του ανυδρίτη (Εικόνα 30 και Εικόνα 31), η οποία είχε σχηματιστεί λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης οξέος. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται και για το τελικό κατάλογο διήθησης για 1mol/L συγκέντρωση οξέος στους 90° C, 2% πολφό, 24h, σύμφωνα με την Εικόνα 36, στην οποία δεν παρατηρείται αλλαγή στην ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων.



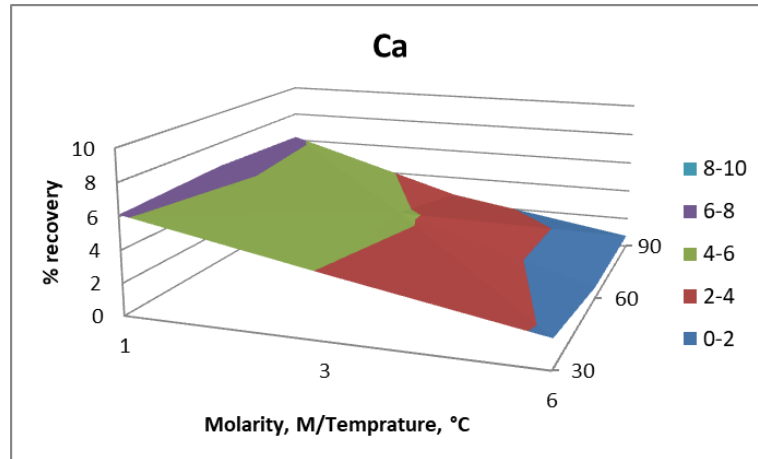
Εικόνα 36. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου διήθησης για 1mol/L συγκέντρωση οξέος 90° C, 2% πυκνότητα πολφού, 24h.

Αντιθέτως, κατά τη διερεύνηση του τελικού καταλοίπου της διήθησης για 1 mol/L συγκέντρωση οξέος στους 30° C, 2% πολφό, 24h φαίνεται πως το θεικό ασβέστιο σχηματίζει μια ένυδρη φάση (Εικόνα 37), μιας και η διεργασία διεξήχθη σε θερμοκρασία κάτω των 40° C.



Εικόνα 37. Αποτελέσματα XRD τελικού καταλοίπου διήθησης για 1mol/L, 30° C, 2% πυκνότητα πολφού, 24h.

Η καταβύθιση του δευτερογενούς ιζήματος ξεκινούσε με τη μείωση της θερμοκρασίας του συστήματος, δηλαδή με τη μείωση της διαλυτότητας της μετασταθής γύψου που δεν είχε μετατραπεί σε ανυδρίτη, ώστε να φτάσει τελικά στη σταθερή της φάση στους 25° C, έχοντας τη μικρότερη διαλυτότητα. Έτσι, στην Εικόνα 38 φαίνεται η μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, λόγω του μετασχηματισμού από τη μετασταθή φάση της γύψου στον λιγότερο διαλυτό ανυδρίτη.



Εικόνα 38. Επίδραση Θερμοκρασίας-Συγκέντρωσης στην εκχύλιση της σκωρίας για 2% πολφό, <200μm μέγεθος κόκκων, 24 h στην ανάκτηση Ca.

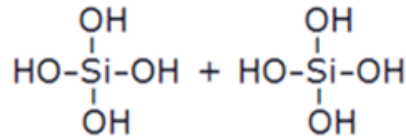
Εδώ αξίζει να αναφερθεί, ότι το φαινόμενο της καταβύθισης ήταν πιο έντονο για χαμηλές συγκέντρωσεις οξέος, αφού και η συγκέντρωση είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την διαλυτότητα της γύψου, όπως προαναφέρθηκε. Ιδιαίτερα παρατηρήθηκε για 3mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, αφού για αυτή τη συγκέντρωση η μετασταθής φάσης χρειάζεται χαμηλότερη θερμοκρασία ώστε να μετατραπεί στη σταθερή κατάσταση της γύψου, σύμφωνα με την Εικόνα 34. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε 6mol/L το φαινόμενο δευτερογενούς ιζήματος γύψου μειώνεται σημαντικά.

Η συμπεριφορά του Πυριτίου (Si) αποτελεί ιδιαίζουσα περίπτωση, λόγω του σχηματισμού της γέλης πυριτίου. Ο σχηματισμός γέλης πυριτίου αποτελεί γνωστό φαινόμενο κατά την εκχύλιση της σκωρίας με θειικό οξύ. Στα πειράματα που διεξήχθησαν για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία και συγκέντρωση οξέος, εμφανίστηκε σύμφωνα με το παρακάτω μοτίβο (Πίνακας 5):

Πίνακας 4. Μοτίβο εμφάνισης γέλης πυριτίου ανάλογα τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση.

Μετά από 24 ώρες			
T/C	1 mol/L	3 mol/L	6 mol/L
30° C	Γέλη πυριτίου	Γέλη πυριτίου	Γέλη πυριτίου
60° C	Γέλη πυριτίου	Γέλη πυριτίου	Χωρίς Γέλη πυριτίου
90° C	Γέλη πυριτίου	Χωρίς Γέλη πυριτίου	Χωρίς Γέλη πυριτίου

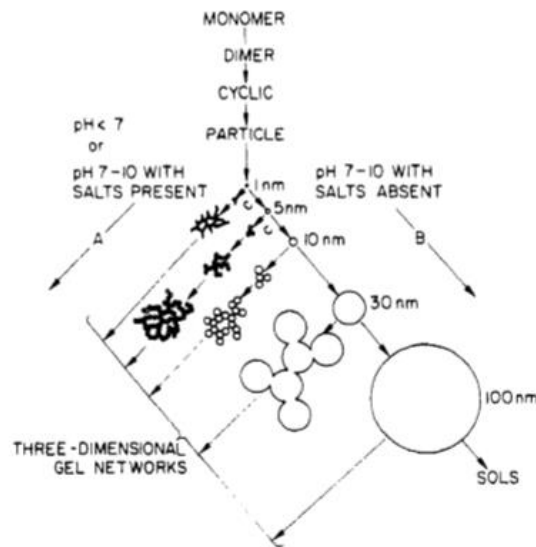
Η γέλη πυριτίου σχηματίζεται από τον πολυμερισμό του μονοπυριτικού οξέος Si(OH)<sub>4</sub>, το οποίο αποτελεί τη διαλυτή φάση της πυριτίας που βρίσκεται σε ισορροπία με τις στερεές φάσεις [54]. Ουσιαστικά, το μονοπυριτικό οξύ Si(OH)<sub>4</sub> σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ευδιάλυτο. Όταν, όμως, σχηματίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των μορίων Si(OH)<sub>4</sub> (Εικόνα 39), με αποτέλεσμα να πολυμερίζεται.



Εικόνα 39. Δημιουργία δεσμών μονοπυριτικού οξέος.

Ο μηχανισμός της γέλης πυριτίας διακρίνεται σε τρία στάδια:

1. Ο πολυμερισμός του μονοπυριτικού οξέος για τον σχηματισμό τεμαχιδίων.
2. Η ανάπτυξη των τεμαχιδίων.
3. Η σύνδεση των τεμαχιδίων σε αλυσίδες, σαν δίκτυα, που τελικώς εκτείνονται μέσω του υγρού μέσου, μετατρέποντας το σε γέλη.



Εικόνα 40. Μηχανισμός σχηματισμού γέλης πυριτίου [56].

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 40 (περίπτωση A), όταν ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε όξινα διαλύματα σχηματίζονται τρισδιάστατα δίκτυα γέλης σωματιδίων πυριτίας.

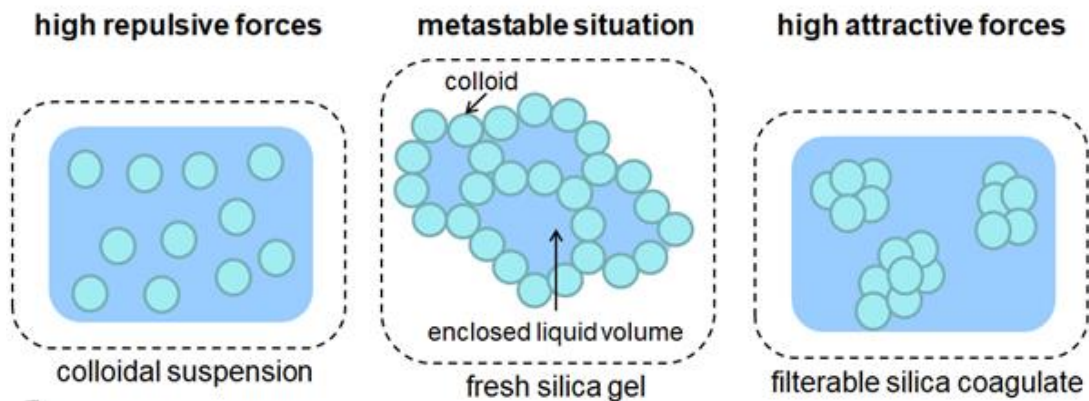
Έχει βρεθεί ότι το μονοπυριτικό οξύ είναι διαλυτό και σταθερό στο νερό στους 25° C για μεγάλες χρονικές περιόδους αν η συγκέντρωση του είναι μικρότερη από 100 ppm ως SiO<sub>2</sub>. Όταν αντίστοιχα, ένα διάλυμα μονομερούς Si(OH)<sub>4</sub> σχηματίζεται σε μια συγκέντρωση 100-200 ppm ως SiO<sub>2</sub>, το μονομερές πολυμερίζεται δημιουργώντας τη γέλη πυριτίου [56].

Το κύριο λειτουργικό πρόβλημα που δημιουργεί ο σχηματισμός γέλης πυριτίου κατά την εκχύλιση της σκωρίας με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, είναι ότι καθιστά αδύνατο τον διαχωρισμό στερεών-υγρών. Ουσιαστικά, κατά τη διάρκεια της διήθησης στις ήπιες σχετικά συνθήκες, όπως αναφέρθηκαν στον παραπάνω πίνακα, το στρώμα της γέλης πυριτίου (Εικόνα 41) που δημιουργείται εμποδίζει τον διαχωρισμό του υγρού από το στερεό, τερματίζοντας όλη την υδρομεταλλουργική διεργασία. Για αυτό τον λόγο, κατά την υδρομεταλλουργική διεργασία υλικών με μεγάλη συγκέντρωση σε πυρίτιο η δημιουργία γέλης πυριτίου πρέπει να αποφεύγεται.



Εικόνα 41. Στρώμα γέλης πυριτίου κατά τη διήθηση.

Ο σχηματισμός της γέλης πυριτίου ελέγχεται από δύο βασικούς παράγοντες: την θερμοκρασία της διεργασίας και ιοντική ισχύ του διαλύματος. Και οι δύο αυτοί παράγοντες δρουν ως ωθούσα δύναμη ώστε να διασπαστεί ο δεσμός ανάμεσα στα μόρια του μονοπυριτικού οξέος και να δημιουργηθεί ένα δευτερογενές ίζημα πυριτίου το οποίο είναι ευκολοδιάθητο (Εικόνα 42) [56].

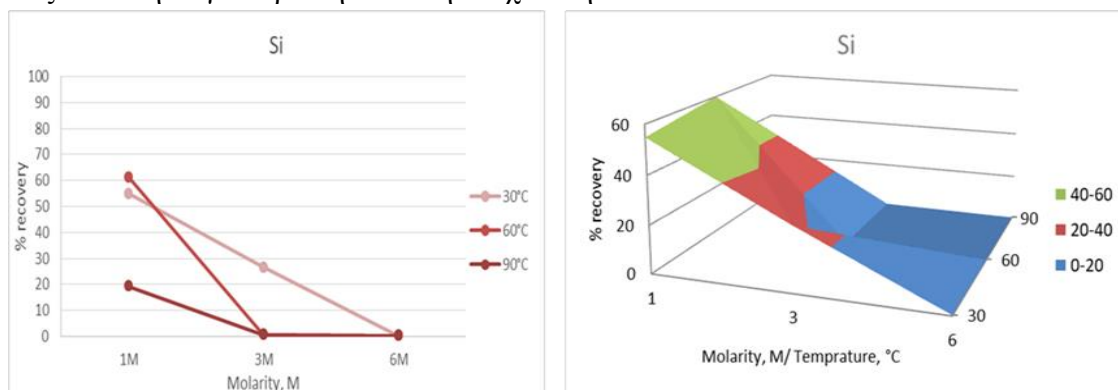


Εικόνα 42. Σχηματισμός δευτερογενούς ευκολοδιαλυτού ιζήματος πυριτίου.

Η αποφυγή της γέλης πυριτίου να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Ο πιο σύνθητες είναι η προσθήκη ιόντων φθορίου ( $F^-$ ) στο διάλυμα όπου το φθόριο αντιδρά με το πυρίτιο δημιουργώντας ευκολοδιάθητο ίζημα. Αντίστοιχα, αντί για την προσθήκη φθορίου, τελευταίες έρευνες έδειξαν ότι με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος επιτυγχάνεται το ίδιο αποτέλεσμα [57].

Έτσι και στα πειράματα που διεξήχθησαν με την αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης του οξέος, η ανάκτηση του πυριτίου στο διάλυμα μειώνεται

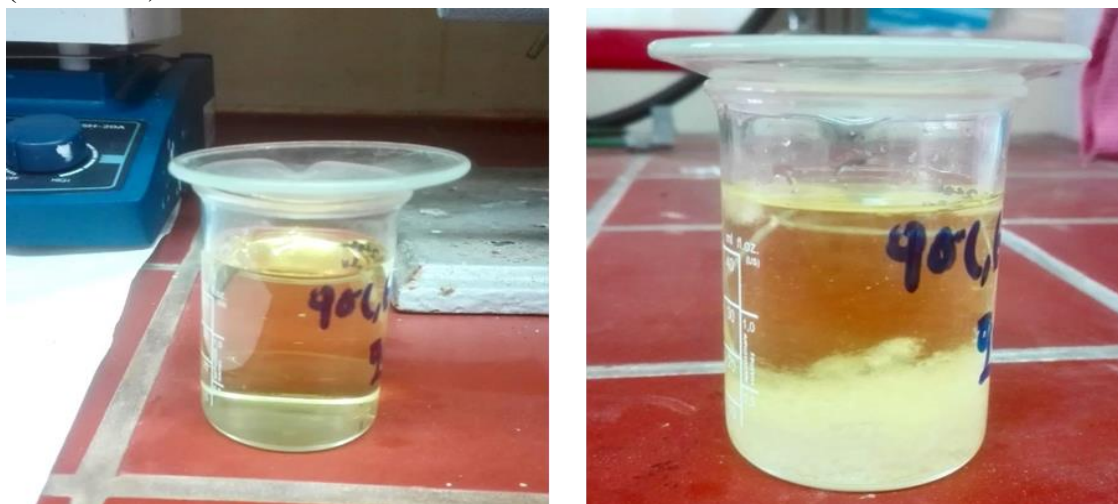
σημαντικά (Εικόνα 43), δηλαδή δεν παρατηρείται γέλη πυριτίου αφού το πυρίτιο επανακαταβυθίζεται δημιουργώντας ευκολοδιάθητό ίζημα. Επομένως, παύει ο σχηματισμός της γέλης πυριτίου και η διήθηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση κατά την εκχύλιση από 1 mol/L στα 6 mol/L.



**Εικόνα 43.** Ανάκτηση (%) πυριτίου σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (° C ) και της συγκέντρωσης (mol/L)

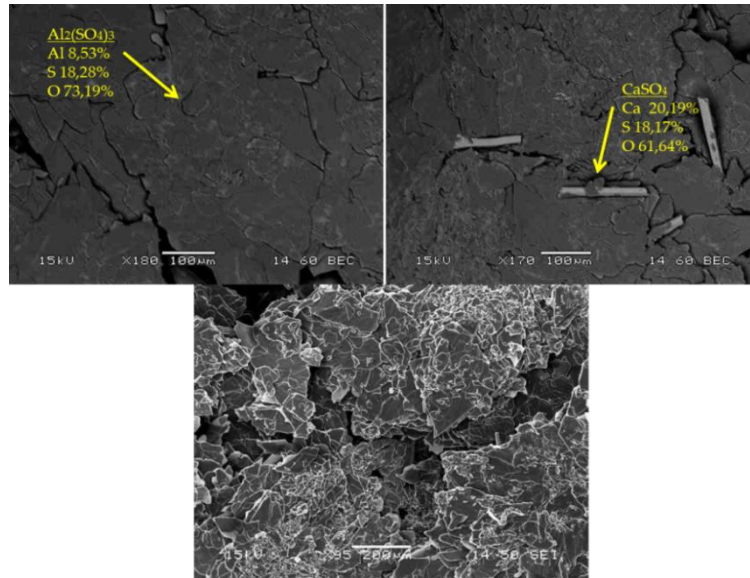
Η ανάκτηση του Αργιλίου (Al), η οποία γενικά διατηρούνταν σε υψηλά επίπεδα, έδειξε ότι επηρεάζεται με την μεταβολή των παραγόντων, έχοντας θετική επίδραση στην αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης και μια μικρή μείωση με την αύξηση της πυκνότητας πολφού από το 2% στο 30%.

Η αύξηση της πυκνότητας πολφού σε 20% και 30% για θερμοκρασία 90° C, συγκέντρωση οξέος 6mol/L, κοκκομετρία υλικού <200μm και χρόνο πειραμάτων 24 ώρες, είχε ως αποτέλεσμα την καταβύθιση ιζήματος μετά τη διήθηση στο διάλυμα, με την πτώση της θερμοκρασία στους 25° C. Ουσιαστικά, μόλις το διάλυμα έφτανε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρατηρήθηκαν κρύσταλλοι θεικού αλουμινίου (Εικόνα 44).



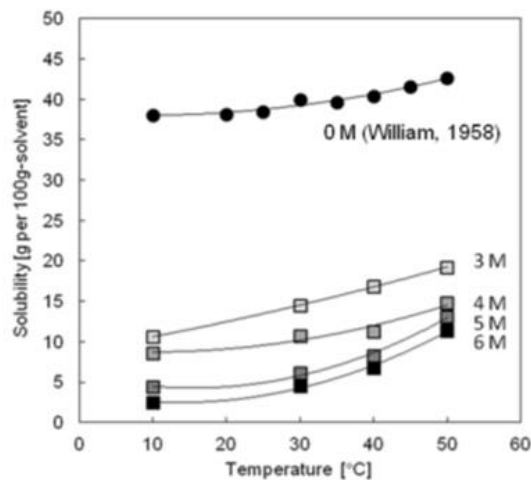
**Εικόνα 44.** Αριστερά: Διάλυμα διήθησης στους 90°c για 20%πολφό, 6mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων, 24h. Δεξιά: Καταβύθιση ιζήματος με την πτώση της θερμοκρασίας (25° C).

Από την διερεύνηση στο SEM φαίνεται πως πρόκειται κυρίως για θεικό αργίλιο με κάποιους κρυστάλλους θεικού ασβεστίου (Εικόνα 45):



Εικόνα 45. Αποτελέσματα SEM ιζήματος 20% πυκνότητας πολφού, 90° C, 6mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων, 24h.

Η καταβύθιση θεικού αργιλίου σε αυτές τις συνθήκες, δικαιολογείται από την μεγάλη συγκέντρωση αργιλίου στο διάλυμα η οποία φτάνει τα 17,4 g/L και 28,9 g/L για 20% και 30% πυκνότητα πολφού, αντίστοιχα. Μετατρέποντας τις συγκεντρώσεις αυτές σε άνυδρο θεικό αλουμίνιο προκύπτει ότι αυτό βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 11,03 gr/100gr διαλύτη για 20% πυκνότητα πολφού και 17,32gr/100gr διαλύτη για 30% πυκνότητα πολφού. Παρατηρώντας την καμπύλη διαλυτότητας του θεικού αλουμινίου (Εικόνα 46) σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις, φαίνεται πως για 6mol/L θεικού οξέος, η διαλυτότητα του θεικού αργιλίου φτάνει σε ένα μέγιστο γύρω στα 10 gr/ 100gr διαλύτη στους 50° C ενώ πέφτει κάτω από τα 5gr/100gr διαλύτη σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 30°C. Οι τιμές διαλυτότητας αποδεικνύουν πως κατά την εκχύλιση σε υψηλές πυκνότητες πολφού στους 90°C, λόγω διάλυσης μεγάλης ποσότητας αργιλίου, δημιουργείται υπέρκορο διάλυμα σε θεικό αλουμίνιο το οποίο καταβυθίζεται κατά την ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου.

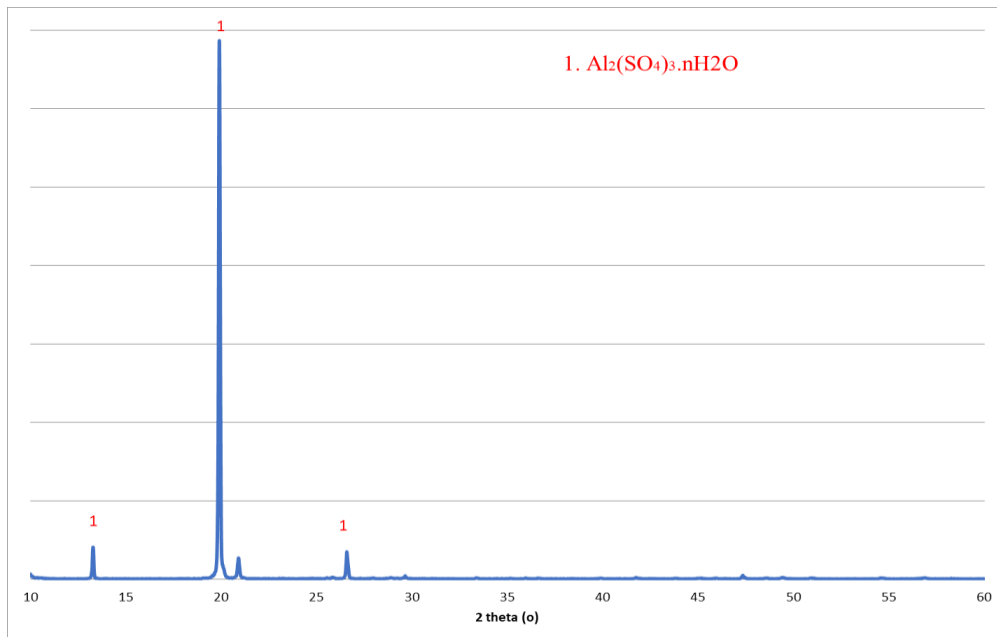


Εικόνα 46. Διαλυτότητα θεικού αργιλίου συναρτήσει Θερμοκρασία (°C)-Συγκέντρωση (M) [57].



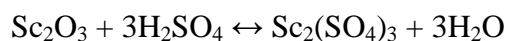
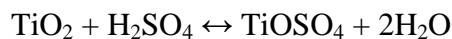
Από τη διερεύνηση στο XRD (Εικόνα 47) του ιζήματος θεικού αργιλίου, προκύπτει ότι πρόκειται για ένυδρο θεικό αργίλιο, χωρίς όμως την ακριβή ταυτοποίηση των μοριακών νερών. Ήδη από τη βιβλιογραφία, αναφέρεται πως υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενυδρών θεικών αλάτων αργιλίου που μπορούν να σχηματιστούν, τα οποία είναι συνήθως άμορφα ή πολύ λίγο κρυσταλλωμένα (Εικόνα 46), δυσχεραίνοντας την ταυτοποίηση τους. Δηλαδή, υπάρχει αμφιβολία για τον αριθμό των μοριακών νερών στη σταθερή μορφή του ενυδρού θεικού αλουμινίου  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  με  $n=16, 17, 18$ .

Τα διαγράμματα περίθλασης του 16ένυδρου, 17ένυδρου και 18ένυδρου θεικού αλουμινίου ήταν σχεδόν ίδια με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ταυτοποίηση του βαθμού ενυδάτωσης του θεικού αργιλίου [58]. Σύμφωνα με τα παραπάνω έγινε σύγκριση των διαγραμμάτων περίθλασης του ιζήματος που καταβυθίστηκε (Εικόνα 47) με αυτό που ταυτοποιείται στη βιβλιογραφία ως  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15,8H_2O$ . Παρατηρήθηκε ότι τα διαγράμματα συμπίπτουν. Επομένως, προκύπτει ότι πιθανώς η μορφή του ενυδρού θεικού αργιλίου που καταβυθίστηκε είναι αυτή που υπάρχει στη βιβλιογραφία, δηλαδή  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 15,8H_2O$ .



**Εικόνα 47. Αποτελέσματα XRD ιζήματος ενυδρού θεικού αργιλίου 20% πυκνότητας πολφού, 90° C, 6 mol/L, <200μm μέγεθος κόκκων και 24 h.**

Τέλος, από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι το Τιτάνιο (Ti) και το Σκάνδιο (Sc) παρουσίασαν την ίδια συμπεριφορά κατά τα πείραματά της εκχύλισης. Οι αντιδράσεις των μετάλλων φαίνονται παρακάτω:



Ιδιαίτερα αξίζει να αναφερθεί ότι η αύξηση της πυκνότητας πολφού επέφερε και αύξηση στη συγκέντρωση των μετάλλων αυτών στο παραγόμενο διάλυμα κατά την εκχύλιση της σκωρίας σε 6mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , 90° C, <200μm μέγεθος κόκκων και 24h (Εικόνα 27).

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μεγάλος όγκος των παραγόμενων καταλοίπων βωξίτη αποτελεί κύριο περιβαλλοντικό πρόβλημα όσον αφορά τη βιομηχανία αλουμινίου. Παράλληλα, έχει αποδειχθεί ότι βασικά αλλά και κρίσιμα μέταλλα που περιέχονται στα κοιτάσματα βωξίτη, εμπλουτίζονται στα κατάλοιπά του κατά την μέθοδο Bayer.

Η αναζήτηση μεθόδων για την αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη, θέλοντας να μειώσουν στο ελάχιστο τον παραγόμενο όγκος τους, έχει φέρει στο προσκήνιο την περαιτέρω επεξεργασία τους με σκοπό την ανάκτηση αυτών των βασικών και κρίσιμων μετάλλων. Μια τέτοια μέθοδο αποτελεί ο συνδυασμός της πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας των καταλοίπων βωξίτη προς την παραγωγή χυτοσιδήρου και της υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας της εμπλουτισμένης στα βασικά και κρίσιμα μέταλλα μεταλλουργικής σκωρίας .

Στις δοκιμές εκχύλισης της σκωρίας με θειικό οξύ που παρήχθη από την πυρομεταλλουργική επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη της εταιρίας Αλουμίνιο της Ελλάδος, μελετήθηκαν παράγοντες, όπως θερμοκρασία εκχύλισης, συγκέντρωση του οξέος, χρόνος παραμονής στο διάλυμα, πυκνότητα πολφού και μέγεθος κόκκων υλικού. Από τα πειράματα, συμπεραίνουμε ότι:

- Ο σιδήρος (Fe) και το νάτριο (Na), διαλύονται εύκολα στο θειικό οξύ με ανακτήσεις που κυμαίνονται από 80-100% ακόμα και στις ήπιες συνθήκες, λόγω της υψηλής διαλυτότητας των παραγόμενων προϊόντων τους, με μικρή επίδραση των παραγόντων που μελετήθηκαν.
- Το ασβέστιο (Ca) και το μαγνήσιο (Mg) έχουν μικρές ανακτήσεις στο διάλυμα κατά την εκχύλιση, λόγω της καταβύθισης αδιάλυτου θειικού άλατος ασβεστίου ενώ το μαγνήσιο βρίσκεται στην αδιάλυτη φάση του σπινελίου.
- Οι ανακτήσεις των κύριων μετάλλων (Al, Ti) και κυρίως του σκανδίου (Sc) αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης οξέος και του χρόνου παραμονής της εκχύλισης καθώς και με τη μείωση της πυκνότητας πολφού.
- Η μείωση του μεγέθους των κόκκων από τα <math><200\mu\text{m}</math> στα <math><125\mu\text{m}</math> δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τις ανακτήσεις των μετάλλων. Η περαιτέρω μείωση στα <math><45\mu\text{m}</math>, φαίνεται να έχει μια μικρή επίδραση στην αύξηση της ανάκτησης του αλουμινίου (Al) και του τιτανίου (Ti), στις χαμηλές τιμές χρόνου παραμονής της εκχύλισης, ενώ η ανάκτηση σκανδίου (Sc) φαίνεται να μην επηρεάζεται από αυτή τη μείωση.
- Η αύξηση της πυκνότητας πολφού σε 5%, 10%, 20%, 30% επέφερε και αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων Al, Ti, Sc στο διάλυμα με ικανοποιητικές ανακτήσεις μετά από 6 ώρες εκχύλισης.

Κατά την εκχύλιση σε υψηλές συγκεντρώσεις και υψηλές θερμοκρασίες, αντιμετωπίζεται ο σχηματισμός της γέλης πυριτίου και η καταβύθιση του θειικού ασβεστίου. Παράλληλα, σε τιμές πυκνότητας πολφού πάνω από 10%, αγγίζονται τα

όρια της διαλυτότητας του θεικού αργιλίου, με τη δημιουργία ιζήματος ένυδρου θεικού αργιλίου.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, προκειμένου να αποφευχθούν προβλήματα όπως η γέλη πυριτίου και η δευτερογενής καταβύθιση γύψου και ένυδρου θεικού αργιλίου, πρέπει η διεργασία να γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις και σε κατάλληλη πυκνότητα πολφού περίπου 10%.

Μελλοντική εργασία αποτελεί η μείωση της μεγάλης κατανάλωσης οξέος και η συνέχιση της εξαγωγής των μετάλλων από τα παραγόμενα διαλύματα.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

---

1. Klauber, C., M. Gräfe, and G. Power, *Bauxite residue issues: II. options for residue utilization*. Hydrometallurgy, 2011. **108**(1): p. 11-32.
2. Binnemans, K., et al., *Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review*. 2013. 191-205.
3. Massari, S. and M. Ruberti, *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies*. Resources Policy, 2013. **38**(1): p. 36-43.
4. Derevyankin, V.A., et al., *Behavior of scandium and lanthanum in the production of alumina from bauxite*. 1981. 86-89.
5. Binnemans, K., et al., *Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review*. Journal of Cleaner Production, 2015. **99**(Supplement C): p. 17-38.
6. Balomenos, E., et al., *EAF Treatment for the Efficient and Complete Exploitation of the Bauxite Residue (Red Mud) Produced in the Bayer Process*. 2013.
7. Borra, C.R., et al., *Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016. **2**(1): p. 28-37.
8. Bray, E.L., *Mineral commodity summaries 2014: bauxite and alumina*. 2014. 26-27.
9. Patterson, S.H., et al., *World bauxite resources*, in *Professional Paper*. 1986.

10. Jones, B.E.H. and R.J. Haynes, *Bauxite Processing Residue: A Critical Review of Its Formation, Properties, Storage, and Revegetation*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2011. **41**(3): p. 271-315.
11. Whittington, B.I., *The chemistry of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> relating to the Bayer process*. Hydrometallurgy, 1996. **43**(1): p. 13-35.
12. Meyer, F.M., *Availability of Bauxite Reserves*. Natural Resources Research, 2004. **13**(3): p. 161-172.
13. Liu, Y. and R. Naidu, *Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals*. Waste Management, 2014. **34**(12): p. 2662-2673.
14. Power, G., M. Gräfe, and C. Klauber, *Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices*. Hydrometallurgy, 2011. **108**(1): p. 33-45.
15. Kumar, S., R. Kumar, and A. Bandopadhyay, *Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries*. Resources, Conservation and Recycling, 2006. **48**(4): p. 301-314.
16. Borra, C., et al., *Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review*. Vol. 2. 2016.
17. Wang, S., H. Ang, and M. Tadé, *Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes*. Vol. 72. 2008. 1621-35.
18. Evans, K., *The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016. **2**(4): p. 316-331.



19. Pontikes, Y. and G. Angelopoulos, *Bauxite Residue in Cement and Cementitious Applications: Current Status and a Possible Way Forward*. Vol. 73. 2013. 53-63.
20. Pontikes, Y., D. Boufounos, and G. Angelopoulos, *Case studies for the valorisation of Bayer's process bauxite residue: aggregates, ceramics, glass-ceramics, cement and catalysis*. 2011.
21. Smirnov, D.I. and T.V. Molchanova, *The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production*. *Hydrometallurgy*, 1997. **45**(3): p. 249-259.
22. Ochsenkühn-Petropulu, M., T. Lyberopulu, and G. Parissakis, *Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production*. *Analytica Chimica Acta*, 1994. **296**(3): p. 305-313.
23. Qu, Y. and B. Lian, *Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10*. *Bioresource Technology*, 2013. **136**(Supplement C): p. 16-23.
24. S. Wagh, A. and W. Pinnock, *Occurrence of scandium and rare earth elements in Jamaican bauxite waste*. Vol. 82. 1987. 757-761.
25. Shaoquan, X. and L. Suqing, *Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991)*. *Hydrometallurgy*, 1996. **42**(3): p. 337-343.
26. Petrakova, O.V., et al., *Improved Efficiency of Red Mud Processing through Scandium Oxide Recovery*, in *Light Metals 2015*, M. Hyland, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 93-96.
27. Habashi, F., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Vol. 52. 2013. 224-233.
28. Trifonov, *The rare earth elements*. 1963, London.

29. Binnemans, K., et al., *Recycling of rare earths: a critical review*. Journal of Cleaner Production, 2013. **51**(Supplement C): p. 1-22.
30. Vijayan, S., et al., *Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage*. Vol. 41. 1989. 13-18.
31. Chen, Z., *Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry*. Journal of Rare Earths, 2011. **29**(1): p. 1-6.
32. Wang, W., Y. Pranolo, and C.Y. Cheng, *Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review*. Hydrometallurgy, 2011. **108**(1): p. 100-108.
33. Gamboji *Scandium, USGS Mineral Commodity Summaries*. 2014.
34. Bertrand, G., et al., *Map of Critical Raw Material Deposits in Europe*. Energy Procedia, 2016. **97**(Supplement C): p. 44-50.
35. Willem P. C. Duyvesteyn, G.F.P. *White paper: scandium. Sparks*. 2014.
36. Ochsenkühn-Petropulu, M., et al., *Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching*. Analytica Chimica Acta, 1996. **319**(1): p. 249-254.
37. Fulford, G.D., G. Lever, and T. Sato, *Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud*. 1991, Google Patents.
38. Guccione, *Red mud, a solid waste, can now be converted to high-quality steel*. 1971.
39. Liu P, H.Z., Gua S, Ding J, Zhu J, Liu G, *Magnetic dressing iron mineral concentrate from Bayer red mud.*, in *Light Metals*. 1995. p. 149-153.
40. K. Paramguru, R., P. C. Rath, and V. N. Misra, *Trends in Red Mud Utilization – A Review*. Vol. 26. 2004. 1-29.

41. Panov A, K.G., Podgorodetskiy G, Gorbunov V, *Directions for large scale utilization of bauxite residue*, in *Light Metals*. 2012. p. 93-98.
42. Mishra SK, B.M., *Mud to metal—Romelt is an answer*. In: *Smelting reduction for iron making*. 2002. p. 167-170.
43. Balomenos, E., et al., *A Novel Red Mud Treatment Process : Process design and preliminary results*. Vol. 36. 2011. 255-266.
44. Udy, M.J., *Process for the separation and recovery of fe, ti, and al values from ores and wastematerials containing same*. 1958, Google Patents.
45. Raspopov, N.A., et al., *Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud*. Russian Metallurgy (Metally), 2013. **2013**(1): p. 33-37.
46. Erol Erçağ, R.A., *Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pig iron*. Chemical Technology and Biotechnology, 1997.
47. Logomerac, *Complex utilization of red mud by smelting and solvent extraction*, in *Trav Com Int Etude Bauxites Alumine Alum 15*. 1979. p. 279-285.
48. Logomerac, *The complex utilization of red mud or low grade bauxite by solvent extraction*. In: *Proceedings of the international solvent extraction conference*,. 1979b. p. 516-520.
49. Sargic, L., *Leaching and extraction in the complex processing of red mud.*, in *Trav Com Int Etude Bauxites Alumine Alum*. 1974. p. 71-78.
50. Balomenos, E., et al., *Efficient and complete exploitation of the bauxite residue (red mud) produced in the Bayer Process*. Vol. 3. 2011.

51. Balomenos, E., D. Pantias, and I. Paspaliaris, *Energy and Exergy Analysis of the Primary Aluminum Production Processes: A Review on Current and Future Sustainability*. Vol. 32. 2011. 69-89.
52. Balomnenos, E., et al., *The Enexal Bauxite Residue Treatment Process: Industrial Scale Pilot Plant Results*, in *Light Metals 2014*, J. Grandfield, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 143-147.
53. Balomnenos, E., et al., *The Enexal Bauxite Residue Treatment Process: Industrial Scale Pilot Plant Results*, in *Light Metals 2014*, J. Grandfield, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 143-147.
54. Wang, W., et al., *Experimental determination and modeling of gypsum and insoluble anhydrite solubility in the system  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$* . *Chemical Engineering Science*, 2013. **101**(Supplement C): p. 120-129.
55. Azimi, G., V.G. Papangelakis, and J.E. Dutrizac, *Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions*. *Fluid Phase Equilibria*, 2007. **260**(2): p. 300-315.
56. *Polymerisation of silica*. 1979, John Wiley&Sons. p. 172-104.
57. Davris, P., et al., *Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation*. *Minerals Engineering*, 2017. **108**(Supplement C): p. 115-122.
58. Imura, N., A. Sonohara, and I. Hirasawa, *The Solubility Characteristics of Aluminum Sulfate in Sulfuric Acid Aqueous Solution in the Presence of Oxalic Acid*. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 2017. **50**(7): p. 516-520.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

---

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

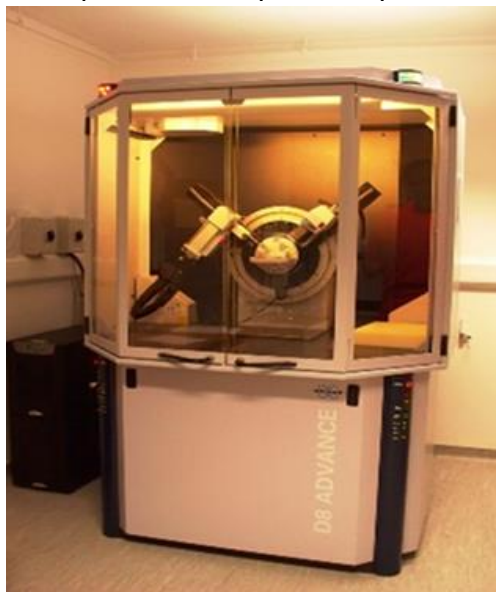
Όταν πρόκειται για τον χαρακτηρισμό κάποιου υλικού, ουσιαστικά, πρέπει να προσδιοριστούν η χημική και η ορυκτολογική σύσταση (ποσοτική και ποιοτική ανάλυση, αντίστοιχα) του υλικού όπως και κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του.

Για τον χαρακτηρισμό της σκωρίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε για την ορυκτολογική ανάλυση η Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD), και για την χημική ανάλυση: Φθορισμός ακτίνων X (X-RAY fluorescence –XRF), Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, ICP-MS), και Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρίας του υλικού χρησιμοποιήθηκε ο Κοκκομετρικός Αναλυτής LASER, ενώ συμπληρωματικά με τις μεθόδους αυτές χρησιμοποιήθηκε η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Οι βασικές αρχές και τα βασικά χαρακτηριστικά των παραπάνω μεθόδων, παρουσιάζονται παρακάτω.

### 1. Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD).

Με τη βοήθεια αυτής της μεθόδου προσδιορίζεται η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος ώστε να επιτευχθεί η αναγνώριση των άγνωστων ορυκτολογικών φάσεων καθώς και η ποσότητα τους που περιέχεται στο συγκεκριμένο δείγμα. Για την ανάλυση αυτή είναι απαραίτητο η επεξεργασία κι η ερμηνεία ακτινογραμμάτων, στα οποία με τις κατάλληλες πληροφορίες γίνεται η διάκριση των ορυκτών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Περιθλασιτόμετρο X-bruker Focus D8, το οποίο με τα κατάλληλα εξαρτήματα ( ανιχνευτής, λυχνία, φίλτρο, κτλ) είναι ένα σύστημα περίθλασης ικανό για τον προσδιορισμό της μικροδομής (μονοκρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων δειγμάτων) σε βάθος έρευνας και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αυτών.



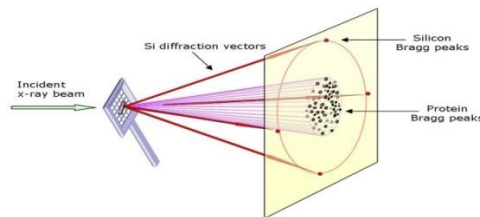
Εικόνα 48. Περιθλασιτόμετρο X-bruker Focus D8.

Το δείγμα που χρησιμοποιείται είναι ένα κομμάτι από το πέτρωμα προς μελέτη. Αρχικά, το δείγμα πρέπει να κονιρτοποιηθεί αρκετά, ώστε να πάρει τη μορφή

πούδρας, κι έτσι τοποθετείται σε μια ειδική επιφάνεια η οποία φέρει μια οπή(με διαβαθμίσεις) στο κέντρο της μέθοδο της. Έπειτα, η επιφάνεια αυτή καλύπτεται προσεκτικά από ένα πολύ λεπτό στρώμα χαλαζία (επίθεμα). Θέλει ιδιαίτερη προσοχή καθώς υπάρχει περίπτωση να αλλάξει ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και να πάρουμε διαφορετικό αποτέλεσμα. Τέλος το δείγμα είναι έτοιμο να τοποθετηθεί στο όργανο και να ξεκινήσουν οι μετρήσεις.

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των ατομικών αποστάσεων  $d$  του κρυσταλλικού πλέγματος που είναι μοναδικά για κάθε μία εξεταζόμενη κρυσταλλική ένωση.

Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, ενώ περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα της περίθλασης των ακτινών X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτινών X που ανιχνεύτηκαν στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Στο υπολογιστικό σύστημα υπάρχει συγκεκριμένη βάση δεδομένων στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά πιο εύκολη την ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.



Εικόνα 49. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X.

#### Η Μέθοδος Λειτουργίας του Περιθλασίμετρου XRD:

- Η πηγή των ακτινών X είναι μια καθοδική λυχνία συνοδευόμενη από φίλτρο, ώστε η ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική.
- Το δείγμα σε μορφή σκόνης εισάγεται στον υποδοχέα ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται.
- Η ακτινοβολία, αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στην κρυσταλλική ουσία.
- Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού διέλθει από μια σειρά σχισμών, καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας, για μια δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτινών X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή.

Παρατηρείται, λοιπόν, ότι οι παράμετροι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$  και αυτό που ζητείται είναι τα διαφορετικά  $d$ . Έτσι είτε (1) κρατάται σταθερή την γωνία  $\theta$  και μεταβάλλεται το μήκος κύματος  $\lambda$  μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση (Μέθοδος Laue) ή (2) κρατάται σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλεται η γωνία  $\theta$  (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Στη μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών  $\mu\text{m}$ ), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες, για μονοχρωματική ακτινοβολία, δηλαδή θα συμπεριφέρεται σαν ανεξάρτητος κρύσταλλος. Όμως, τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή όμως, ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης  $\theta$  λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες – X προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνον οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης  $d$ , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg  $\lambda=2d\sin\theta$  θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνον από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα ελθουν άλλες ομάδες επιπέδων (άλλοι κόκκοι) σε θέση ώστε τα νέα επίπεδα να δώσουν ανάκλαση. Έτσι θα έχουμε ανακλάσεις για πολλά επίπεδα πάντα βέβαια σε διαφορετικές γωνίες. Πόσα επίπεδα θα έχουμε εξαρτάται από το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματισθεί κατά τη άλεση ο αρχικός κρύσταλλος.

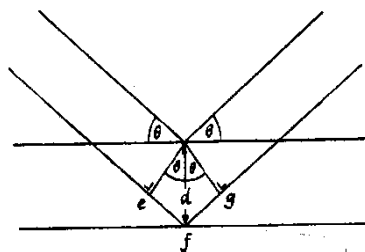
Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg :

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

με  $n$  ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων X,

$d$  η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και

$\theta$  η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.



Εικόνα 50. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο.

Σε ένα διάγραμμα, έντασης-γωνίας πρόσπτωσης ακτινοβολίας, στη γωνία  $\theta$  για την οποία η περιθλώμενη ακτινοβολία ενισχύεται, δημιουργείται μια κορυφή. Από την τιμή της γωνίας  $\theta$  και με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg, υπολογίζεται η απόσταση  $d$  των κρυσταλλικών επιπέδων. Η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τεταγμένη τη γωνία  $2\theta$  του γωνιόμετρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση  $d$ . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (powder diffraction files) της επιτροπής για πρότυπα περίθλασης ακτίνων X, JCPDS).



## 2. Φθορισμός ακτίνων X (X-RAY fluorescence –XRF)

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης στερεών και υγρών σωμάτων.

Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X, χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X.

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων X είναι μια τεχνική ανάλυσης ολικού δείγματος (bulk analysis). Το βάθος του δείγματος που αναλύεται κυμαίνεται από λιγότερο από 1 mm έως 1 cm ανάλογα με την ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X και τη σύσταση του δείγματος.

Τα στοιχεία που συνήθως αναλύονται είναι από το Na μέχρι το U. Ελαφρύτερα στοιχεία από το B έως το F μπορούν επίσης να ανιχνευτούν. Η μέθοδος αυτή, είναι μια απλή και γρήγορη (οι υγροχημικές μπορεί να έχουν διάρκεια 1-2 εβδομάδες) τεχνική ανάλυσης.



Εικόνα 51. Λειτουργία XRF.

Ουσιαστικά, όταν ένα δείγμα δέχεται ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και μικρού μήκους κύματος, όπως είναι οι ακτίνες X, τότε τα άτομα του δείγματος διεγείρονται. Αν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι αρκετή, τότε ένα ηλεκτρόνιο από την εσωτερική στιβάδα απελευθερώνεται και τη θέση του παίρνει ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στιβάδα. Η μετάπτωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή ενέργειας, ίση με την ενεργειακή διαφορά των δύο στιβάδων.

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων X είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων X και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

Η ανάλυση κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων γεωλογικών δειγμάτων με XRF είναι δυνατή εξαιτίας της συμπεριφοράς των ατόμων όταν αλληλεπιδρούν με ακτινοβολία ακτίνων X.

Συνοψίζοντας, το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων X, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα

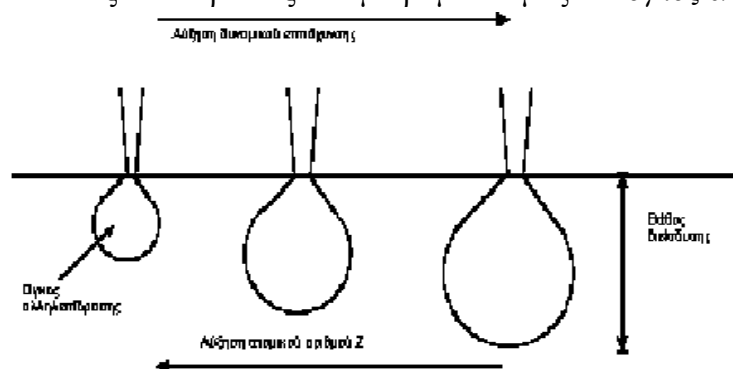
άλλο μέρος της ενέργειας απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του.

### 3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*.



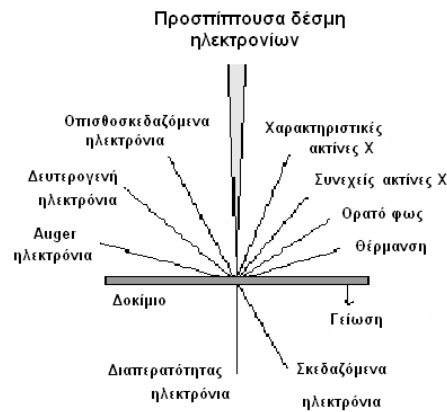
Εικόνα 52. Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης.

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

#### 1) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)

- 2) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος).

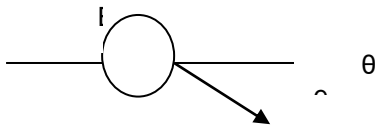
Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην Εικόνα 6 και περιλαμβάνουν:



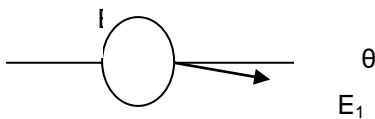
Εικόνα 53. Αλληλεπίδραση δέσμης – δείγματος.

1) *Φόρτιση* (Charging). Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης).

2) *Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων* (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας).



3) *Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων* (Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας).



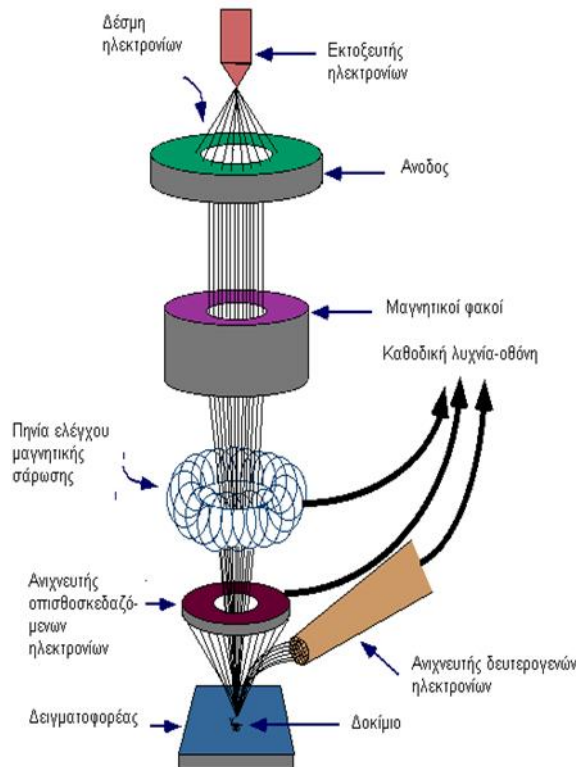
4) *Θέρμανση του δείγματος.*

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού

- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μιά λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.



Εικόνα 54. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

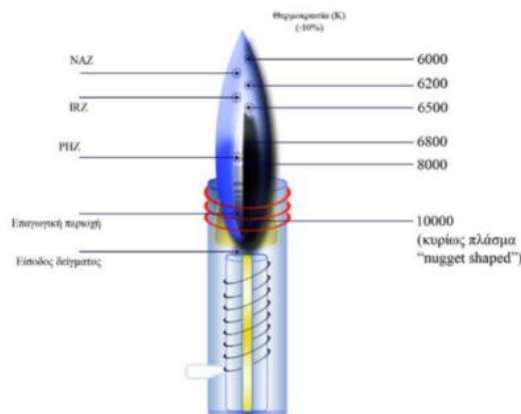
#### 4. Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, ICP-MS).

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry) με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του 39 δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1ng/mL, η τεχνική εφαρμόζεται επιτυχώς στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας κ.α.

Το πλάσμα περιγράφεται γενικά ως «αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια ουδέτερου κατά προσέγγιση φορτίου». Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ

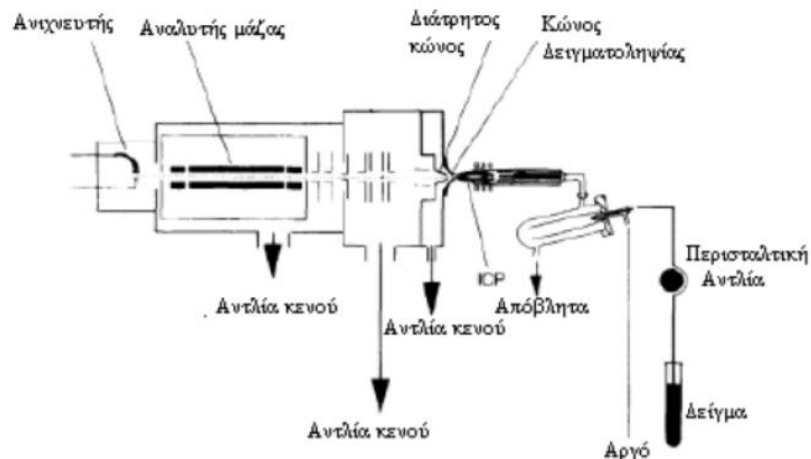
από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, ήλιο και αέρας. Τα πιο διαδεδομένα είναι το αργό και ακολουθεί το ήλιο, διότι παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά για ατομοποίηση, ιονισμό και διέγερση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και επιπλέον είναι ευρύτατα διαθέσιμα στο εμπόριο. Το πλάσμα (ICP) δημιουργείται μέσα στο πυρσό (torch) ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία, που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο (αργό) περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό σωλήνα χαλαζία και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας) σχηματιστούν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και συγκρούονται με άτομα αργού σχηματίζοντας ιόντα και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια, δημιουργώντας έτσι ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Αυτό το περιβάλλον είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, θερμοκρασίας μέχρι 6000 K στην περιοχή που ονομάζεται συνήθως αναλυτική ζώνη (NAZ, Normal Analytical Zone) όπως φαίνεται στην Εικόνα 8, όπου παρουσιάζονται οι διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές της φλόγας.



**Εικόνα 55. Θερμοκρασιακές περιοχές και ζώνες σε μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.**

Ένα όργανο ICP-MS έχει σαν ατομοποιητή το ICP . Τα κυριότερα μέρη του οργάνου παρουσιάζονται στην Εικόνα 9 και είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Η πηγή ιόντων ICP
3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
4. Σύστημα κενού
5. Ο αναλυτής μάζας
6. Ο ανιχνευτής των ιόντων
7. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.



Εικόνα 56. Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.

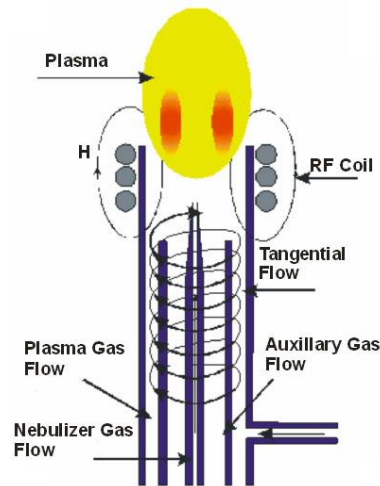
##### 5. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES ή Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).

Μια παραλλαγή της κλασικής φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με διέγερση σπινθήρα ή τόξου είναι η φασματομετρία ατομικής εκπομπής με διέγερση πλάσματος, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ταχύτατη ανάλυση των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος με όρια ανίχνευσης 1-100ppb και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης έως και 48 στοιχείων.

Η λειτουργία της πηγής πλάσματος είναι πολύ ευκολότερη απ'ότι οι συμβατικές τεχνικές τεχνικές τόξου και σπινθήρα, ιδιαίτερα για υγρά δείγματα και συνδυάζει τον υψηλό βαθμό σταθερότητας του σπινθήρα με την ευαισθησία του τόξου συνεχούς ρεύματος. Η μη χρήση ηλεκτροδίων στο πλάσμα σε σύγκριση με τις τεχνικές σπινθήρα και τόξου, έχει ως συνέπεια τον πολύ χαμηλό θόρυβο υποστρώματος λόγω έλλειψης παρεμβολών και την αποφυγή επιμολύνσεων του δείγματος.

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργείται στο πλάσμα διαγείρονται πολύ περισσότερα στοιχεία απ'ότι στις κοινές χημικές φλόγες, αυξάνοντας την ευαισθησία της μέτρησης και βελτιώνοντας σημαντικά το όριο ανίχνευσης των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού συστήματος.

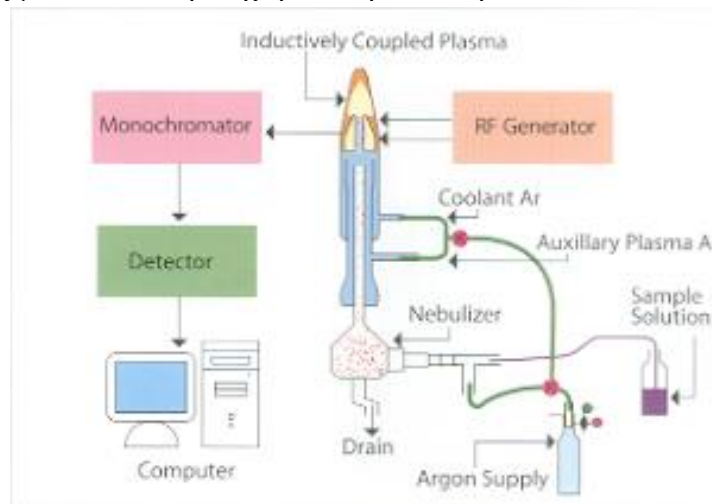
Η βασική διαφορά μεταξύ της ICP-AES και της κλασικής φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με σπινθήρα ή τόξο έγκειται στη χρήση πλάσματος αργού για τη διέγερση του δείγματος. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η δημιουργία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στον αντίστοιχο καυστήρα.



Εικόνα 57. Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό.

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/  $\text{cm}^3$ , αναπτύσσονται με την τριβή υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 10000 K (πλάσμα). Το δείγμα σε μορφή διαλύματος εισέρχεται μέσω ενός εκνεφωτή παρόμοια με την τεχνική της AAS, στο πλάσμα, όπου με τις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούν ιονίζονται τα περισσότερα του στοιχείου του περιοδικού συστήματος, σχηματίζοντας ως επί το πλείστον ιόντα απλού φορτίου, αφού προηγηθούν οι διαδικασίες της εξάτμισης, διάστασης και διέγερσης.

Η ICP-AES 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 τον διαχωρισμό των οποίων είναι αναγκαίος ένας μονοχρωμάτορας με πολύ καλή διαχωριστική ικανότητα.



Εικόνα 58. Διάταξη φασματόμετρου ατομική εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)

## 6. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS).

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης είναι μία διαδικασία που χρησιμεύει για τον ποσοτικό προσδιορισμό μεταλλοκατιόντων. Με τον όρο απορρόφηση εννοείται η μεταφορά ενέργειας από την δέσμη ακτινοβολίας στην ύλη. Πιο συγκεκριμένα, χημικά στοιχεία που περιέχονται στο προς εξέταση δείγμα απορροφούν ένα μέρος της ακτινοβολίας.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χρησιμοποιείται ο νόμος του Beer. Σύμφωνα με αυτόν:

$$-\log I/T = A = \epsilon b c, \text{ όπου}$$

- T: διαπερατότητα %,
- b: μήκος κυψελίδας
- ε: μοριακή απορροφητικότητα
- c: συγκέντρωση

Για το ποσοτικό προσδιορισμό των μεταλλοκατιόντων με τη μέθοδο AAS κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης. Σε αυτήν φαίνεται η απορρόφηση συναρτήσει της συγκέντρωσης, του τυφλού δείγματος, των πρότυπων διαλυμάτων, καθώς και του προς εξέταση δείγματος. Για το σχεδιασμό της καμπύλης χρειάζονται τουλάχιστον 3 πρότυπα διαλύματα. Με τη μέθοδο AAS μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός 70 στοιχείων, με όριο ανίχνευσης 0,01ppm. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση νερών, υγρών αποβλήτων, οργανικών διαλυμάτων, φαρμάκων, τροφίμων και πολλών άλλων πρώτων υλών.

Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει εξέταση τόσο στερεών όσο και υγρών δειγμάτων. Όμως δεν μπορεί να γίνει ποιοτική ανάλυση, παρά μόνο ποσοτική και επίσης το όριο ανίχνευσης είναι 0,01ppm.

## 7. Κοκκομετρικός Αναλυτής LASER.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή των ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος, τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα.

Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής αυτός είναι:

α) Οπτική μονάδα μέτρησης (optical measurement unit), η οποία περιλαμβάνει τα ακόλουθα μέρη:

- Πομπό (transmitter), που περιλαμβάνει τη μονάδα του Laser.
- Δέκτη (receiver), που περιλαμβάνει τη μονάδα του ανιχνευτή.
- Το κελί μέτρησης.



- Φακό (range lens). Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε αναλύει κόκκους με μέγεθος 0,5-880 μm.

β) Μονάδα αιώρησης τον δείγματος (sample suspension unit):

Στην μονάδα αυτή διασπείρεται το προς εξέταση υλικό μέσα σε νερό. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει, ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για την διασπορά των συνεκτικών υλικών και για την αποφυγή κροκίδωσης των κόκκων. Κατά την διαδικασία της μέτρησης το αιώρημα με τη βοήθεια μιας αντλίας, κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής (sample suspension unit).

γ) Λειτουργικό πρόγραμμα.