



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

«Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών από Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την
επίδραση μικροκυμάτων»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΗΛΙΧΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος,
Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

«Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών από Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την
επίδραση μικροκυμάτων»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΗΛΙΧΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος,
Καθηγητής

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

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής(Υπογραφή)

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής(Υπογραφή)

Μαρία Ταξιάρχου, Επικ.Καθηγήτρια(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2018

Copyright © Αναστασία Πηλιχού, 2018

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserve.

Πρόλογος

Μιλώντας για την βιομηχανία Αλουμινίου, τα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται ετησίως αποτελούν ένα περιβαλλοντικό πρόβλημα μείζονος σημασίας. Διάφορες καινοτόμες ιδέες που αποσκοπούν στην παγίωση μιας τεχνικής για την αξιοποίηση τους, η οποία είναι οικονομικά βιώσιμη και παράλληλα περιβαλλοντικά φιλική, έρχονται συνεχώς στο προσκήνιο. Μια τέτοια ιδέα αποτελεί και η εξαγωγή Σπανίων Γαιών και σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη, μιας και έχει αποδειχθεί ότι σημαντικές συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών περιέχονται στο βωξίτη. Στην προσπάθειά μας να βρούμε νέες, καινοτόμες τεχνικές εκχύλισης που ενισχύουν την ανάκτηση και την επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων που λαμβάνουν χώρα στα κατάλοιπα βωξίτη στραφήκαμε στην εκχύλιση με τη δράση μικροκυματικής ακτινοβολίας.

Ευχαριστίες

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

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κ Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση θέματος, καθώς και για την αμέριστη συμβολή και βοήθεια του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον εργαστηριακό μου υπεύθυνο, Υποψήφιο Διδάκτορα Παναγιώτη Δάβρη, για την βοήθεια και υπομονή του κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας, καθώς και για την μεταλαμπάδευση των πρακτικών και θεωρητικών γνώσεων του πάνω στο αντικείμενο μελέτης.

Δεν θα μπορούσα να μην αναφέρω τα μέλη των εργαστηρίων του τρίτου ορόφου, τα οποία θα ήθελα να τα ευχαριστήσω θερμά για την υποστήριξή τους και τη βοήθεια τους ανά πάσα στιγμή.

Τέλος, ας μου επιτραπεί να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και συγκεκριμένα τους γονείς μου Νίκο και Κατερίνα και την αδερφή μου Ελίνα για την υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια και την πίστη τους σε εμένα και τις επιλογές μου. Τους αφιερώνω, λοιπόν, αυτή τη διπλωματική εργασία.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η υδρομεταλλουργική κατεργασία των καταλοίπων βωξίτη με σκοπό την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου με τη χρήση της καινοτόμου μεθόδου εκχύλισης με μικροκυματική ακτινοβολία. Βασικό στόχο αποτέλεσε τόσο η ανάκτηση των μετάλλων ενδιαφέροντος (Fe, Al, Ti, Si, Sc, Y, La, Nd, Ce) των καταλοίπων όσο και η αύξηση της επιλεκτικότητας των Σπανίων Γαιών (Y, La, Nd, Ce) και του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων (Fe, Al, Ti, Si). Πρώτο βήμα αποτελεί ο χαρακτηρισμός του υλικού, δηλαδή ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός του. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν είναι: η Μέθοδος Φθορισμού με Ακτίνες X (XRF), η Περίθλαση Ακτινών X (XRD), η Φασματομετρία ICP-MS, ICP-OS, AAS και η Σάρωση στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM). Στη διάρκεια των πειραμάτων εκχύλισης μελετήθηκαν παράγοντες όπως ο τύπος εκχύλισης (συμβατική, με μικροκύματα), το είδος του οξέος (H₂SO₄, HCl), ο χρόνος παραμονής, η συγκέντρωση του οξέος και η πυκνότητα του πολφού. Η παρούσα διπλωματική εργασία, αναλύει τη συμπεριφορά των μετάλλων ενδιαφέροντος κατά την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη υπό την επίδραση μικροκυμάτων καθώς επίσης και τις ανακτήσεις και τις συγκεντρώσεις αυτών στα παραγόμενα διαλύματα, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται και σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης στις βέλτιστες συνθήκες οι οποίες λαμβάνουν χώρα για κανονικότητα οξέος 6N H₂SO₄, πυκνότητα πολφού 2% στους 90°C για 15 λεπτά. Στις βέλτιστες συνθήκες η ανάκτηση του σιδήρου αγγίζει το 47,5% και του σκανδίου το 60% κατά την εκχύλιση με μικροκύματα και αντίστοιχα το 77% και 70% κατά τη συμβατική εκχύλιση. Επίσης, με τα μικροκύματα κατά τη χρήση θεικού οξέος ως μέσω εκχύλισης δεν αποφεύχθηκε το πρόβλημα εμφάνισης γέλης πυριτίου που σχηματίζεται κατά τη συμβατική εκχύλιση σε υψηλές συνθήκες συγκέντρωσης οξέος και θερμοκρασίας. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως η εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση των Σπανίων Γαιών, όμως δεν παρουσιάζει ικανοποιητικό συγκριτικό πλεονέκτημα έναντι της συμβατικής μεθόδου.

Abstract

Within the current thesis microwave assisted leaching of Greek Bauxite residue using HCl and H₂SO₄ has been examined for recovering rare earths and scandium. Main aim was the recovery of metals of interest such as Fe, Al, Ti, Si, Sc, Y, La, Nd, Ce, and also, the assessment of selectivity of Rare Earths (Y, La, Nd, Ce) and Scandium over the rest base metals (Fe, Al, Ti, Si) in bauxite residue. Initially characterization of the Greek Bauxite was made, specifically qualitative and quantitative analysis by X-Ray Diffraction-XRD, X-RAY fluorescence-XRF, ICP-MS/ICP-OS/AAS spectroscopy and Scanning Electron Microscopy-SEM. During leaching, factors studied were the type of leaching (conventional or microwave assisted), the type of mineral acid (H₂SO₄, HCl), retention time, acid concentration and % pulp density. The current thesis analyzes the behavior of the metals of interest during leaching of bauxite residue under the influence of microwaves, but also the recovery and the concentration of them in the pregnant leach solution, while at the same time comparison of the conventional process and

microwave assisted leaching at the best conditions are made. At best conditions acid normality 6N and pulp density 2% at 90°C for 15min recovery of iron and scandium is up to 47,5% and 60% respectively with microwave leaching while the conventional is up to 77% and 70%. Also, during the microwave leaching with sulfuric acid is not prevented the development of silica gel that is formed during conventional leaching at conditions of high acid concentration and temperature. Therefore, it is concluded that leaching under microwave effect may take place for extraction of Rare Earths, but it doesn't represent a large comparative advantage against conventional process.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	i
Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract	ii
Λίστα Εικόνων	vi
Λίστα Πινάκων	ix
1. Εισαγωγή	1
1.1 Στάδια παραγωγής καταλοίπων βωξίτη	2
1.1.1 Βωξίτης	2
1.1.2 Ερυθρά Ιλύς – Κατάλοιπα Βωξίτη	6
1.1.3 Χρήσεις Ερυθράς Ιλύος	8
1.1.4 Σπάνιες Γαίες	9
2. Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη	13
2.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σπάνιες Γαίες	13
2.2 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών- Σκανδίου με συμβατική εκχύλιση	14
2.2.1 Επιλεκτική εκχύλιση	14
2.3 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών και Σκανδίου με μικροκύματα	18
2.3.1 Πλεονεκτήματα εκχύλισης με τη χρήση μικροκυμάτων	21
3. Πειραματικό Μέρος	23
3.1 Χαρακτηρισμός υλικού	23
3.1.1 Χημική ανάλυση(ποσοτική ανάλυση)	23
3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση).....	24
3.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	26
3.1.4 Κοκκομετρία υλικού	27
3.2 Οργανολογία	27
3.2.1 Οργανολογία συμβατικής εκχύλισης	27
3.2.2 Οργανολογία εκχύλισης με μικροκύματα.....	28
3.3 Πειραματική διαδικασία.....	29
3.3.1 Πειραματική διαδικασία συμβατικής εκχύλισης	29
3.3.2 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης υπό την επίδραση μικροκυμάτων .	30
3.4 Παράγοντες που μελετήθηκαν	31
3.5 Εκτέλεση πειραμάτων	31
3.5.1 Συμβατικά- Microwave πειράματα (κινητικά)	31

3.5.2	Χαρακτηρισμός στερεού καταλοίπου εκχύλισης των Καταλοίπων Βωξίτη	33
3.5.3	Εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων- Αύξηση συγκέντρωσης οξέων	35
3.5.4	Εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων με χρήση H ₂ SO ₄ – Αύξηση πυκνότητας πολφού	38
3.5.5	Ανάκτηση και Επιλεκτική εκχύλιση Σπάνιων Γαιών και Σκανδίου έναντι βασικών μετάλλων των Καταλοίπων Βωξίτη	42
3.6	Σύγκριση αποτελεσμάτων βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης υπό την επίδραση μικροκυμάτων με τη συμβατική εκχύλιση	44
3.7	Δημιουργία Γύψου(CaSO ₄)- Γέλης Πυριτίου κατά την εκχύλιση	44
3.7.1	Γύψος	44
3.7.2	Πυρίτιο	47
4	Συμπεράσματα	51
	Βιβλιογραφικές Αναφορές	53
	Παράρτημα Ι	56
1.	<i>Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD)</i>	56
2.	<i>Φθορισμός ακτίνων X (X-RAY fluorescence –XRF)</i>	58
3.	<i>Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)</i>	59
4.	<i>Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry, ICP-MS)</i>	62
5.	<i>Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductivelycoupled Plasma Atomic Emission Spectometry, ICP-OES)</i>	63
6.	<i>Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectometry, AAS)</i>	64

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1. Τύποι Βωξίτη ανά τον κόσμο (Borra, Mermans et al. 2016).....	2
Εικόνα 2. Κύριοι παραγωγοί Βωξίτη ανά τον κόσμο (www.statista.com/productionofbauxite).....	3
Εικόνα 3. Στάδια μεθόδου Bayer	4
Εικόνα 4. Καθίζηση-Έκπλυση	6
Εικόνα 5. Απόρριψη καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στην Τζαμάικα (Evans 2016)	7
Εικόνα 6. Πάνω αριστερά φίλτροπρεσσες, πάνω δεξιά ξηρά κατάλοιπα βωξίτη, κάτω χώροι απόθεσης στο Αλουμίνιο της Ελλάδας	7
Εικόνα 7. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη : αριστερά χημική, δεξιά ορυκτολογική (Klauber, Gräfe et al. 2011)	8
Εικόνα 8. Χρήσεις Σπανίων Γαιών	9
Εικόνα 9. Ετήσια παραγωγή Σπανίων Γαιών από τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη με βάση δείγμα του 2016	10
Εικόνα 10. Εγκατάσταση της εταιρείας Bloom Energy στην Αμερική που χρησιμοποιείται η τεχνολογία SOFC που αναπτύχθηκε στη NASA (πάνω εικόνα)- Χρήση κράματος στο πολεμικό αεροσκάφος MIG 29 (κάτω εικόνα).....	11
Εικόνα 11. Τιμή οξειδίου του σκανδίου με 99.99% καθαρότητα από το 1992 μέχρι το 2017.....	12
Εικόνα 12. Συγκέντρωση Σπανίων γαιών στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη (Borra, Blanpain et al. 2017)	13
Εικόνα 13. Διεργασία που ακολουθείται κατά την άμεση εκχύλιση με υδρομεταλλουργικά μέσα	14
Εικόνα 14. Πιλοτική μονάδα στο εργοστάσιο αλουμινίου Kamensk Uralsky στη Ρωσία	17
Εικόνα 15. Η διεργασία που ακολουθεί η Rusal για την παραγωγή σκανδίου.....	17
Εικόνα 16. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα-που βρίσκεται η ακτινοβολία των μικροκυμάτων	18
Εικόνα 17. Εξισορρόπηση- ευθυγράμμιση διπόλου σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.....	20
Εικόνα 18. Αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη.....	23
Εικόνα 19. Συγκέντρωση Σπανίων Γαιών στο αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη	24
Εικόνα 20. Ορυκτολογικές φάσεις στο δείγμα καταλοίπων βωξίτη.....	25
Εικόνα 21. Αποτελέσματα αρχικού δείγματος καταλοίπων βωξίτη από τη διερεύνηση στο SEM.....	26
Εικόνα 22. Κατανομή κόκκων του δείγματος Ερυθράς Ιλύος με τη χρήση Ultra Sonic	27
Εικόνα 23. Διάταξη συμβατικών πειραμάτων εκχύλισης.....	27
Εικόνα 24. Οργανολογία φούρνου μικροκυμάτων	28
Εικόνα 25. Ρύθμιση συνθηκών εκχύλισης μέσω της κονσόλας του microwave	28
Εικόνα 26. Διάταξη φούρνου εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας/κονσόλα ρύθμισης παραμέτρων	29
Εικόνα 27. Αριστερά διήθηση πολφού μετά το πέρας των 60 λεπτών- Δεξιά χρήση κατάλληλων φίλτρων για τη διήθηση	30

Εικόνα 28. Ανάκτηση μετάλλων ενδιαφέροντος με τη συμβατική εκχύλιση και με την εκχύλιση με μικροκύματα σε αντίστοιχους χρόνους. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1N H ₂ SO ₄ , <200μm μέγεθος κόκκου	32
Εικόνα 29. Ανάκτηση μετάλλων ενδιαφέροντος με τη συμβατική εκχύλιση και με την εκχύλιση με μικροκύματα σε αντίστοιχους χρόνους. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1N HCl, <200μm μέγεθος κόκκου	32
Εικόνα 30. Σύγκριση ανακτήσεων βασικών μετάλλων και Σπανίων Γαιών με συμβατική εκχύλιση και με εκχύλιση με μικροκύματα στα 30 λεπτά. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1N HCl- H ₂ SO ₄ , <200μm μέγεθος κόκκου.....	33
Εικόνα 31. Αποτελέσματα SEM καταλοίπου μετά το πέρας της 1 ώρας (αριστερά με χρήση θεικού οξέος, δεξιά με χρήση υδροχλωρικού οξέος) σε 90°C, 2% pulp, 1N, <200μm μέγεθος κόκκου	34
Εικόνα 32. Αποτελέσματα XRD αρχικού δείγματος και υπολειμμάτων συμβατικής εκχύλισης μετά το πέρας της 1 ώρας σε 90°C, 2% pulp, 1N, <200μm μέγεθος κόκκου	34
Εικόνα 33. Ανάκτηση βασικών μετάλλων και Σπανίων Γαιών με χρήση H ₂ SO ₄ . Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1,1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N H ₂ SO ₄ , 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	36
Εικόνα 34. Ανάκτηση βασικών μετάλλων και Σπανίων Γαιών με χρήση HCl. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1,1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N HCl, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	36
Εικόνα 35. Αποτελέσματα SEM υπολειμμάτων με θεικό οξύ (αριστερά) και υδροχλωρικό οξύ (δεξιά). Συνθήκες: 90°C, 6N, 2% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	38
Εικόνα 36. Ανάκτηση βασικών μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη. Συνθήκες: H ₂ SO ₄ , 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, time: 15min, <200μm μέγεθος κόκκου.....	39
Εικόνα 37. Ανάκτηση Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη. Συνθήκες: H ₂ SO ₄ , 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου.....	40
Εικόνα 38. Συγκέντρωση βασικών μετάλλων συναρτήσει πυκνότητας πολφού και κανονικότητας οξέος. Συνθήκες: H ₂ SO ₄ , 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου.....	41
Εικόνα 39. Συγκέντρωση Σπανίων Γαιών συναρτήσει πυκνότητας πολφού και συγκέντρωσης οξέος. Συνθήκες: H ₂ SO ₄ , 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου.....	41
Εικόνα 40. Συνολικό διάγραμμα συγκέντρωσης Σπανίων Γαιών συναρτήσει πυκνότητας πολφού και συγκέντρωσης οξέος. Συνθήκες: H ₂ SO ₄ , 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου.....	42
Εικόνα 41. Συγκέντρωση σιδήρου προς συγκέντρωση σκανδίου στο διάλυμα. Συνθήκες : 90°C, 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N H ₂ SO ₄ , 2%-5%-10%-20% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	42
Εικόνα 42. Σύγκριση βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης(μπλε μπάρες) με επιλεκτικότητα (πορτοκαλί μπάρες). Συνθήκες: μπλε μπάρες (90°C, 6N, 2% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου), πορτοκαλί μπάρες (90°C, 1N, 20% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου).....	43

Εικόνα 43. Σύγκριση εκχύλισης με μικροκύματα και συμβατική εκχύλιση στις βέλτιστες συνθήκες (90°C, 6N, 2% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου)	44
Εικόνα 44. Καταβύθιση ιζήματος σε 90°C, 2N, 5%pulp, 15 min, <200μm μέγεθος κόκκων	45
Εικόνα 45. Αποτελέσματα SEM για το δευτερογενές ιζήμα 90°C, 2N, 5% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	45
Εικόνα 46. Αποτελέσματα XRD δευτερογενούς ιζήματος 90°C, 2N, 5% pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	46
Εικόνα 47. Μετατροπή θεικού ασβεστίου σε συνάρτηση με τη Θερμοκρασία (°C)- Συγκέντρωση οξέος (molal) (Azimi, Parangelakis et al. 2007)	46
Εικόνα 48. Διαλυτότητα θεικού ασβεστίου(molal) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (K) και της συγκέντρωσης (molal) (Wang, Zeng et al. 2013)	47
Εικόνα 49. Δημιουργία δεσμών μονοπρωτικού οξέος.....	48
Εικόνα 50. Μηχανισμός σχηματισμού γέλης πυριτίας	49
Εικόνα 51. Σχηματισμός δευτερογενούς ευκολοδιάλυτου ιζήματος πυριτίου.....	50
Εικόνα 52. Γέλη πυριτίου που σχηματίστηκε μετά το πέρας ημερών στο κυοφορούν διάλυμα	50
Εικόνα 53. Περιθλασιτόμετρο X-bruker Focus D8	56
Εικόνα 54. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X	57
Εικόνα 55. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο	58
Εικόνα 56. Διάταξη XRF	59
Εικόνα 57. Λειτουργία XRF	59
Εικόνα 58. Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης	60
Εικόνα 59. Αλληλεπίδραση δέσμης – δείγματος	60
Εικόνα 60. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου	61
Εικόνα 61. Θερμοκρασιακές περιοχές και ζώνες σε μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος	62
Εικόνα 62. Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.....	63
Εικόνα 63. Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό	64
Εικόνα 64. Διάταξη φασματομέτρου ατομική εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES)	64

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Τυπική χημική σύσταση βωξίτη.....	3
Πίνακας 2. Πειράματα που έχουν διεξαχθεί με τη βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας σε διάφορα υλικά.....	21
Πίνακας 3. Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος καταλοίπων βωξίτη	23
Πίνακας 4. Παράγοντες (μεταβλητοί) και Παράμετροι (σταθερές μεταβλητές) που εξετάστηκαν κατά την συμβατική εκχύλιση και την εκχύλιση με μικροκύματα των καταλοίπων βωξίτη με θειικό και υδροχλωρικό οξύ.	31
Πίνακας 5. Παράγοντες και παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων σε αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη.....	35
Πίνακας 6. Μέτρηση pH για εκχύλιση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ. Συνθήκες: 90°C, 2% w/v, 1-6N, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	37
Πίνακας 7. Παράγοντες και παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων σε αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη.....	39
Πίνακας 8. Μοτίβο εμφάνισης γέλης πυριτίου ανάλογα με τη συγκέντρωση οξέος και την πυκνότητα πολφού σε 90°C, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου	48

1. Εισαγωγή

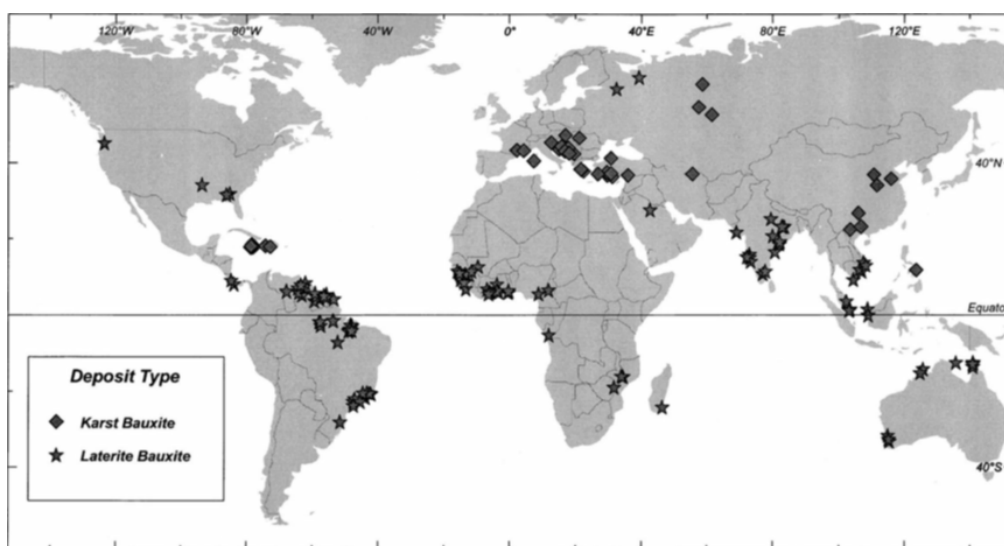
Η ανάγκη εύρεσης κρίσιμων μετάλλων όπως οι Σπάνιες Γαίες αποτελούν ένα θέμα μείζονος σημασίας σε Ευρώπη και Αμερική. Οι Σπάνιες Γαίες είναι ένας από τους κύριους πυλώνες προηγμένης τεχνολογία καθώς εφαρμόζονται στην κατασκευή μόνιμων μαγνητών, στους λαμπτήρες φθορισμού, στα λέιζερ κ.α (Willem P. C. Duyvesteyn 2014). Ωστόσο, με την Κίνα να κατέχει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής Σπανίων Γαιών και τη συνεχή μείωση των εξαγωγών τους δημιουργήθηκαν προβλήματα διαθεσιμότητας (Binnemans, Pontikes et al. 2013). Το γεγονός αυτό οδήγησε στην προσπάθεια εύρεσης εναλλακτικών πηγών Σπανίων Γαιών. Μια σημαντική δευτερογενή πηγή Σπανίων Γαιών μπορεί να αποτελέσουν τα κατάλοιπα βωξίτη (Klauber, Gräfe et al. 2011). Οι παγκόσμιες αποθέσεις καταλοίπων βωξίτη περιέχουν 2,7 δις. τόνους καταλοίπων, ενώ φαίνεται πως η ετήσια παραγωγή τους αγγίζει τους 150 εκ. τόνους, προκαλώντας σοβαρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο (Klauber, Gräfe et al. 2011). Η αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη, με σκοπό τη μείωση του όγκου απόθεσής τους, έχει βρει περιορισμένη εφαρμογή, κυρίως στη τσιμεντοβιομηχανία, στην κατασκευή δρόμων, στην αποκατάσταση εδαφών και στα κεραμικά υλικά. Η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και άλλων κύριων μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να δώσει λύση στο περιβαλλοντικό πρόβλημα που δημιουργείται κατά την απόθεσή τους. Η μείωση των μεταλλουργικών απορριμμάτων μπορεί να επιτευχθεί με την ανάπτυξη κατάλληλων μεθόδων που έχουν ως σκοπό την ολική αξιοποίηση τους στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας και της βιώσιμης ανάπτυξης. Τα βασικά μέταλλα καθώς και τα κρίσιμα μέταλλα που υπάρχουν στα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να παραχθούν μέσα από μια ευέλικτη και πολυεπίπεδη διαδικασία που θα πρέπει να εξασφαλίζει τόσο την ολιστική αξιοποίηση όσο και την οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου.

Καθώς η ποιότητα των μεταλλευμάτων συνεχώς μειώνεται δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης καινοτόμων μεταλλουργικών διεργασιών ώστε να επιτευχθεί με τον βέλτιστο τρόπο η εξαγωγή των μετάλλων ενδιαφέροντος. Μία μέθοδος που λαμβάνει χώρα τις δύο τελευταίες δεκαετίες είναι η εκχύλιση με τη χρήση κυμάτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (μικροκύματα). Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αυξάνει την επιλεκτικότητα των μετάλλων ενδιαφέροντος και μειώνει τους χρόνους εκχύλισης σε σχέση με αυτούς της συμβατικής (Al-Harashsheh and Kingman 2004). Με την εκχύλιση με μικροκύματα μπορεί να πραγματοποιηθεί εξαγωγή βασικών μετάλλων και Σπανίων Γαιών συμβάλλοντας στην αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη ως μια δευτερογενή πηγή κρίσιμων μετάλλων. Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μία προσπάθεια κατανόησης της λειτουργίας και της επίδρασης των μικροκυμάτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στα κατάλοιπα βωξίτη. Ειδικότερα, μελετάται ο τρόπος που επιδρούν τα μικροκύματα στην εξαγωγή και στην ανάκτηση βασικών μετάλλων όπως ο σίδηρος (Fe), το αλουμίνιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), το πυρίτιο (Si) και το τιτάνιο (Ti), καθώς και στην ανάκτηση των κυριότερων Σπανίων Γαιών που περιέχονται στα κατάλοιπα, δηλαδή του σκανδίου (Sc), του υτρίου (Y), του λανθανίου (La), του δημητρίου (Ce) και του νεοδυμίου (Nd). Τέλος, μελετάται η επιλεκτικότητα κατά την ανάκτηση του σκανδίου και των υπόλοιπων Σπανίων Γαιών έναντι των βασικών μετάλλων των καταλοίπων βωξίτη.

1.1 Στάδια παραγωγής καταλοίπων βωξίτη

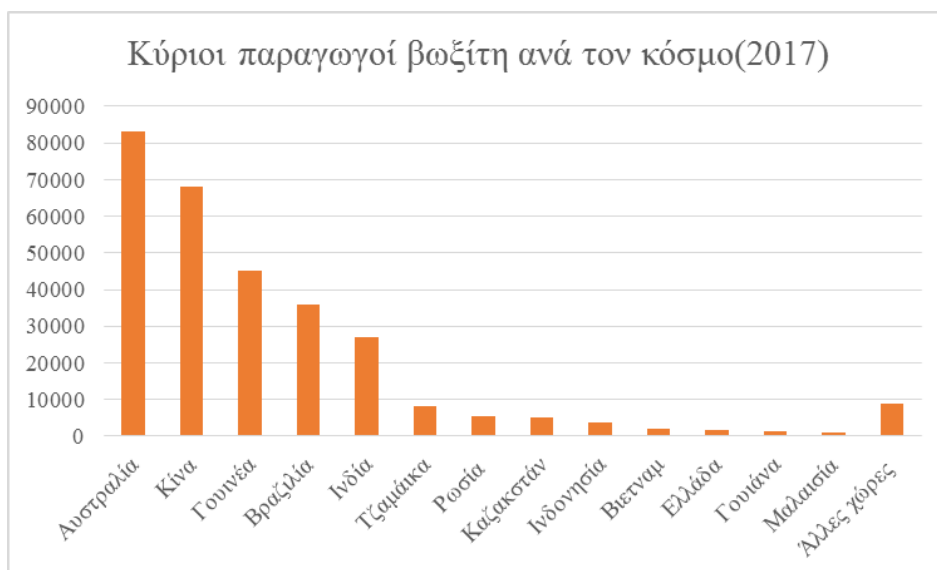
1.1.1 Βωξίτης

Πρώτη ύλη για την παραγωγή Αλουμίνας είναι ο βωξίτης ο οποίος είναι ιζηματογενές πέτρωμα και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κοιτάσματα αργιλίου. Ουσιαστικά είναι ένα μίγμα ένυδρων οξειδίων του αλουμινίου. Ο βωξίτης αποτελεί τη σπουδαιότερη πηγή αλουμινίου και υπολογίζεται ότι η παγκόσμια παραγωγή του ως το 2013 ανερχόταν στα 259 εκατομμύρια τόνους. Η Ελλάδα αποτελεί το 1,1% της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη και το 52,4% της Ευρωπαϊκής παραγωγής όντας υπερδύναμη (Klauber, Gräfe et al. 2011, Power, Gräfe et al. 2011).



Εικόνα 1. Τύποι Βωξίτη ανά τον κόσμο (Borra, Mermans et al. 2016)

Ανάλογα με την προέλευση τους οι βωξίτες διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους λατεριτικούς και τους καρστικούς (Εικόνα 1). Οι λατεριτικοί βωξίτες δημιουργούνται κυρίως σε τροπικές περιοχές λόγω της επί τόπου αποσάθρωσης των αργιλοπηριτικών πετρωμάτων. Τέτοιου είδους βωξίτες συναντώνται σε χώρες όπως οι ΗΠΑ, η Βενεζουέλα και το Βιετνάμ και αποτελούν περίπου το 80% των παγκόσμιων αποθεμάτων σε βωξίτη. Οι καρστικοί βωξίτες σχηματίζονται κυρίως πάνω στην επιφάνεια των ασβεστολιθικών πετρωμάτων και συναντώνται σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Κίνα, η Ρωσία και η Τζαμάικα (Εικόνα 2). Οι καρστικοί βωξίτες αποτελούν περίπου το 12% των συνολικών αποθεμάτων βωξίτη. Έχει βρεθεί ότι οι καρστικοί βωξίτες περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε Σπάνιες Γαίες από ότι οι λατεριτικοί βωξίτες (Borra, Blanpain et al. 2016) (Binnemans, Jones et al. 2015).



Εικόνα 2. Κύριοι παραγωγοί Βωξίτη ανά τον κόσμο (www.statista.com/productionofbauxite)

Τα κύρια ορυκτά του αργιλίου που συναντώνται στο βωξίτη είναι :

- Ο γιββσίτης ($Al(OH)_3$)
- Το διάσπορο ($\alpha-AlO(OH)$)
- Ο βαιμίτης ($\gamma-AlO(OH)$)

Οι λατεριτικοί βωξίτες αποτελούνται κυρίως από γιββσίτη, ενώ οι καρστικοί από βαιμίτη και διάσπορο. Στην Ελλάδα οι βωξίτες είναι κατά κύριο λόγο διασπορικοί με αποτέλεσμα να διαθέτουν χαμηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνιο (Borra, Blanpain et al. 2016). Τα συνήθη ορυκτά που συναντώνται στους βωξίτες φαίνονται παρακάτω (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Τυπική χημική σύσταση βωξίτη

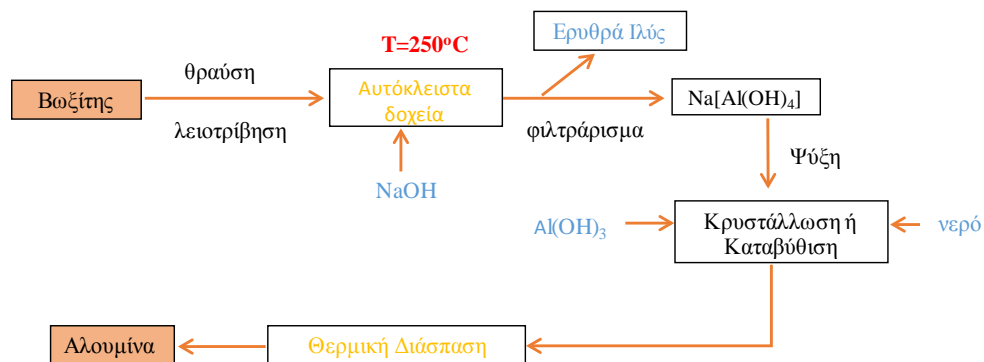
Στοιχείο	Ποσότητα	Ορυκτολογική σύσταση
Αλουμίνια	Al_2O_3 35-65%	Γιββσίτης Βαιμίτης Διάσπορο
Πυρίτιο	SiO_2 0,5-10%	Χαλαζίας Καολίνης Οπάλιο
Οξείδιο του σιδήρου	Fe_2O_3 2-30%	Αιματίτης Γκαιτίτης
Οξείδιο του τιτανίου	TiO_2 0,5-8%	Ανατάσης Ρουτίλιο
Οξείδιο του ασβεστίου	CaO 0-55%	Ασβεστίτης Δολομίτης Μαγνησίτης

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου γίνεται βιομηχανικά σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο με τη χρήση της μεθόδου Bayer για την επεξεργασία μεταλλεύματος

βωξίτη όπου παράγεται καθαρή αλουμίνα και στο δεύτερο στάδιο με τη μέθοδο Hall-Héroult όπου παράγεται καθαρό αλουμίνιο από την ηλεκτρόλυση αλουμίνας.

Τα βασικά στάδια της μεθόδου Bayer προς παραγωγή αλουμίνας είναι τέσσερα:

1. Προπαρασκευή και εμπλουτισμός μεταλλεύματος βωξίτη
2. Εκχύλιση σε αυτόκλειστα με διάλυμα καυστικού νατρίου
3. Καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας από το παραγόμενο αργλικό διάλυμα
4. Θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας σε Al_2O_3



Εικόνα 3. Στάδια μεθόδου Bayer

Συνοπτικά, η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Ο βωξίτης λειοτριβείται και εισάγεται σε ειδικούς αντιδραστήρες, που ονομάζονται αυτόκλειστα, μαζί με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου υπό υψηλή πίεση 50bar και θερμοκρασία περίπου 250°C. Τα ορυκτά του αργιλίου διαλυτοποιούνται και το αργλικό διάλυμα διαχωρίζεται από το αδιάλυτο στερεό. Με την ψύξη του διαλύματος καταβυθίζεται ένυδρη αλουμίνα η οποία κατά τη διαδικασία της πύρωσης παράγει άνυδρο οξείδιο του αλουμινίου που ονομάζεται και μεταλλουργική αλουμίνα (Εικόνα 3).

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο το μέταλλευμα βωξίτη εκπλένεται με νερό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών οι οποίες επιδρούν στην αποδοτικότητα της μεθόδου (Whittington 1996). Έπειτα, πραγματοποιείται θραύση, λειοτρίβηση και εμπλουτισμός διασφαλίζοντας ομοιομορφία στην τροφοδοσία του βωξίτη. Επιπλέον, κατά την κατεργασία διασπορικών βωξιτών, όπως οι ελληνικοί, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων, πραγματοποιείται εισαγωγή τροπικού βωξίτη στο τελευταίο στάδιο της εκχύλισης, διότι είναι άμεσα διαλυτός σε αυτές τις συνθήκες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αλουμίνα.

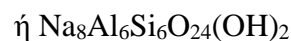
Η θραύση πραγματοποιείται σε μέγεθος μικρότερο από 2cm αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια του υλικού και κατ' επέκταση την επιφάνεια αντίδρασης κατά την εκχύλιση και την αποδοτικότητα της μεθόδου. Η λειοτρίβηση μπορεί να είναι υγρή ή ξηρή. Η ξηρή λειοτρίβηση πραγματοποιείται συνήθως σε κλειστούς μύλους και η υγρή σε ραβδόμυλους ή σφαιρόμυλους. Στη συνέχεια, μετά τις διεργασίες θραύσης και λειοτρίβησης ο βωξίτης αναμιγνύεται με ζεστό καυστικό νάτριο δημιουργώντας πολφό ο οποίος αποθηκεύεται προσωρινά σε κατάλληλες δεξαμενές πριν οδηγηθεί στη μονάδα προσβολής. Στο δεύτερο στάδιο ο πολφός εισάγεται σε αυτόκλειστα δοχεία και

εκχυλίζεται με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (Binnemans, Jones et al. 2015) για την διάλυση όλου του περιεχομένου Al_2O_3 σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα $NaOH$. Σκοπός της διάλυσης αυτής είναι η λήψη αργιλικού διαλύματος με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση σε αλουμίνιο και την ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας. Οι βασικές χημικές αντιδράσεις διάλυσης των ορυκτών του αλουμινίου που λαμβάνουν χώρα είναι:

- Γιββσίτης: $Al(OH)_3 + NaOH \Leftrightarrow Al(OH)_4^- + Na^+$
- Βαιμίτης/Διάσπορο: $AlOOH + NaOH + H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_4^- + Na^+$

Ο σίδηρος και το τιτάνιο παραμένουν πρακτικά αδιάλυτα κατά τη διαδικασία της εκχύλισης, ενώ το πυρίτιο διαλύεται μερικώς δημιουργώντας καινούργιες ορυκτολογικές φάσεις σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν :

- $SiO_{2(s)} + 2NaOH \Leftrightarrow Na_2SiO_{3(aq)} + H_2O$
- $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O_{(s)} + 6NaOH \Leftrightarrow 2NaAlO_{2(aq)} + 2Na_2SiO_{3(aq)} + 5H_2O$
- $2NaAlO_{2(aq)} + 2Na_2SiO_{3(aq)} + 2H_2O \Leftrightarrow Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_{2(s)} + 4NaOH_{(aq)}$

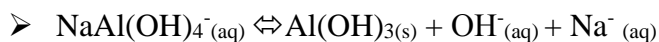


Η διαδικασία σχηματισμού των προϊόντων αποπυριτίωσης ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $Na_8Al_6Si_6O_{24}(OH)_2$) οδηγεί σε απώλειες αλουμινίου και καυστικού νατρίου κατά την εκχύλιση. Συνεπώς, επιθυμείται ο περιορισμός του πυριτίου στο διάλυμα εκχύλισης σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ο περιορισμός μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου στο φορτίο τροφοδοσίας. Με την προσθήκη CaO το προϊόν αποπυριτίωσης συντίθεται από κανκρινίτη ($Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2$) που είναι μία ελάχιστα διαλυτή φάση. Επιπλέον, με την προσθήκη CaO ελέγχεται η συγκέντρωση των CO_3^{2-} τα οποία επηρεάζουν αρνητικά την μετέπειτα φάση καταβύθισης και των PO_4^{3-} που επηρεάζουν αρνητικά την μετέπειτα φάση της διαύγασης (Whittington 1996).

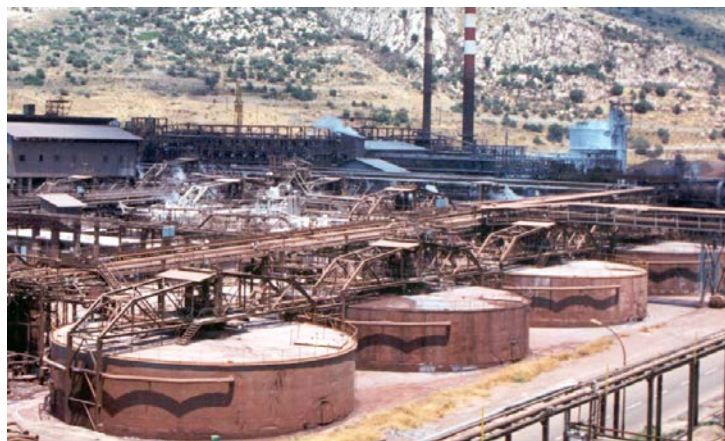
Τα στερεά μετά την εκχύλιση περιέχουν σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από $100\mu m$ τα οποία αποκαλούνται «άμμος» και πολύ λεπτότερα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από $10\mu m$. Η άμμος διαχωρίζεται πρώτα μέσα σε υδροκυκλώνες, μετά πλένεται με νερό κατά αντιστροφή για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα που τυχόν έχει συκρατηθεί και τελικά απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης στερεών παραπροϊόντων (Jones and Haynes 2011).

Τα λεπτομερή σωματίδια καθιζάνουν σε παχυντές δίνοντας το απόρριμμα γνωστό με το όνομα Ερυθρά Ιλύς. Η ερυθρά ιλύς από τον παχυντή πρέπει να υποστεί πλύση με νερό για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα και εν συνεχεία να αποθεθεί σε κατάλληλα σχεδιασμένους χώρους (Εικόνα 4). Στόχος της φυσικής αυτής διαδικασίας είναι η μεγιστοποίηση της ανάκτησης του αργιλικού διαλύματος χρησιμοποιώντας το ελάχιστο δυνατό νερό πλύσης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το ενεργειακό κόστος για την εξάτμιση του νερού και η ανακύκλωση του σε μετέπειτα στάδια. Το αδιάλυτο στερεό μέρος της ερυθράς ιλύος ονομάζεται Κατάλοιπο Βωξίτη.

Στο στάδιο της καταβύθισης της ένυδρης αλουμίνας από το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα ανακτάται το περιεχόμενο εν διαλύσει αλουμίνιο.



Η καταβύθιση επιτυγχάνεται με αποσυμπίεση των αυτόκλειστων δοχείων και σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. Ανάλογα με την ποιότητα, από 2 τόνους βωξίτη παράγεται περίπου 1 τόνος αλουμίνας και η αντίστοιχη ποσότητα σε κατάλοιπα βωξίτη.



Εικόνα 4. Καθίζηση-Εκκλυση

Στο τελευταίο στάδιο της μεθόδου Bayer η θερμική διάσπαση πραγματοποιείται με σκοπό την παραγωγή αλουμίνας που ικανοποιεί τις προδιαγραφές για μεταλλουργικές χρήσεις (Meyer 2004, Jones and Haynes 2011) (Vind, Malfliet et al. 2018).

1.1.2 Ερυθρά Ιλύς – Κατάλοιπα Βωξίτη

Τα κατάλοιπα βωξίτη προέρχονται από τη μέθοδο Bayer ως στερεό παραπροϊόν το οποίο είναι αλκαλικό λόγω της ύπαρξης του καυστικού νατρίου με το pH να κυμαίνεται μεταξύ 10 και 13 (Balomenos, Giannopoulou et al. 2013). Συνήθως, τα κατάλοιπα βωξίτη παράγονται σε αναλογία (κατά μέσο όρο) 1:1 κατά βάρος σε σχέση με την παραγόμενη αλουμίνα. Παγκοσμίως υπολογίζεται πως περίπου 150 εκατομμύρια τόνοι καταλοίπων παράγονται κάθε χρόνο από τα 60 ενεργά εργοστάσια παραγωγής αλουμίνας, ενώ παράλληλα τα παγκόσμια επίπεδα εναπόθεσης καταλοίπων βωξίτη κυμαίνονταν γύρω στους 4 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το 2015 (Evans 2016).

Η διαχείριση και ο τρόπος απόθεσης της ερυθράς ιλύος εξελίχθηκε σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες. Παλαιότερα γινόταν απευθείας απόρριψη των καταλοίπων βωξίτη σε θάλασσες και λίμνες ή απόθεσή τους σε ειδικά διαμορφωμένες λεκάνες (Εικόνα 5). Η διαδικασία απόρριψης των καταλοίπων κατά αυτόν τον τρόπο διακόπηκε λόγω του αρνητικού αντίκτυπου που είχε στο περιβάλλον και στην οικολογική ισορροπία των θαλασσών και των λιμνών (Evans 2016).



Εικόνα 5. Απόρριψη καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στην Τζαμάικα (Evans 2016)

Σήμερα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της ξηρής απόθεσης κατά την οποία μειώνεται ο όγκος των καταλοίπων βωξίτη λόγω της απομάκρυνσης των υδάτων, ενώ παράλληλα μειώνονται και οι απώλειες σε καυστικό νάτριο. Το σύστημα που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των υγρών από τα στερεά είναι αυτό του φιλτραρίσματος με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων τυμπάνου ή φιλτροπρεσσών. Με τη χρήση των φιλτροπρεσσών μειώνεται η περιεκτικότητα του υγρού στα κατάλοιπα του βωξίτη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 70% με αποτέλεσμα να γίνεται πιο εύκολη η απόθεση τους σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους (Εικόνα 6) (Balomenos, Giannopoulou et al. 2013).

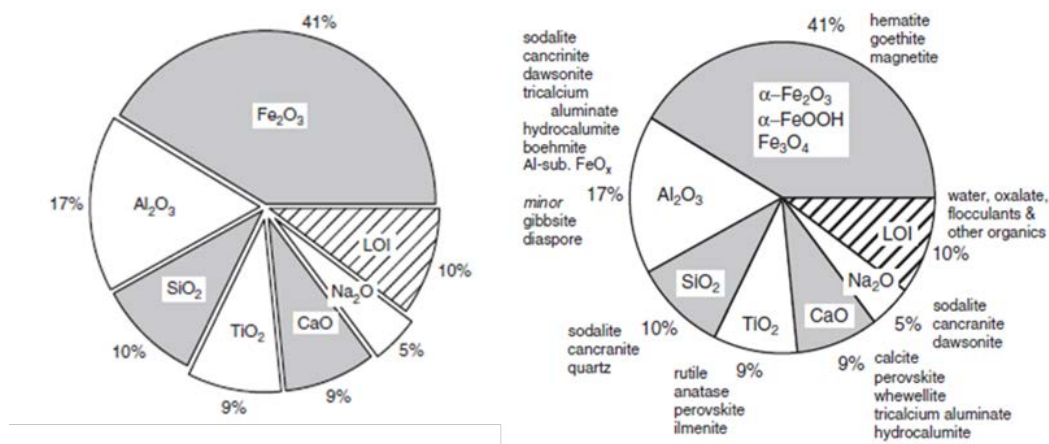


Εικόνα 6. Πάνω αριστερά φιλτρόπρεσσες, πάνω δεξιά ξηρά κατάλοιπα βωξίτη, κάτω χώροι απόθεσης στο Αλουμίνιο της Ελλάδας

Οι χώροι απόθεσης καταλοίπων βωξίτη καταλαμβάνουν μεγάλες εκτάσεις γης, ενώ παράλληλα υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης υδάτων, αέρα, και εδάφους. Στην Ελλάδα, ο όμιλος Μυτιληναίος Α.Ε (Αλουμίνιο της Ελλάδας) παράγει ετησίως περίπου 750.000 τόνους καταλοίπων βωξίτη. Τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη σύμφωνα με τον κανονισμό 1357/2014 και την απόφαση 2014/955/ΕΕ έχουν χαρακτηριστεί ως μη επικίνδυνα απόβλητα. Ο όμιλος Μυτιληναίος ήταν ο πρώτος στην Ευρώπη που δοκίμασε τη χρήση φιλτρόπρεσσας στις εγκαταστάσεις του και από το 2009 κάνει απόθεση των καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους.

1.1.3 Χρήσεις Ερυθράς Ιλύος

Τα κατάλοιπα βωξίτη λόγω της σύστασής τους θεωρούνται πολυμεταλλικό υλικό (Εικόνα 7). Μέσα από μελέτες έχουν προταθεί διεργασίες για την αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη με ταυτόχρονη ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων που περιέχουν αλλά δεν υλοποιήθηκαν κυρίως για οικονομικούς λόγους.



Εικόνα 7. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη : αριστερά χημική, δεξιά ορυκτολογική (Klauber, Gräfe et al. 2011)

Μια κατηγοριοποίηση των χρήσεων των καταλοίπων βωξίτη είναι η εξής:

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 χυτοσιδήρου και σκωρίας
 - iii. Ανάκτηση δευτερευόντων κρίσιμων μετάλλων (σπάνιες γαίες, γάλλιο , βανάδιο, τιτάνιο κ.α) (Pontikes and Angelopoulos 2013) (Klauber, Gräfe et al. 2011) (Liu and Naidu 2014) (Kumar, Kumar et al. 2006, Wang, Ang et al. 2008, Borra, Blanpain et al. 2017)

Σε βιομηχανική κλίμακα οι χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη εκτιμώνται μεταξύ 2-4 εκατομμυρίων τόνων κυρίως στην κατασκευή τσιμέντου, τούβλων, δρόμων και αποκατάστασης των εδαφών, ποσότητα που αντιστοιχεί σε λιγότερο από το 2.5% της ετήσιας παραγωγής καταλοίπων βωξίτη.

1.1.4 Σπάνιες Γαίες

Οι Σπάνιες Γαίες είναι τα 17 χημικά όμοια στοιχεία, που αποτελούνται από την ομάδα των λανθανίδων (La-Lu) μαζί με το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y) (Habashi 2013). Διαχωρίζονται σε βαριές και ελαφριές. Οι ελαφριές ξεκινούν από το λανθάνιο (La) και φτάνουν μέχρι το ευρώπιο (Eu) και οι βαριές από το γαδολίνιο (Gd) μέχρι το λουτέτσιο (Lu) και περιλαμβάνουν και το ύτριο (Y). Σε καμία από αυτές τις δύο κατηγορίες δεν περιλαμβάνεται το σκάνδιο (Sc) (Trifonov 1963, Habashi 2013). Τα κύρια ορυκτά που απαντώνται οι Σπάνιες Γαίες είναι ο Βαστναϊζίτης και ο Μοναζίτης που εντοπίζονται κυρίως στην Κίνα, την Νορβηγία, τις ΗΠΑ, τη Βραζιλία, την Ινδία και την Αυστραλία. Η ζήτηση των Σπανίων Γαιών έχει αυξηθεί κατά πολύ τα τελευταία χρόνια διότι έχουν συμβάλει στην ανάπτυξη της 'πράσινης' τεχνολογίας (Bertrand, Cassard et al. 2016). Πιο συγκεκριμένα, οι Σπάνιες Γαίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή μόνιμων μαγνητών, σε λάμπες φωσφόρου, σε μπαταρίες NiMH, σε καταλύτες κλπ (Εικόνα 8) (Binnemans, Jones et al. 2013). Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν πάνω από 100 εκατομμύρια τόνοι οξειδίων Σπανίων Γαιών σε περισσότερες από 30 χώρες γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι Σπάνιες Γαίες υπάρχουν σε ικανοποιητικά αποθέματα, όμως είναι δύσκολο να βρεθούν τα ορυκτά τους σε οικονομικές συγκεντρώσεις (Chen 2011, Borra, Blanpain et al. 2016).

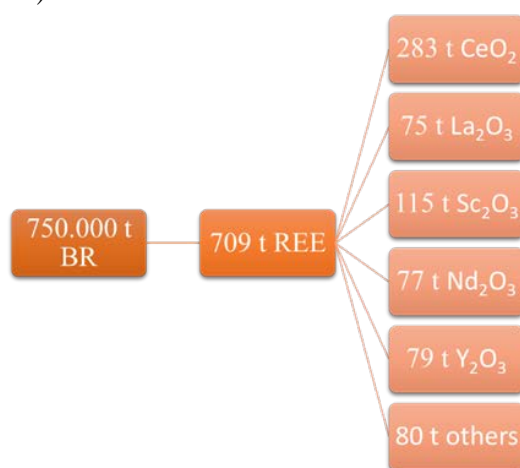


Εικόνα 8. Χρήσεις Σπανίων Γαιών

Για περισσότερες από δύο δεκαετίες το 95% της παγκόσμιας προσφοράς σε Σπάνιες Γαίες προέρχεται από την Κίνα. Το 2011 η Κίνα μείωσε τις εξαγωγές της στο 50% με αποτέλεσμα οι τιμές των Σπανίων Γαιών να εκτοξευθούν. Το γεγονός αυτό

οδήγησε σε αβεβαιότητα κυρίως όσον αφορούσε τα αποθέματα των Βαριών Σπανίων Γαιών. Η εκτόξευση των τιμών των Σπανίων Γαιών οδήγησε τις υπόλοιπες χώρες στην εύρεση εναλλακτικών πηγών και στην ανάπτυξη δικής τους τεχνολογίας και βιομηχανίας (Binnemans, Jones et al. 2015).

Σύμφωνα με στοιχεία από το Ευρωπαϊκό Δίκτυο Σπανίων Γαιών (Erecon) η Ευρωπαϊκή κατανάλωση Σπανίων Γαιών για το έτος 2010 ανερχόταν σε 8.050 τόνους, ενώ η παγκόσμια κατανάλωση τους ανέρχεται στους 130.000 τόνους, συνεπώς η Ευρώπη καταναλώνει το 6.15% των συνολικών Σπανίων Γαιών. Το Αλουμίνιο της Ελλάδας στους 750.000 τόνους καταλοίπων βωξίτη που παράγει ετησίως περιέχονται, με βάση μελέτες που έγιναν στο παρελθόν καθώς και από τις μετρήσεις του εργαστηρίου Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών ΕΜΠ, 709 τόνοι Σπανίων Γαιών οι οποίοι οδηγούνται για απόθεση και δεν αξιοποιούνται (Εικόνα 9).



Εικόνα 9. Ετήσια παραγωγή Σπανίων Γαιών από τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη με βάση δείγμα του 2016

1.1.4.1 Σκάνδιο

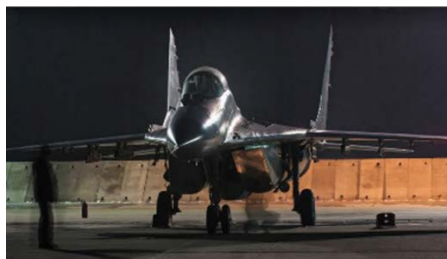
Το σκάνδιο αντιπροσωπεύει πάνω από το 95% της οικονομικής αξίας των Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη (Binnemans, Jones et al. 2015). Το σκάνδιο βρίσκεται στην 31^η θέση με αφθονία 22 ppm στο φλοιό της γης, τιμή λίγο μεγαλύτερη από των κοινών μετάλλων μόλυβδου και κασσιτέρου (Chassé, Griffin et al. 2016). Ωστόσο, η ποσότητα του σκανδίου είναι διάσπαρτη στη λιθόσφαιρα με αποτέλεσμα σπάνια να σχηματίζονται συγκεντρώσεις σκανδίου πάνω από 100ppm (Gamboji 2014, Borra, Blanpain et al. 2016). Ορυκτά του σκανδίου που έχουν βρεθεί σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ο Θορτβεϊτίτης (Thortveitite), ο Γαδολίνιτης (Gadolinite) και ο Ευξενίτης (Euxenite). Το σκάνδιο προέρχεται κυρίως ως παραπροϊόν από την επεξεργασία ουρανίου, κασσιτέρου και τιτανίου. Κύριοι παραγωγοί σκανδίου είναι η Κίνα όπου το σκάνδιο προέρχεται από το ορυχείο σιδήρου και Σπανίων Γαιών Bayan Obo, η Ρωσία από το ορυχείο απατίτη στη χερσόνησο Kola και η Ουκρανία από το ορυχείο ουρανίου Zhovti Vody. Μάλιστα στο ορυχείο U-Fe στο Zhovti Vody που βρίσκεται έξω από το Κίεβο, η εξόρυξη πραγματοποιούταν σε βάθος 1000 μέτρων για

την εξόρυξη πετρώματος περιεκτικότητας 105 mg Sc/Kg (Binnemans, Jones et al. 2015) (Wang, Pranolo et al. 2011).

Η συνολική παραγωγή οξειδίου του σκανδίου μέχρι το 2014 ανερχόταν σε 10-15 τόνους. Το σκάνδιο, μπορεί να προέλθει από δευτερογενείς πόρους όπως είναι τα κατάλοιπα βωξίτη τα οποία μπορούν να αυξήσουν τη διαθεσιμότητά του, ενώ παράλληλα οδηγούν σε μείωση της τιμής του. Πιο συγκεκριμένα, τα κατάλοιπα βωξίτη είναι πλούσια σε σκάνδιο καθώς βρίσκεται σε αξιοποιήσιμες συγκεντρώσεις ενώ θεωρείται ότι το 70% των συνολικών παγκόσμιων αποθεμάτων σκανδίου βρίσκεται στους βωξίτες (Petrakona, Panov et al. 2016). Ενδεικτικά στην Ελλάδα, το Αλουμίνιο της Ελλάδας παράγει περίπου 0,75 εκατομμύρια τόνους καταλοίπων βωξίτη οι οποίοι περιέχουν περίπου 100 τόνους σκανδίου.

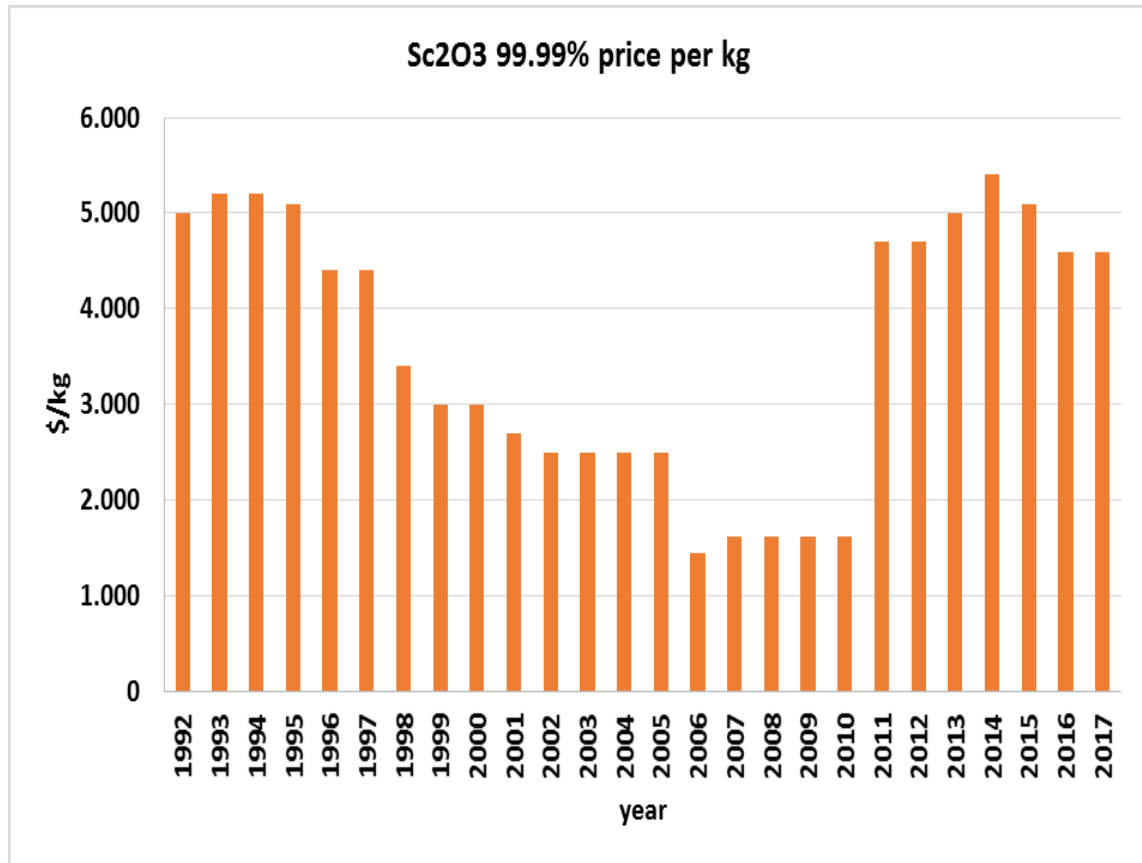
1.1.4.2 Χρήσεις-Τιμή Σκανδίου

Το οξύδιο του σκανδίου χρησιμοποιείται σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) ως σταθεροποιητικό μέσο στην ζirkονία αντί του υτρίου, μειώνοντας την θερμοκρασία λειτουργίας και αυξάνοντας τη διάρκεια ζωής και την ενεργειακή πυκνότητα της μονάδας (Εικόνα 10) (Willem P. C. Duyvesteyn 2014). Επίσης, χρησιμοποιείται ευρέως ως στοιχείο κραματοποίησης (<2% κατά βάρος) στα κράματα αλουμινίου αυξάνοντας την αντοχή του κράματος και συμβάλλοντας στην αύξηση της συγκολλησιμότητας καθώς η δομή του κράματος δεν μεταβάλλεται. Τα κράματα αλουμινίου-σκανδίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αεροναυπηγική για τον σκελετό των αεροσκαφών, στο σκελετό ποδηλάτων και σε αθλητικό εξοπλισμό. Το πλεονέκτημα του κράματος αυτού είναι ότι είναι αρκετά ελαφρύ. Ωστόσο, λόγω της συνεχώς μεταβαλλόμενης τιμής του σκανδίου και της περιορισμένης διαθεσιμότητας δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπορική κλίμακα. Τέλος, το σκάνδιο χρησιμοποιείται στους λαμπτήρες φυσικού φωτός και στα λέιζερ (Binnemans, Jones et al. 2013) (Bertrand, Cassard et al. 2016) (Willem P. C. Duyvesteyn 2014).



Εικόνα 10. Εγκατάσταση της εταιρείας Bloom Energy στην Αμερική που χρησιμοποιείται η τεχνολογία SOFC που αναπτύχθηκε στη NASA (πάνω εικόνα)- Χρήση κράματος στο πολεμικό αεροσκάφος MIG 29 (κάτω εικόνα)

Το 2009 οι τιμές του οξειδίου του σκανδίου με καθαρότητα 99% και 99.99% ανερχόταν στα 900 US\$/Kg και στα 1.400 US\$/Kg αντίστοιχα (Wang, Pranolo et al. 2011). Σήμερα, η τιμή του οξειδίου του σκανδίου καθαρότητας 99.99% ανέρχεται στα 5.000 US\$/Kg (Εικόνα 11) (Gamboji 2014).



Εικόνα 11. Τιμή οξειδίου του σκανδίου με 99.99% καθαρότητα από το 1992 μέχρι το 2017

2 Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη

2.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σπάνιες Γαίες

Τα κατάλοιπα βωξίτη είναι πλούσια σε οξείδια του σιδήρου, ενώ παράλληλα περιέχουν κι άλλα σημαντικά οξείδια όπως οξείδιο του τιτανίου, του πυριτίου και του αργιλίου. Παράλληλα, κυρίαρχα ορυκτά που περιέχονται στα κατάλοιπα βωξίτη είναι ο αιματίτης, το διάσπορο, ο κανκρινίτης, ο γιββσίτης, ο κατοίτης και ο ασβεστίτης. Πέραν από αυτά όμως, τα κατάλοιπα είναι εμπλουτισμένα σε κρίσιμα μέταλλα, όπως οι Σπάνιες Γαίες, σε ποσοστό γύρω στο 0,1% (Klauber, Gräfe et al. 2011). Με τη μέθοδο Bayer οι Σπάνιες Γαίες που περιέχονται στο βωξίτη καταλήγουν στα κατάλοιπα βωξίτη και εμπλουτίζονται σε αναλογία 1:2 (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1994). Η συνολική συγκέντρωση Σπανίων Γαιών στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη ανέρχεται περίπου στα 800-1000 ppm (Εικόνα 12), ενώ στα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται στην Τζαμάικα, η συγκέντρωση φτάνει μέχρι τα 2500 ppm (Borra, Blanpain et al. 2016).

Πρόσφατες μελέτες δείχνουν πως το σκάνδιο έχει στενή σχέση με τις φάσεις του σιδήρου τόσο στον ίδιο το βωξίτη όσο και στα κατάλοιπά του. Ποσότητα σκανδίου βρίσκεται εγκλωβισμένη στις ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου όπως ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Σε μικρότερη ποσότητα το σκάνδιο συναντάται και στις φάσεις του ζirkονίου. Μάλιστα, στον αιματίτη των καταλοίπων βωξίτη του Αλουμινίου της Ελλάδας βρέθηκαν μέχρι και 170 mg/kg σκανδίου (Vind, Malfliet et al. 2018). Γίνεται φανερό, λοιπόν, πως η επιλεκτική ανάκτηση του σκανδίου είναι αρκετά δύσκολο να ξεπεράσει το 50% έναντι του σιδήρου (Vind, Malfliet et al. 2018) (Borra, Pontikes et al. 2015).

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 12. Συγκέντρωση Σπανίων γαιών στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη (Borra, Blanpain et al. 2017)

2.2 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών- Σκανδίου με συμβατική εκχύλιση

Για την εξαγωγή των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιούνται είτε υδρομεταλλουργικές διεργασίες (Εικόνα 13) είτε συνδυασμός πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών (Wang, Pranolo et al. 2011).



Εικόνα 13. Διεργασία που ακολουθείται κατά την άμεση εκχύλιση με υδρομεταλλουργικά μέσα

Μελέτες εμπλουτισμού των καταλοίπων βωξίτη οδηγούν σε χαμηλή ανάκτηση συμπυκνωμάτων σκανδίου (<20%) καθώς τα λεπτομερή στοιχεία των καταλοίπων βωξίτη μειώνουν την απόδοση κατά τη διεργασία του μαγνητικού διαχωρισμού (Borra, Pontikes et al. 2015).

Η άμεση εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας:

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

Με την άμεση εκχύλιση μαζί με τις Σπάνιες Γαίες συνδιαλύονται και τα μέταλλα που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα κατάλοιπα βωξίτη με αποτέλεσμα να προκαλείται προβλήματα στα περαιτέρω βήματα της διεργασίας (Fulford, Lever et al. 1991). Επίσης, σημαντική τροχοπέδη αποτελεί και η παραγωγή μεγάλων όγκων απορριμμάτων. Ταυτόχρονα, η ανάκτηση μόνο των κρίσιμων μετάλλων δε λύνει το πρόβλημα της διάθεσης του μεγάλου όγκου καταλοίπων βωξίτη που εναποτίθεται, μιας και τα μέταλλα οικονομικής σημασίας βρίσκονται, μόνο, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Borra, Blanpain et al. 2016).

2.2.1 Επιλεκτική εκχύλιση

Στην επιλεκτική εκχύλιση των Σπανίων Γαιών, και κυρίως του σκανδίου, κρίσιμος παράγοντας είναι η ύπαρξη σιδήρου κι άλλων κύριων μετάλλων, που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα κατάλοιπα βωξίτη, η διάλυση των οποίων δημιουργεί προβλήματα στον περαιτέρω εξευγενισμό και στην παραγωγή των Σπανίων Γαιών. Κατά την επιλεκτική εκχύλιση των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη ως μέσο εκχύλισης χρησιμοποιούνται είτε αραιά ανόργανα οξέα όπως το νιτρικό, το υδροχλωρικό και το θειικό ή οργανικά οξέα όπως το κιτρικό οξύ. Σε πιο σπάνιες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η μέθοδος της βιοεκχύλισης ή η εκχύλιση με τη χρήση

ιοντικών υγρών (Borra, Pontikes et al. 2015, Borra, Blanpain et al. 2016), (Davris, Balomenos et al. 2016).

Στην περίπτωση απευθείας εκχύλισης με χρήση οξέων η επιλογή του οξέος εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση και την χημική σύνθεση των καταλοίπων βωξίτη που θα οδηγηθούν για εκχύλιση (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1996). Αρχικά, ο Fulford μελέτησε τα κατάλοιπα βωξίτη από την Τζαμάικα χρησιμοποιώντας ως μέσο εκχύλισης θειώδες οξύ (H_2SO_3) ή αέριο SO_2 το οποίο διαλύεται στον πολφό. Με τη χρήση του H_2SO_3 παρατηρήθηκε ότι είναι ικανή η επιλεκτική εκχύλιση των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη, και κυρίως του υτρίου, με μικρή διάλυση βασικών μετάλλων όπως ο σίδηρος. Η εκχύλιση επιτεύχθηκε σε όξινο pH και σε μέτριες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, η έρευνα του δεν αποδίδει στοιχεία για την ανάκτηση του σκανδίου από τα τζαμαϊκανά κατάλοιπα βωξίτη (Fulford, Lever et al. 1991).

Η Ochsenkühn-Petropulu πραγματοποίησε διερεύνηση ανάμεσα στο νιτρικό, στο υδροχλωρικό και στο θειικό οξύ σχετικά με την αποτελεσματικότητα τους στην ανάκτηση Σπανίων Γαιών και συμπέρανε ότι μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στην ανάκτηση κυρίως του υτρίου και του σκανδίου παρουσιάζει το νιτρικό οξύ καθώς η επιλεκτικότητα ήταν ικανοποιητική έναντι της διάλυσης του σιδήρου στο διάλυμα. Η ανάκτηση του σκανδίου αγγίζει το 80% και του υτρίου το 90%, ωστόσο η εκχύλιση με τη χρήση νιτρικού οξέος είναι λιγότερο αποδοτική για τις ελαφριές λανθανίδες η ανάκτηση των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 30% και 50% (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1996). Το αραιό νιτρικό οξύ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα στο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν πολλαπλές εκχυλίσεις με τη χρήση νιτρικού οξέος σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε pH πολύ κοντά στο μηδέν. Ως αποτέλεσμα βρέθηκε η ανάκτηση σκανδίου να κυμαίνεται μεταξύ 50-70%. Μέσα από τρία στάδια εκχύλισης σε χαμηλή αναλογία υγρού/στερεού η ανάκτηση σκανδίου βρέθηκε να αγγίζει το 70% με λήψη 3,5% σιδήρου στο διάλυμα (Ochsenkühn-Petropoulou, Hatzilyberis et al. 2002). Ωστόσο, χρειάζονται τεράστιες ποσότητες νερού για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από το κατάλοιπο, γεγονός που καθιστά τη χρήση του νιτρικού οξέος αντικοινωνική και περιβαλλοντικά ασύμφορη. (Borra, Blanpain et al. 2016). Στη συνέχεια, ο Borra, πραγματοποίησε διερεύνηση μεταξύ των τριών ανόργανων οξέων (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, αρχικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και έπειτα σε υψηλότερες. Μετά από επαναλαμβανόμενα πειράματα σε διαφορετικές συνθήκες συγκέντρωσης οξέος, χρόνου παραμονής και αναλογίας υγρού/στερεού κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών ήταν υψηλότερη με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος ως εκχυλιστικό μέσο έναντι των άλλων δύο οξέων. Οι Σπάνιες Γαίες ανακτήθηκαν σε ποσοστό 70-80% από τα κατάλοιπα βωξίτη, ενώ παράλληλα, η διάλυση του σιδήρου άγγιξε το 60% μειώνοντας την επιλεκτικότητα τους (Borra, Blanpain et al. 2016). Η Wang εργάστηκε αντίστοιχα με τα ίδια ανόργανα οξέα στα αυστραλιανά κατάλοιπα βωξίτη ελέγχοντας τη ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και κυρίως του σκανδίου. Μετά το τέλος της έρευνάς της

συμπέρανε πως το θειικό οξύ είναι το καταλληλότερο εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση του σκανδίου η οποία αγγίζει το 47% με 7% διάλυση σιδήρου στο διάλυμα (Wang, Pranolo et al. 2011).

Πέραν όμως από τη χρήση των ανόργανων οξέων για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οργανικά οξέα όπως το κιτρικό ($C_6H_8O_7$) και το οξικό (CH_3COOH) (Borra, Mermans et al. 2016). Στην περίπτωση αυτή, η ανάκτηση των Σπάνιων Γαιών βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας μπορεί να βελτιωθεί με την πραγματοποίηση της εκχύλισης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Borra, Blanpain et al. 2016). Ένας έξυπνος τρόπος έμμεσης χρήσης των οργανικών οξέων είναι η βιοεκχύλιση, δηλαδή η εκχύλιση κατά την οποία τα μέταλλα ενδιαφέροντος εξάγονται από τα κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση μικροοργανισμών (Qu and Lian 2013). Συνήθως, δύο είδη μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται, τα βακτήρια και οι μύκητες. Ωστόσο, τα βακτήρια δεν είναι κατάλληλα για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη καθώς λόγω του υψηλού pH των καταλοίπων αδυνατούν να επιβιώσουν. Από την άλλη, οι μύκητες διαθέτουν αντοχή στο υψηλής αλκαλικότητας pH των καταλοίπων και εκκρίνουν οργανικά οξέα, αμινοξέα και βιταμίνες υπό την παρουσία ενός οργανικού μέσου με σκοπό το σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα των καταλοίπων βωξίτη. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της βιοεκχύλισης οι Σπάνιες Γαίες και τα ραδιενεργά στοιχεία εκχυλίστηκαν από τα κατάλοιπα βωξίτη με τον μύκητα RM-10 παρουσία σακχαρόζης. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι δύο στάδια εκχύλισης έδιναν καλύτερες ανακτήσεις σπάνιων γαιών από ότι ένα στάδιο (Qu and Lian 2013). Σε άλλη έρευνα χρησιμοποιήθηκε ο μύκητας *Aspergillus niger* για την βιοεκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Τα αποτελέσματα στον πρώτο αντιδραστήρα έδειξαν ότι η ανάκτηση σκανδίου αγγίζει το 44% σε αντίστοιχη πυκνότητα πολφού 2% , ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας η ανάκτησή του αγγίζει μόλις το 30% σε πυκνότητα πολφού 10% (Qu, Li et al. 2015).

Μία ακόμη μέθοδος ανάκτησης των Σπάνιων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη είναι η ανάκτηση με τη χρήση ιοντικών υγρών. Στο πιλοτικό πρόγραμμα της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ η ανάκτηση του σκανδίου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του ιοντικού υγρού HbetTF2N. Η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου βρέθηκε 45% ενώ αυτή των υπόλοιπων Σπάνιων Γαιών μεταξύ 70-80% επιλεκτικά έναντι του σιδήρου, του τιτανίου και του πυριτίου στους 150°C για 4 ώρες εντός αυτοκλείστου (Davris, Balomenos et al. 2016).

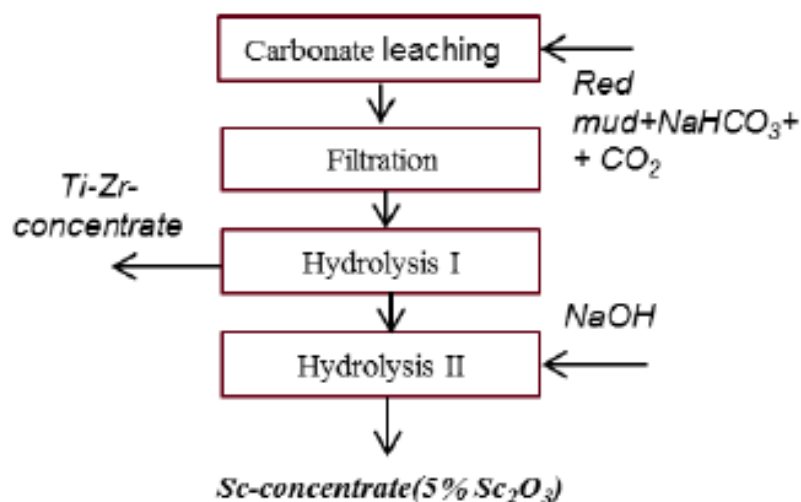
Η Ρώσικη εταιρεία παραγωγής Αλουμινίου Rusal έχει αναπτύξει διεργασία εξαγωγής σκανδίου με βάση την εκχύλιση με όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$) από τα κατάλοιπα βωξίτη (Εικόνα 14). Η μέθοδος της ανθρακοποίησης συμβάλλει στην αύξηση της αποτελεσματικότητας κατά την επεξεργασία της ερυθράς ύλης τόσο με την άμεση ανάκτηση σκανδίου, όσο και με την μείωση των αποβλήτων που θα προέρχονταν από τη χρήση των οξέων. Τα εργοστάσια παραγωγής αλουμινίου της

Rusal που βρίσκονται στη Ρωσία παράγουν 2 εκ τόννους ερυθράς ιλύος ετησίως με περιεκτικότητα σε σκάνδιο που κυμαίνεται μεταξύ 40-240ppm (Petrakova, Panov et al. 2016).



Εικόνα 14. Πιλοτική μονάδα στο εργοστάσιο αλουμινίου Kamensk Uralsky στη Ρωσία

Στα κατάλοιπα βωξίτη που επεξεργάζεται η Rusal το σκάνδιο βρίσκεται εγκλωβισμένο στις φάσεις του διάσπορου και όχι του αιματίτη όπως συμβαίνει στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη. Η εκχύλιση των καταλοίπων λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Με τη χρήση του όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) βρέθηκε ότι αυξάνεται η διαλυτότητα σε σκάνδιο, ενώ όταν το NaHCO_3 διασπάται σε ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) η ανάκτηση του σκανδίου μειώνεται. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο χρειάζεται η διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) (Εικόνα 15). Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η μείωση των περιβαλλοντικών ρύπων, ενώ παράλληλα μειώνεται το pH των καταλοίπων γύρω στο 8 για την αποτελεσματικότερη απόθεση τους. Δύο βασικά μειονεκτήματα της διεργασίας είναι η μικρή ανάκτηση του σκανδίου (<30%) και η ανικανότητα εκχύλισης των υπόλοιπων Σπάνιων Γαιών (Petrakova, Panov et al. 2015).

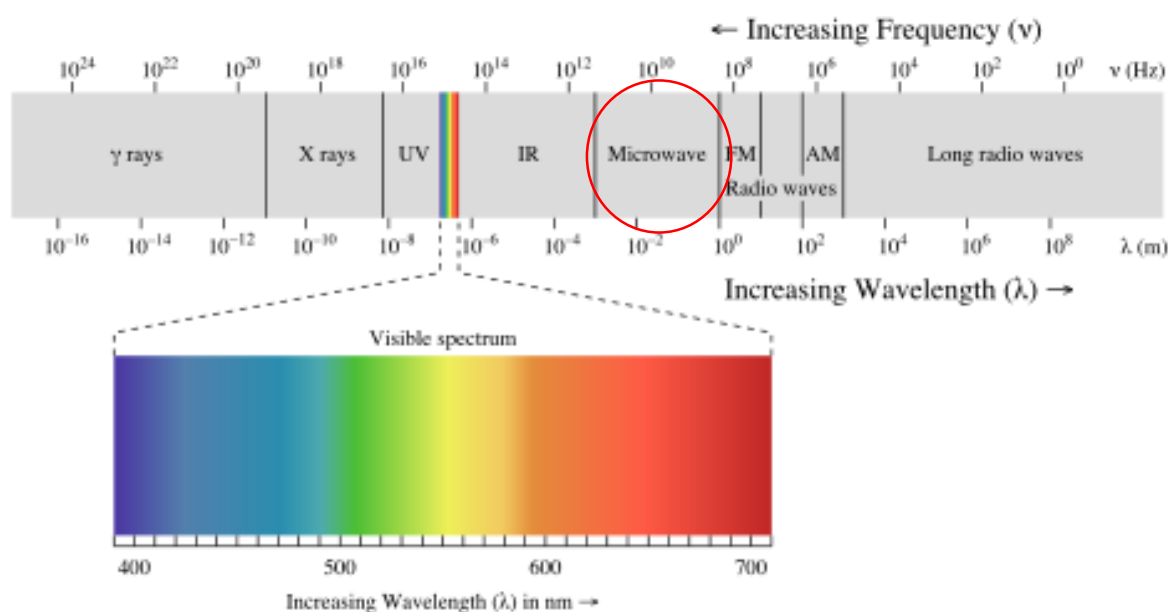


Εικόνα 15. Η διεργασία που ακολουθεί η Rusal για την παραγωγή σκανδίου

Γίνεται φανερό, λοιπόν, ότι η εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη για την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών αποτελεί ένα κρίσιμο ζήτημα που έχει απασχολήσει κατά καιρούς τους ερευνητές. Σε αυτό οφείλεται τόσο η ανάγκη αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη, ώστε να μειωθεί ο όγκος που απορρίπτεται ως απόρριμμα, όσο και η ανάγκη ανάκτησης των Σπανίων Γαιών, καθώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη της πράσινης τεχνολογίας, μέσω πολλών εφαρμογών. Κρίνεται, λοιπόν, ζήτημα επιτακτικής ανάγκης η εύρεση νέων, καινοτόμων μεθόδων επεξεργασίας των καταλοίπων βωξίτη για την ανάκτηση και αξιοποίηση των Σπανίων Γαιών. Μία τέτοια μέθοδο αποτελεί και η εκχύλιση με τη χρήση κυμάτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

2.3 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών και Σκανδίου με μικροκύματα

Η εκχύλιση με μικροκύματα είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως τις δύο τελευταίες δεκαετίες και βασίζεται στην εκχύλιση με τη χρήση κυμάτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. (Madakkaruppan, Pius et al. 2016). Τα μικροκύματα είναι ένα είδος ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας η οποία μεταφέρεται με κύματα υψηλής συχνότητας. Η συχνότητα f κυμαίνεται μεταξύ 300 MHz και 300GHz, ενώ το μήκος κύματος λ κυμαίνεται από 1mm μέχρι 1m. Για σκοπούς θέρμανσης ιδανικές τιμές αποτελούν τα 915 MHz που αντιστοιχούν σε μήκος κύματος $\lambda=33,5\text{cm}$ και τα 2,45 GHz που αντιστοιχούν σε μήκος κύματος $\lambda=12,2\text{cm}$ (Εικόνα 16). Η επιλογή των συχνοτήτων δεν είναι τυχαία, καθώς σε αυτές μειώνεται η παρέμβαση στις διάφορες υπηρεσίες επικοινωνίας. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν ionίζει την ύλη με αποτέλεσμα η δομή της ύλης να μην αποσυντίθεται (Bayca 2013).



Εικόνα 16. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα-που βρίσκεται η ακτινοβολία των μικροκυμάτων

Όπως φαίνεται από το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα (Εικόνα 16) τα μικροκύματα διαθέτουν χαμηλή ενέργεια και μεγαλύτερο μήκος κύματος από την υπεριώδη, ορατή και υπέρυθη ακτινοβολία (Bayca 2013). Η θέρμανση με μικροκύματα βασίζεται

κυρίως στην ικανότητα του ηλεκτρικού πεδίου να πολώνει το φορτίο του υλικού όπου η πόλωση δεν μπορεί να ακολουθήσει την ταχεία αλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τύποι διηλεκτρικής πόλωσης του υλικού :

1. Ηλεκτρονική πόλωση (electron polarization) → Βασίζεται στην αλλαγή της θέσης των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα.
2. Ατομική πόλωση (atomic polarization) → Παρατηρούνται μετατοπίσεις της θέσης του πυρήνα λόγω μη ομοιόμορφης κατανομής φορτίου.
3. Πόλωση προσανατολισμού (orientation polarization) → Προκύπτει από τον αποπροσανατολισμό μόνιμων διπόλων λόγω της επίδρασης του ηλεκτρικού πεδίου.
4. Πόλωση διεπιφάνειας (spatial charge polarization) → Προκύπτει από την τμηματική πόλωση ελεύθερων ηλεκτρονίων στην επιφάνεια κόκκων.

Ο σημαντικότερος μηχανισμός πόλωσης είναι της πόλωσης προσανατολισμού καθώς για την ηλεκτρονική και την ατομική πόλωση η ενέργεια που απαιτείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που μπορεί να παραχθεί με τα μικροκύματα (Al-Harashsheh and Kingman 2004). Κατά την εκχύλιση με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει παρατηρηθεί ότι οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα. Αυτό οφείλεται στους εξής παράγοντες :

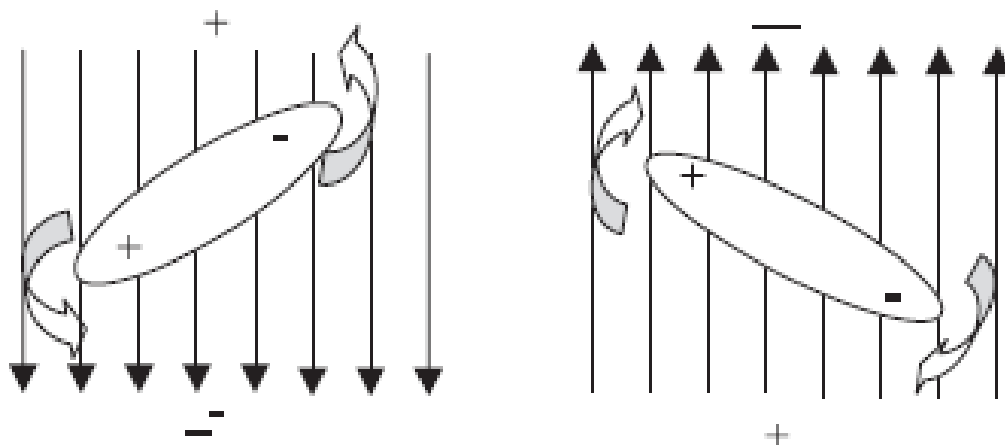
- Στην ύπαρξη ενός μη θερμικού αποτελέσματος το οποίο μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.
- Στο φαινόμενο της υπερθέρμανσης που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία της διηλεκτρικής θέρμανσης. (η θερμοκρασία είναι μη αντιπροσωπευτική των συνθηκών της αντίδρασης)
- Στη μεγάλη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ υγρών και στερεών. (μεταφορά μάζας από τη διεπιφάνεια της αντίδρασης λόγω υψηλών θερμοκρασιών)
- Στην αύξηση της επιφάνειας λόγω της ύπαρξης ρωγμών που ξεκινούν από τα στερεά σωματίδια. (ύπαρξη πάνω από μίας φάσεων με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης) (Al-Harashsheh and Kingman 2004)

Ένα βασικό μειονέκτημα της χρήσης των μικροκυμάτων είναι η έλλειψη αξιόπιστης μέτρησης της θερμοκρασίας λόγω προβλημάτων που δημιουργούνται από την ύπαρξη του ηλεκτρικού πεδίου (Al-Harashsheh and Kingman 2004). Επιπλέον, η δράση των μικροκυμάτων μειώνεται από την ύπαρξη του νερού καθώς το νερό έχει την ικανότητα απορρόφησης της ενέργειας που προέρχεται από τα μικροκύματα (Zhai, Qiang et al. 2010).

Οι βασικοί παράγοντες που ελέγχονται κατά την εκχύλιση με μικροκύματα είναι οι ακόλουθοι τρεις :

1. Η ισχύς των μικροκυμάτων η οποία επηρεάζει και τον ρυθμό θέρμανσης
2. Ο χρόνος διάρκειας της διαδικασίας
3. Η αναλογία υγρού/στερεού (Zhai, Qiang et al. 2010)

Με την εκχύλιση με μικροκύματα η θερμοκρασία αυξάνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, λόγω της συνεχούς αλλαγής της κατεύθυνσης του μαγνητικού πεδίου η οποία, παράλληλα, οδηγεί τα μόρια και τα ιόντα να αλλάζουν συνεχώς κατεύθυνση με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τριβή και η θερμοκρασία. Με αυτόν τον τρόπο τα μικροκύματα αποτελούν μία γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδο θέρμανσης. Επιπρόσθετα, ανάλογα με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών καθένα απορροφά διαφορετικά ποσά θερμότητας γεγονός που ευνοεί την επιλεκτική θέρμανση (Wen, Zhao et al. 2017). Τα υλικά που σχετίζονται με την ενέργεια των μικροκυμάτων ονομάζονται διηλεκτρικά και περιέχουν δίπολα (Εικόνα 17). Η διηλεκτρική σταθερά μετρά την ικανότητα ενός υλικού στην αποθήκευση ενέργειας και ο συντελεστής διηλεκτρικής απώλειας είναι η ικανότητα του υλικού να μετατρέπει την αποθηκευμένη ενέργεια σε θερμότητα. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού συσχετίζονται με τη θερμοκρασία, την περιεκτικότητα σε υγρασία, την πυκνότητα και τη γεωμετρία του υλικού (Bayca 2013). Με βάση το βαθμό θέρμανσης από τα μικροκύματα τα μέταλλα ταξινομούνται σε υπερκινητικά (hyperactive), ενεργά (active), δύσκολα να θερμανθούν (difficult to heat) και ανενεργά/αδρανή (inactive).



Εικόνα 17. Εξισορρόπηση- ευθυγράμμιση δίπολου σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο

Από εργαστηριακές έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε ορυκτά και σε ανόργανες ενώσεις συμπεραίνεται πως τα περισσότερα πυριτικά, θειικά, ανθρακικά και ορισμένα οξειδία δεν επηρεάζονται από την ενέργεια των μικροκυμάτων, ενώ τα περισσότερα σουλφίδια, οι αρσενίδες, οι σουλφαρσενίδες και κάποια οξειδία θερμαίνονται εξαιρετικά όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία μικροκυμάτων (Madakkaruppan, Pius et al. 2016). Επίσης η ενέργεια των μικροκυμάτων μπορεί να συμβάλλει στην σύνθλιψη, ξήρανση και προεπεξεργασία μεταλλευμάτων, στην αποθείωση του άνθρακα, στην εκχύλιση και στη φρύξη. Πιο συγκεκριμένα, η εκχύλιση με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στα ορυκτά του χαλκοπυρίτη, στο χρυσό, στην αποθείωση του άνθρακα και στην εκχύλιση νικελίου, κοβαλτίου, μαγγανίου, ψευδαργύρου και μολύβδου κ.α (Al-Harashseh and Kingman 2004).

Πίνακας 2. Πειράματα που έχουν διεξαχθεί με τη βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας σε διάφορα υλικά

Κατηγορία	Λεπτομέρειες/ Προέλευση	Ανάκτηση	Βιβλιογραφική Αναφορά
Σουλφίδιο/Ορυκτό	Χαλκοπυρίτης	91% Cu	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Σουλφίδιο/Ορυκτό	Χαλκοπυρίτης	60% Cu	(Wen, Zhao et al. 2017)
Μέταλλο	Χρυσός	98% Au	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Μέταλλο/Λατερίτης	Νικέλιο	70% Ni	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Μέταλλο/Λατερίτης	Κοβάλτιο	85% Co	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Μέταλλο/Ορυκτό	Ψευδάργυρος	99% Zn	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Αμέταλλο/Αποθείωση	Άνθρακας	97% πυριτικού/ οργανικού θείου απομακρύνεται	(Al-Harashsheh and Kingman 2004)
Oxide mineral/ Low grade ore from uranium	Ουρανίτης	77% U	(Madakkaruppan, Pius et al. 2016)
Μείγμα οξειδωμένων ορυκτών	Χαλκός-Κοβάλτιο	85-95% Co	(Mulaba-Bafubiandi, Ndalamo et al. 2007)
Calcium Borate mineral/ Evaporite deposits	Κολεμανίτης	99.9%	(Bayca 2013)
Σκωρία	Χαλκός	95% Cu	(Turan, Sari et al. 2017)

2.3.1 Πλεονεκτήματα εκχύλισης με τη χρήση μικροκυμάτων

Λόγω των θετικών επιδράσεων τους τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται ευρέως, πλέον, για την εκχύλιση υλικών καθώς βελτιώνουν την απόδοση της εκχύλισης, μειώνουν το χρόνο παραμονής και αυξάνουν την ανάκτηση μετάλλων, ενώ παράλληλα δίνουν τη δυνατότητα επεξεργασίας φτωχών μεταλλευμάτων.

Με την χρήση των μικροκυμάτων οι ερευνητές στοχεύουν:

- Στη βελτίωση της απόδοσης του μετάλλου που εξάγεται
- Στη μείωση του χρόνου της διαδικασίας
- Στην άμεση/επιλεκτική και ομοιογενή θέρμανση
- Στον καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας
- Στον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό υγρού/στερεού

Πέραν, όμως από αυτά, η εκχύλιση με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας διαθέτει κι άλλα πλεονεκτήματα όπως είναι η μείωση του ενεργειακού κόστους συγκριτικά με την συμβατική εκχύλιση, καθώς επίσης και η ευκολία εξαγωγής νέων μορφών μετάλλων σε ελεγχόμενο περιβάλλον (Al-Harahsheh and Kingman 2004). Ακόμα, με τη θέρμανση με τη βοήθεια μικροκυμάτων η διαδικασία πραγματοποιείται με μεγαλύτερα επίπεδα ασφάλειας και αυτοματοποίησης και η εκκίνηση και η διακοπή της διαδικασίας μπορεί να επιτευχθεί άμεσα (Kilicarslan, Onol et al. 2015). Επιπροσθέτως, σύμφωνα με τους Baghurst και Mingos το σημείο βρασμού πολλών διαλυμάτων στο σύστημα θέρμανσης των μικροκυμάτων είναι αρκετά υψηλότερο από το σημείο βρασμού των συστημάτων που θερμαίνονται με τη συμβατική μέθοδο. Το υψηλότερο σημείο βρασμού κατά τη θέρμανση με μικροκύματα μπορεί να βελτιώσει αποτελεσματικά τη θερμοκρασία και κατ' επέκταση να επιταχύνει το ρυθμό αντίδρασης της εκχύλισης. Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι η ενέργεια που εισέρχεται από το περιβάλλον στο σύστημα μπορεί να βελτιώσει την επιφανειακή ενέργεια του υλικού (Wen, Zhao et al. 2017).

3 Πειραματικό Μέρος

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη το οποίο συλλέχθηκε από την φίλτροπρεσσα του εργοστασίου Αλουμίνιο της Ελλάδας τον Δεκέμβρη του 2016. Το αρχικό δείγμα υπέστη ξήρανση, θραύση και κοσκίνιση σε μέγεθος κόσκινου μικρότερο από 200μm. Τέλος, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία με σκοπό τη δημιουργία αντιπροσωπευτικού δείγματος για χημική και ορυκτολογική ανάλυση (*Εικόνα 18*).



Εικόνα 18. Αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη

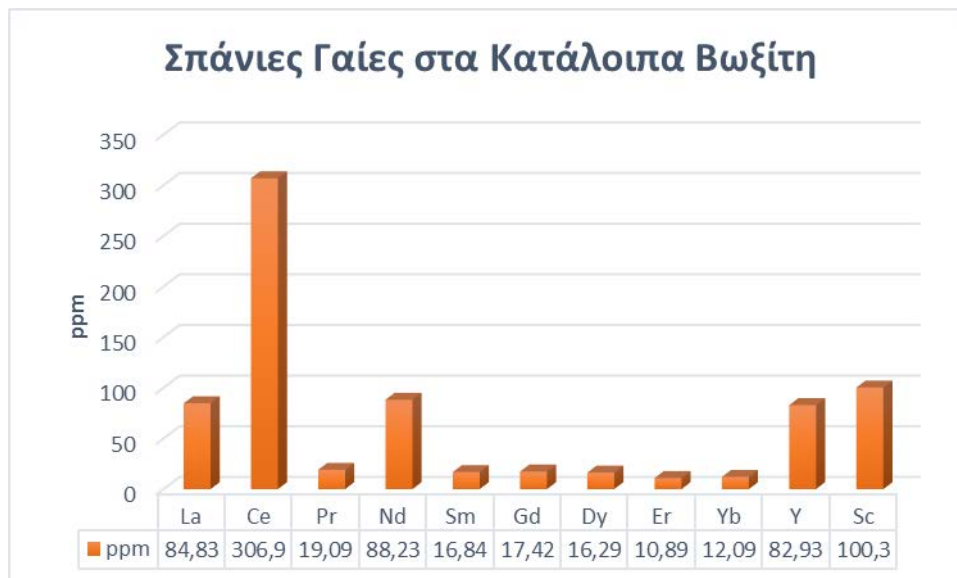
3.1 Χαρακτηρισμός υλικού

3.1.1 Χημική ανάλυση(ποσοτική ανάλυση)

Η χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος κατάλοιπων βωξίτη πραγματοποιήθηκε συνδυαστικά με τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF) και την μέθοδο σύντηξης (fusion) χρησιμοποιώντας $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και διάλυση με 10% HNO_3 . Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα κύρια μέταλλα, αλλά και για τις Σπάνιες Γαίες φαίνονται στον Πίνακα 3 και στην *Εικόνα 19* αντίστοιχα.

Πίνακας 3. Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος καταλοίπων βωξίτη

Oxides	Concentration	
Na₂O	2,32	%
Al₂O₃	13,65	%
CaO	10,47	%
TiO₂	6,27	%
SiO₂	7,57	%
Fe₂O₃	44,20	%
REEs	0,095	%
LOI	10	%
Total	94,57	%
others	5,43	%



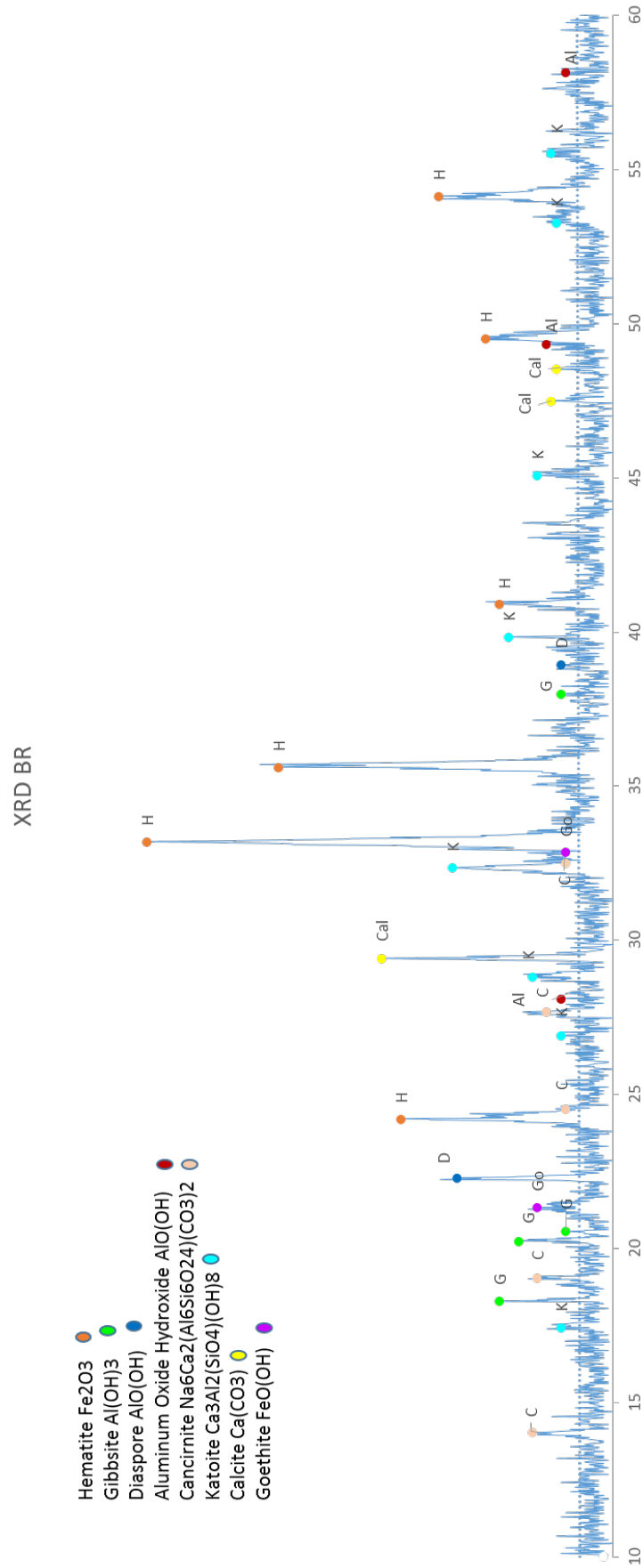
Εικόνα 19. Συγκέντρωση Σπάνιων Γαιών στο αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη

Από την *Εικόνα 19* γίνεται αντιληπτό ότι στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη οι Σπάνιες Γαίες που βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα και αξίζει να μελετηθούν είναι το λανθάνιο, το δημήτριο, το νεοδύμιο, το ύτριο και το σκάνδιο.

3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση)

Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων του υλικού, έγινε με περίθλαση ακτινών X (XRD). Οι κύριες φάσεις που ταυτοποιήθηκαν είναι οι εξής (*Εικόνα 20*):

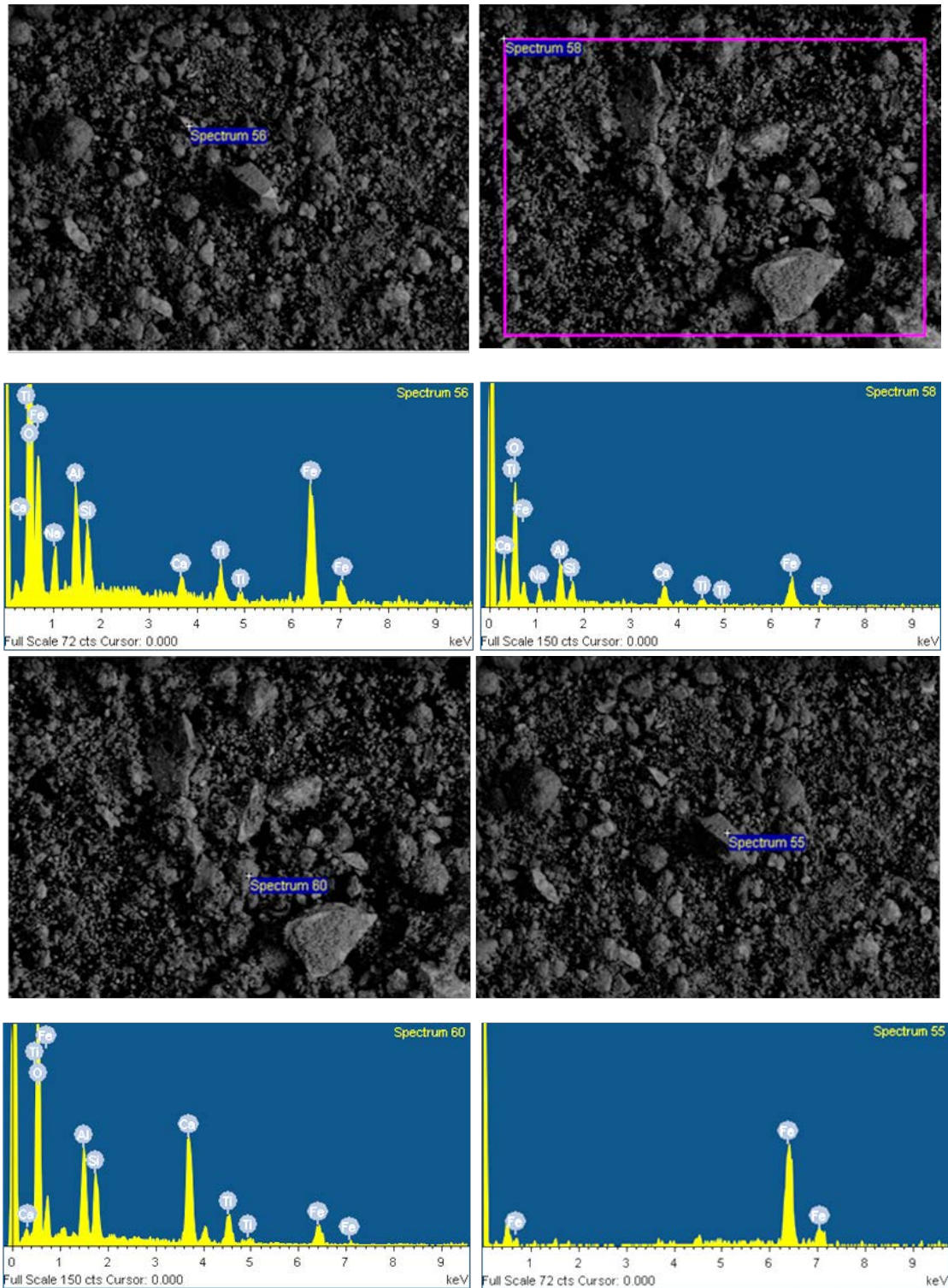
- Αιματίτης Fe_2O_3
- Γιββσίτης $Al(OH)_3$
- Διάσπορο $AlO(OH)$
- Βαιμίτης $AlO(OH)$
- Κανκρινίτης $Na_6Ca_2(Al_6Si_6O_{24})(CO_3)_2$
- Κατοίτης $Ca_3Al_2(SiO_4)(OH)_8$
- Ασβεστίτης $Ca(CO_3)$
- Γκαιτίτης $FeO(OH)$



Εικόνα 20. Ορυκτολογικές φάσεις στο δείγμα καταλοίπων βωξίτη

3.1.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

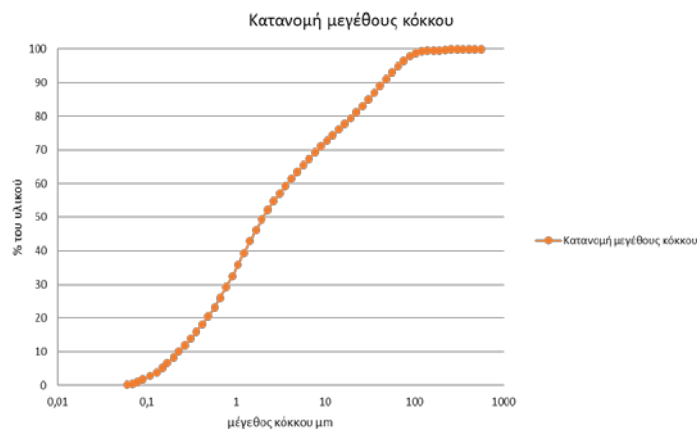
Συμπληρωματικά με τις μεθόδους ανάλυσης για τον χαρακτηρισμό του υλικού, έγινε και η ανάλυση της μικροδομής του με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Εικόνα 21). Στις εικόνες που ακολουθούν οι πιο φωτεινές ενδείξεις αντιστοιχούν στα πιο βαριά μέταλλα.



Εικόνα 21. Αποτελέσματα αρχικού δείγματος καταλοίπων βωξίτη από τη διερεύνηση στο SEM

3.1.4 Κοκκομετρία υλικού

Ο προσδιορισμός μεγέθους των κόκκων του υλικού πραγματοποιήθηκε με αναλυτή λέιζερ και χρήση υπερήχων. Στη *Εικόνα 22* παρουσιάζεται το % διερχόμενο υλικό σε συνάρτηση με το μέγεθος των κόκκων. Από τη μέτρηση της κοκκομετρίας του υλικού προκύπτει ότι το 90% των τεμαχιδίων έχουν διάμετρο <44,85 μm , το 50% <2,11 μm και το 10% <0,06 μm .



Εικόνα 22. Κατανομή κόκκων του δείγματος Ερυθράς Ιλύος με τη χρήση Ultra Sonic

3.2 Οργανολογία

3.2.1 Οργανολογία συμβατικής εκχύλισης

Τα πειράματα συμβατικής εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινο σφαιρικό αντιδραστήρα 200ml, ο οποίος τοποθετείται πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται μέσω υάλινου θερμοστοιχείου το οποίο εμβαπτίζεται μέσα στον πολφό. Παράλληλα, τοποθετείται ψύκτρα και μονωτικό υλικό γύρω από τον αντιδραστήρα έτσι ώστε σε υψηλές θερμοκρασίες να αποφευχθούν απώλειες υγρών λόγω εξάτμισης και απώλειες θερμοκρασίας (*Εικόνα 23*).



Εικόνα 23. Διάταξη συμβατικών πειραμάτων εκχύλισης

3.2.2 Οργανολογία εκχύλισης με μικροκύματα

Ο φούρνος εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε είναι ο MicroSYNTH της Milestone. Τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται είναι η σφαιρική φιάλη η οποία τοποθετείται πάνω σε κατάλληλη βάση, το θερμοστοιχείο, η ψύκτρα, ο σωλήνας απομάκρυνσης των αερίων και η κονσόλα (Εικόνα 24) στην οποία αποθηκεύεται το επιθυμητό πρόγραμμα για την εκάστοτε εκχύλιση.



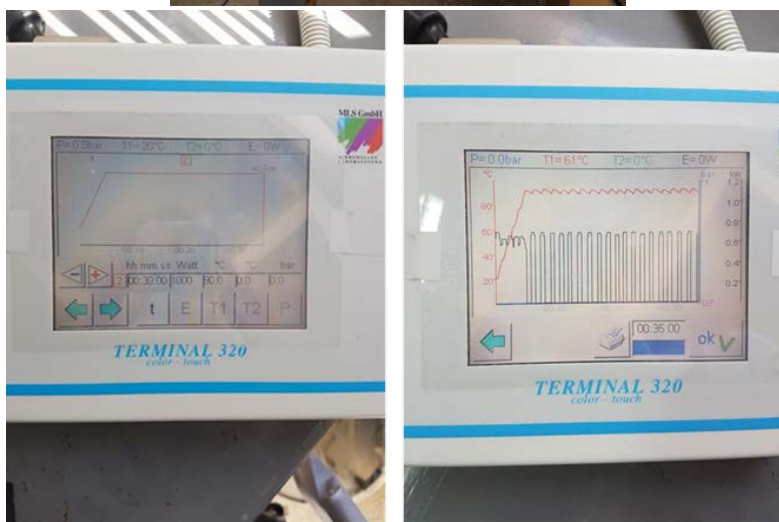
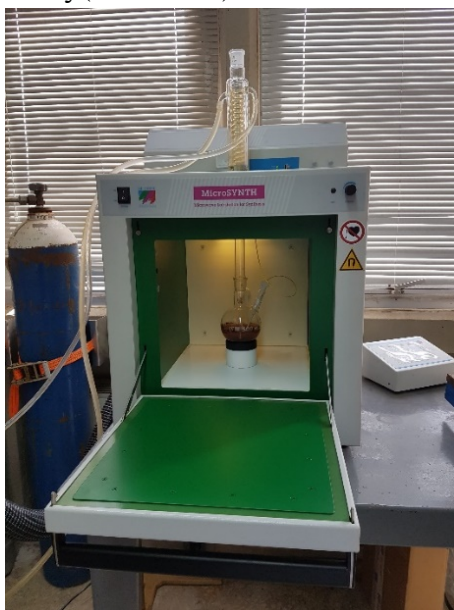
Εικόνα 24. Οργανολογία φούρνου μικροκυμάτων

Στην κονσόλα μπορούν να ρυθμιστούν συνθήκες όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, η ισχύς και η πίεση που επιθυμούμε να επικρατούν κατά τη διαδικασία της εκχύλισης (Εικόνα 25).



Εικόνα 25. Ρύθμιση συνθηκών εκχύλισης μέσω της κονσόλας του microwave

Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη του φούρνου ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας αποτελείται από έναν σφαιρικό αντιδραστήρα 500ml, από θερμοστοιχείο το οποίο συμβάλει στη ρύθμιση της θερμοκρασίας, από ψύκτρα ώστε να αποφευχθούν οι όποιες απώλειες υγρών και από τον απαγωγό ώστε να απομακρύνονται τα παραγόμενα αέρια. Η ρύθμιση των παραμέτρων που επικρατούν κατά την εκχύλιση γίνονται εξωτερικά από την κονσόλα στην οποία παρουσιάζονται ενδείξεις θερμοκρασίας και ενέργειας κατά τη διαδικασία της εκχύλισης. Επίσης, η διάταξη διαθέτει κουμπί on/off για την άμεση διακοπή της διεργασίας (Εικόνα 26).



Εικόνα 26. Διάταξη φούρνου εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας/κονσόλα ρύθμισης παραμέτρων

3.3 Πειραματική διαδικασία

3.3.1 Πειραματική διαδικασία συμβατικής εκχύλισης

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με την παρασκευή των διαλυμάτων θεικού και υδροχλωρικού οξέος σε κατάλληλες συγκεντρώσεις. Το διάλυμα θεικού και υδροχλωρικού οξέος αντίστοιχα τοποθετούνται στον αντιδραστήρα. Το θερμοστοιχείο

εμβαπτίζεται στο διάλυμα, ενώ το στόμιο του αντιδραστήρα σφραγίζεται με parafilm για την αποφυγή ατμών. Ρυθμίζεται κατάλληλα η ανάδευση και η θερμοκρασία της διάταξης. Όταν το διάλυμα φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία τοποθετείται στον αντιδραστήρα ποσότητα καταλοίπων βωξίτη και εν συνεχεία ξεκινά η χρονομέτρηση. Η δειγματοληψία πολφού γίνεται στα 5,10,15,30 και 60 λεπτά με σιφόνιο μικρού όγκου, ενώ δεν λαμβάνεται παραπάνω από το 10% του αρχικού όγκου εκχύλισης. Η διήθηση πολφού πραγματοποιείται με φίλτρο υαλονημάτων μεγέθους πόρων 1μm για τον διαχωρισμό υγρών-στερεών. Από το διάλυμα διήθησης λαμβάνονται 5 ml τα οποία ογκομετρούνται σε ογκομετρική φιάλη των 50ml (αραίωση 1:10) και εν συνεχεία πραγματοποιείται δεύτερη διήθηση με φίλτρα μεμβράνης μεγέθους πόρων 0,45μm (Εικόνα 27) προκειμένου να μετρηθούν τα βασικά μέταλλα και οι Σπάνιες Γαίες στο ICP-OES. Τέλος, το στερεό κατάλοιπο ξεπλένεται με νερό και τοποθετείται στο πυραντήριο για ξήρανση.



Εικόνα 27. Αριστερά διήθηση πολφού μετά το πέρας των 60 λεπτών- Δεξιά χρήση κατάλληλων φίλτρων για τη διήθηση

3.3.2 Πειραματική διαδικασία εκχύλισης υπό την επίδραση μικροκυμάτων

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν υπό την επίδραση μικροκυμάτων ακολουθούν την ίδια διαδικασία και τις ίδιες συνθήκες με αυτή της συμβατικής εκχύλισης με τη διαφορά ότι η πειραματική διαδικασία ολοκληρώνεται στο χρόνο των 30 λεπτών. Η δειγματοληψία πραγματοποιείται αντίστοιχα στα 5,10,15 και 30 λεπτά. Στη συνέχεια, τα πειράματα λαμβάνουν χώρα με διαφορετικές παραμέτρους, σε μικρότερο χρόνο (15min), χωρίς δειγματοληψία, με πραγματοποίηση μόνο τελικής διήθησης κατά το πέρας της διαδικασίας και οδήγηση του στερεού κατάλοιπου στο πυραντήριο για ξήρανση. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για κανονικότητα οξέος 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6 N για τα δύο οξέα με αντίστοιχη αύξηση πολφού 2%-5%-10%-20% μόνο για το θειικό οξύ.

3.4 Παράγοντες που μελετήθηκαν

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του αντιπροσωπευτικού δείγματος ερυθράς ύλους κατά την εκχύλιση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ εξετάστηκαν οι εξής παράγοντες :

- Ο τρόπος εκχύλισης (συμβατική εκχύλιση/ εκχύλιση με μικροκύματα)
- Ο χρόνος της εκχύλισης (5-60 λεπτά)
- Το είδος του οξέος (H₂SO₄, HCl)
- Η κανονικότητα του οξέος (1-6N)
- Η πυκνότητα του πολφού (2-20% w/v)

3.5 Εκτέλεση πειραμάτων

Στα πειράματα που ακολουθούν παρουσιάζονται δεδομένα ανακτήσεων των βασικών μετάλλων καθώς και επιλεγμένων Σπανίων Γαιών ενώ δίνεται ιδιαίτερη βάση στην ανάκτηση του σκανδίου, έναντι του σιδήρου.

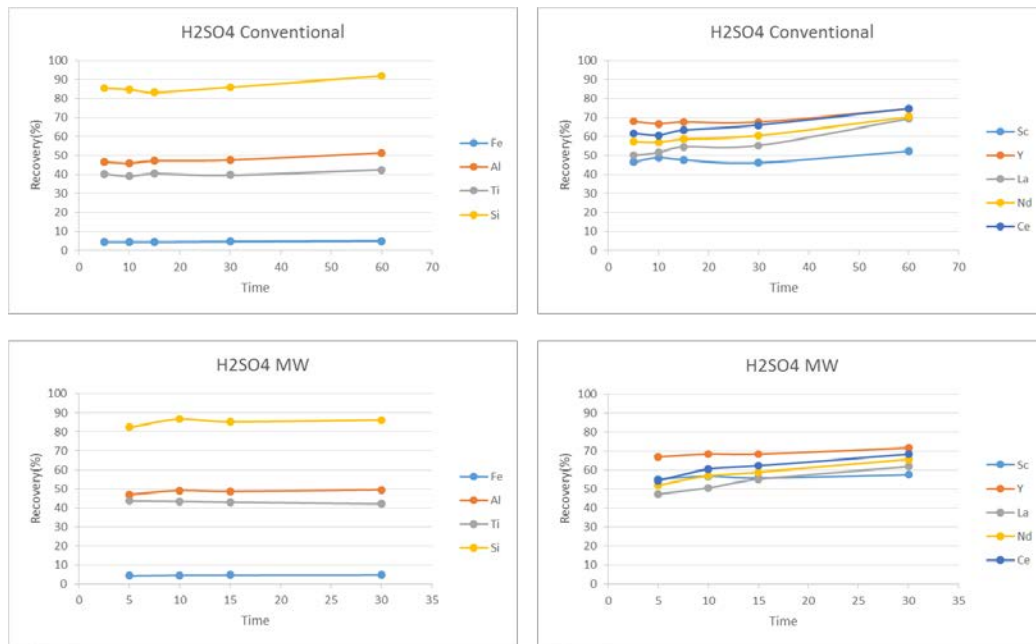
3.5.1 Συμβατικά- Microwave πειράματα (κινητικά)

Στα πρώτα πειράματα εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με οξέα που διεξήχθησαν, έγινε σύγκριση της συμβατικής εκχύλισης με την εκχύλιση με μικροκύματα. Στον Πίνακα 4, παρουσιάζονται οι παράγοντες που μεταβάλλονταν και οι παράμετροι που διατηρούνταν σταθερές κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 4. Παράγοντες (μεταβλητοί) και Παράμετροι (σταθερές μεταβλητές) που εξετάστηκαν κατά την συμβατική εκχύλιση και την εκχύλιση με μικροκύματα των καταλοίπων βωξίτη με θειικό και υδροχλωρικό οξύ.

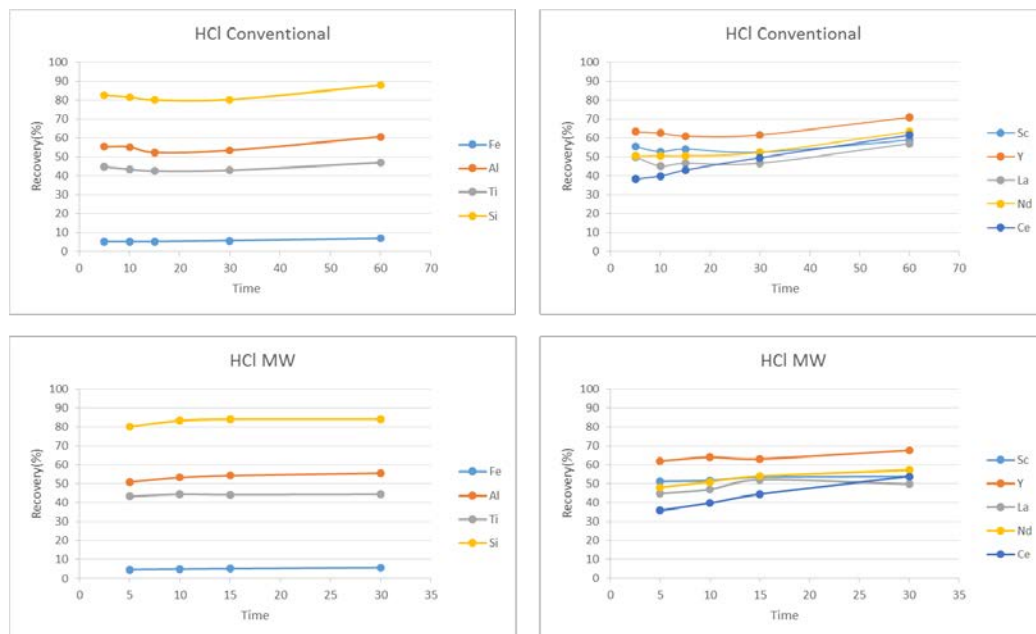
Παράγοντες	Παράμετροι
Είδος οξέος : H ₂ SO ₄ ,HCl	Θερμοκρασία 90°C
Χρόνος παραμονής	Πυκνότητα πολφού 2%
Τρόπος εκχύλισης	Κανονικότητα 1N
	Μέγεθος κόκκων < 200 μm

Πραγματοποιήθηκαν επαναλαμβανόμενα πειράματα τόσο με τη μέθοδο της συμβατικής εκχύλισης όσο και με την εκχύλιση με την επίδραση μικροκυμάτων. Τα συμβατικά πειράματα έλαβαν χώρα σε χρονική διάρκεια 1 ώρας για το θειικό και για το υδροχλωρικό οξύ αντίστοιχα, ενώ με τη χρήση των ίδιων οξέων η εκχύλιση με μικροκύματα πραγματοποιήθηκε σε χρόνο παραμονής 30 λεπτών. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ανάκτησης των μετάλλων σε προκαθορισμένους χρόνους δειγματοληψίας των 5, 10, 15, 30 και 60 λεπτών για τη συμβατική εκχύλιση και των 5, 10, 15 και 30 λεπτών για την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων με θειικό και υδροχλωρικό οξύ. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των κινητικών για τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης και για την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων με τη χρήση θειικού οξέος.



Εικόνα 28. Ανάκτηση μετάλλων ενδιαφέροντος με τη συμβατική εκχύλιση και με την εκχύλιση με μικροκύματα σε αντίστοιχους χρόνους. Συνθήκες: 90°C, 2%ουlrp, 1N H₂SO₄, <200μm μέγεθος κόκκου

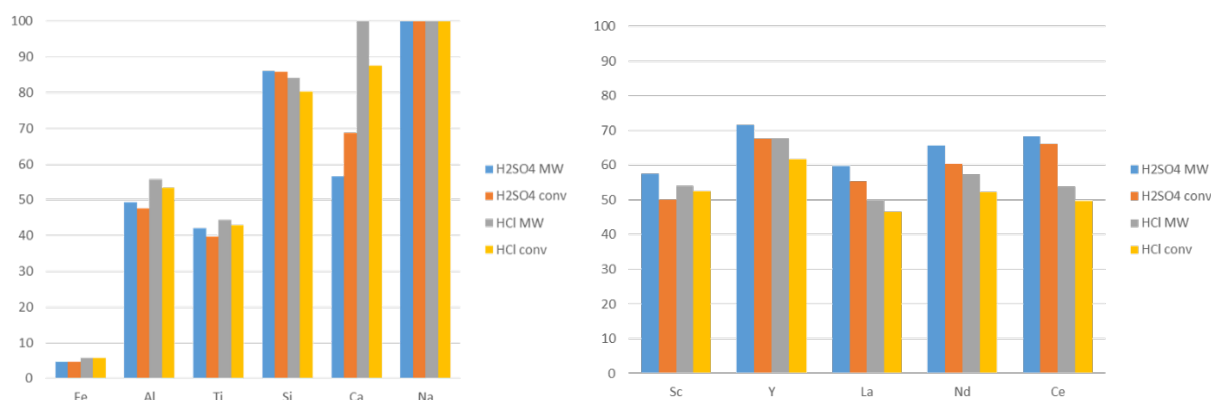
Από την Εικόνα 28 παρατηρείται ότι και με τις δύο μεθόδους εκχύλισης, κυρίως για τα βασικά μέταλλα, η ανάκτηση παρέμεινε σχεδόν σταθερή από την πρώτη μέχρι την τελευταία δειγματοληψία. Ενδεικτικά, με την συμβατική εκχύλιση η ανάκτηση του σιδήρου κυμαίνεται από 4,5% μέχρι 5% και με τη χρήση μικροκυμάτων από 4,2% μέχρι 4,7%. Αντίστοιχα, η ανάκτηση των Σπάνιων Γαιών φαίνεται να παρουσιάζει μία ελαφριά αύξηση κατά τις τελευταίες δειγματοληψίες με τη χρήση και των δύο μεθόδων εκχύλισης. Η ανάκτηση σκανδίου για τη συμβατική εκχύλιση βρίσκεται μεταξύ 46,5% και 52,3%, ενώ με την μικροκυματική εκχύλιση μεταξύ 55% και 57,5%.



Εικόνα 29. Ανάκτηση μετάλλων ενδιαφέροντος με τη συμβατική εκχύλιση και με την εκχύλιση με μικροκύματα σε αντίστοιχους χρόνους. Συνθήκες: 90°C, 2%ουlrp, 1N HCl, <200μm μέγεθος κόκκου

Στην *Εικόνα 29*, με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος, φαίνεται να επικρατεί το ίδιο μοτίβο με αυτό της *Εικόνα 28*, καθώς τα βασικά μέταλλα ακολουθούν μία σταθερή πορεία κατά τους χρόνους δειγματοληψίας με την ανάκτηση του σιδήρου να κυμαίνεται μεταξύ 5% με 7% στην συμβατική εκχύλιση και 4,5% με 5,7% στην εκχύλιση με μικροκύματα. Αντίστοιχα, οι Σπάνιες Γαίες ακολουθούν μία ελαφρώς ανοδική πορεία με το σκάνδιο να φτάνει το 58% ανάκτησης με τη συμβατική μέθοδο και το 54% με την χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια, στην *Εικόνα 30* παρατίθενται δύο συνολικά διαγράμματα για τα βασικά μέταλλα και τις Σπάνιες Γαίες, αντίστοιχα, αναφορικά με τις ανακτήσεις τους, ανάλογα με τον τρόπο εκχύλισης και την επιλογή οξέος.



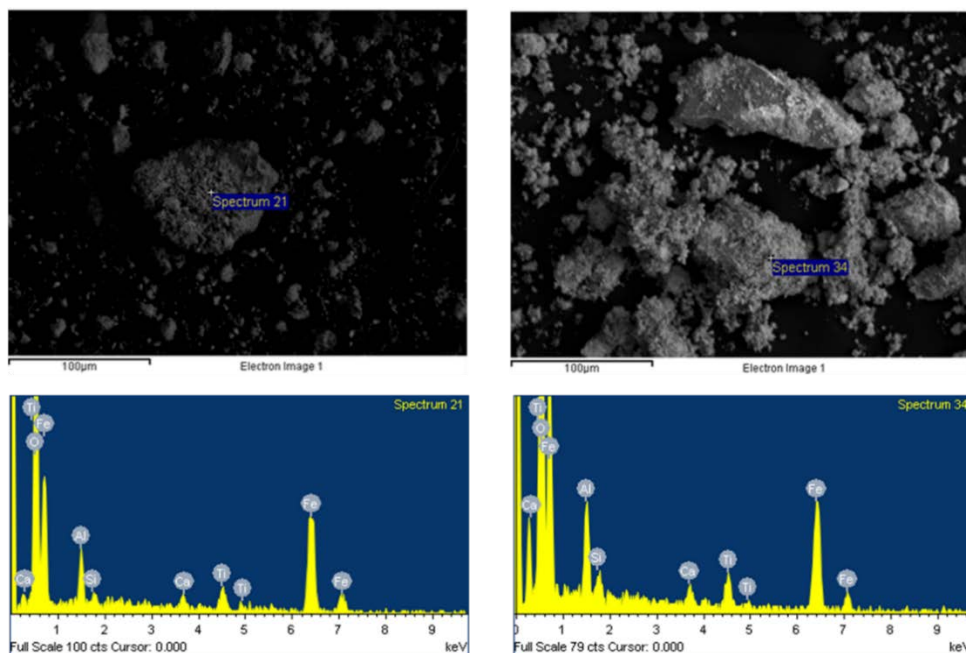
Εικόνα 30. Σύγκριση ανακτήσεων βασικών μετάλλων και Σπάνιων Γαιών με συμβατική εκχύλιση και με εκχύλιση με μικροκύματα στα 30 λεπτά. Συνθήκες: 90°C, 2%ουlr, 1N HCl- H₂SO₄, <200μm μέγεθος κόκκου

Από την *Εικόνα 30*, λοιπόν, είναι φανερό πως η ανάκτηση των βασικών μετάλλων και των Σπάνιων Γαιών είναι υψηλή κατά την εκχύλιση με μικροκύματα με τη χρήση θεικού οξέος και ικανοποιητική με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος.

Γίνεται, επομένως, αντιληπτικό ότι η εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με τη χρήση κυμάτων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για την ανάκτηση των μετάλλων ενδιαφέροντος είναι ικανή να ανταγωνιστεί τη συμβατική μέθοδο δίνοντας τα ίδια ή ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα σε μικρότερους χρόνους παραμονής.

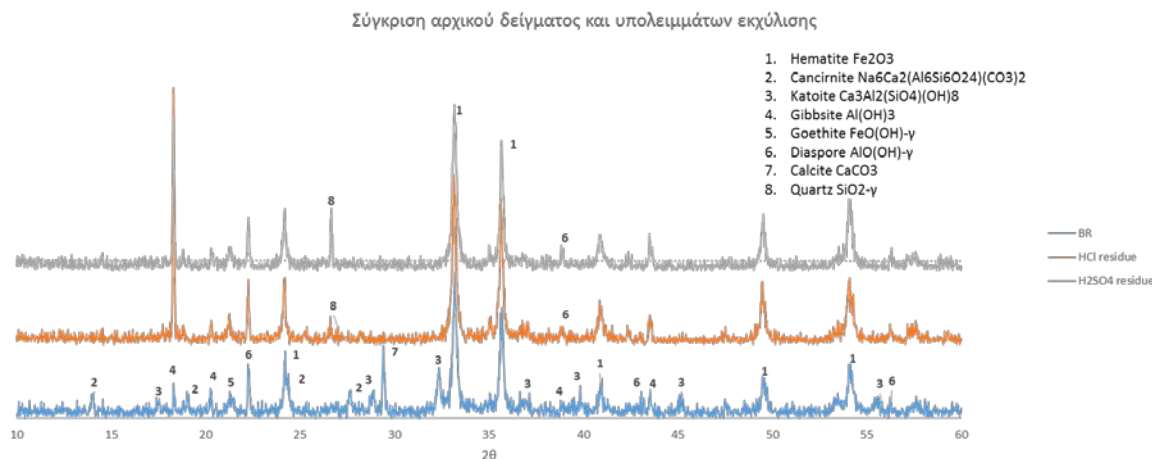
3.5.2 Χαρακτηρισμός στερεού καταλοίπου εκχύλισης των Καταλοίπων Βωξίτη

Για τον προσδιορισμό της φύσης του στερεού καταλοίπου της διήθησης και τη σύγκρισή του με το αρχικό δείγμα, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση χρησιμοποιώντας το SEM (*Εικόνα 31*) και το XRD (*Εικόνα 32*). Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 31. Αποτελέσματα SEM καταλοίπου μετά το πέρας της 1 ώρας (αριστερά με χρήση θειικού οξέος, δεξιά με χρήση υδροχλωρικού οξέος) σε 90°C, 2% pulp, 1N, <200μm μέγεθος κόκκου

Από την *Εικόνα 31* παρατηρείται ότι στα υπολείμματα που εκχυλίστηκαν με θειικό και υδροχλωρικό οξύ η ποσότητα του ασβεστίου έχει μειωθεί αισθητά από το ποσοστό που υπήρχε στο αρχικό δείγμα. Αντίστοιχα, δεν παρατηρείται ύπαρξη νατρίου σε κανένα από τα δύο δείγματα. Το γεγονός αυτό επαληθεύεται και από τις αναλύσεις του XRD στην *Εικόνα 32*, καθώς οι ορυκτολογικές φάσεις του κανκρινίτη, του κατοίτη και του ασβεστίτη δεν σχηματίζουν κορυφές στα υπολείμματα της διήθησης σε αντίθεση με το αρχικό δείγμα.



Εικόνα 32. Αποτελέσματα XRD αρχικού δείγματος και υπολειμμάτων συμβατικής εκχύλισης μετά το πέρας της 1 ώρας σε 90°C, 2% pulp, 1N, <200μm μέγεθος κόκκου

Από την ανάλυση του στερεού υπολείμματος με XRD και SEM, γίνεται αντιληπτό πως όλο το νάτριο και μεγάλη ποσότητα ασβεστίου έχουν περάσει στο διάλυμα γεγονός που διασταυρώνεται και με τα αποτελέσματα των ανακτήσεων των

μετάλλων (Εικόνα 30). Ο σχηματισμός CaSO_4 συμβαίνει μετέπειτα στο διάλυμα και θα περιγραφεί στην ενότητα 3.7.1.

Στα πειράματα που ακολουθούν η μελέτη θα επικεντρωθεί στην ανάκτηση των βασικών μετάλλων (Fe, Al, Ti, Si) των καταλοίπων βωξίτη και των κυριότερων Σπανίων Γαιών (Y, La, Nd, Ce) και σκανδίου καθώς και στην επιλεκτική ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου.

3.5.3 Εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων- Αύξηση συγκέντρωσης οξέων

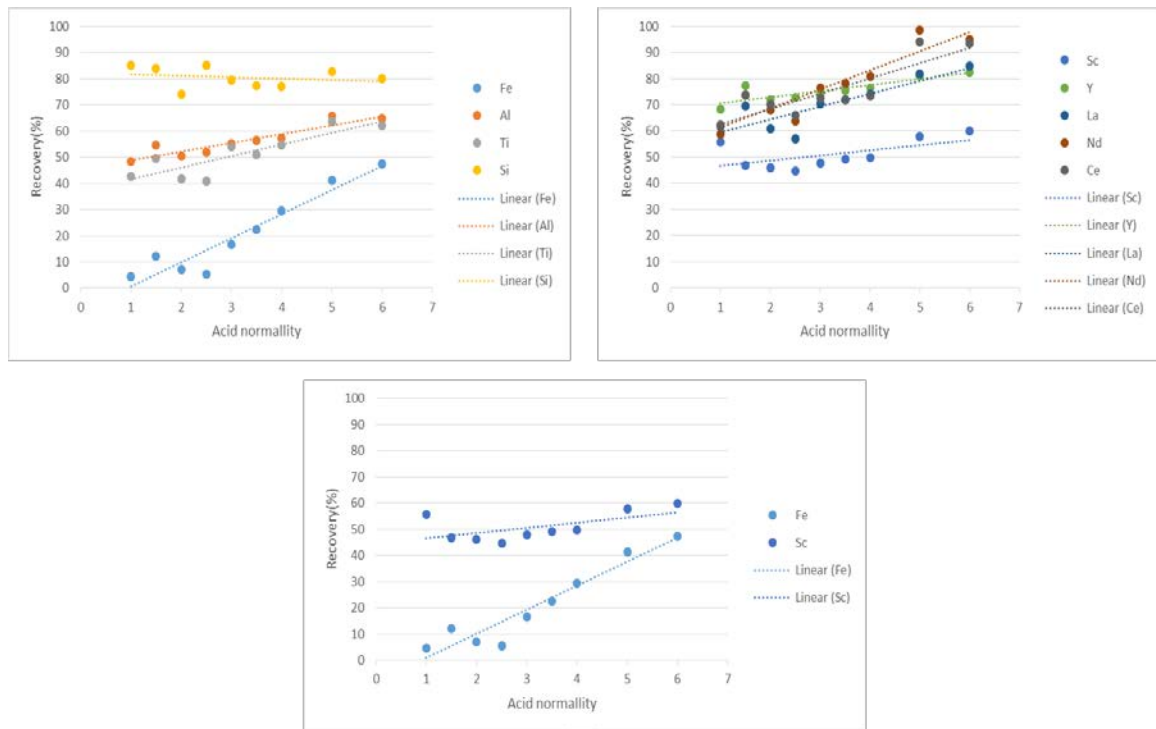
Στο επόμενο βήμα η πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά με τη χρήση μικροκυμάτων και αύξηση της συγκέντρωσης των δύο οξέων. Ειδικότερα, οι παράγοντες και οι παράμετροι που μελετήθηκαν σε αυτή τη σειρά πειραμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Παράγοντες και παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων σε αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη

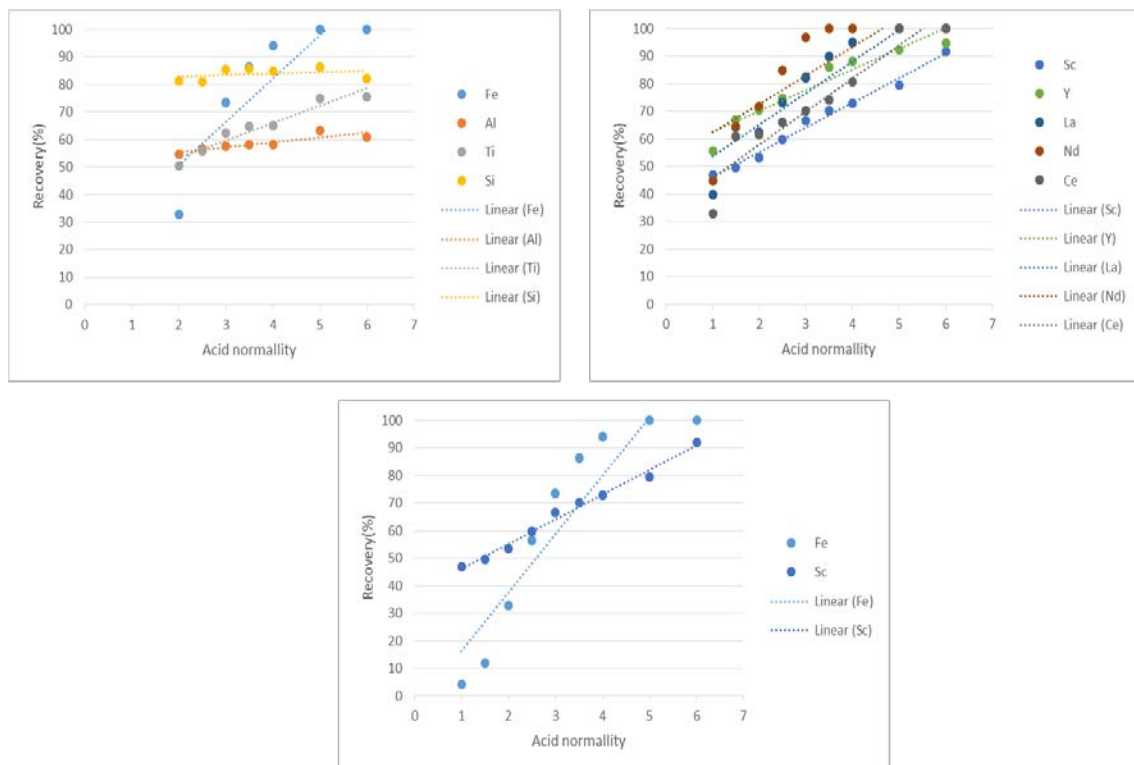
Παράγοντες	Παράμετροι
Είδος οξέος: $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl}$	Θερμοκρασία: 90°C
Κανονικότητα οξέος (1-1,5-2-2,5-3-3,5-4,5,6 N)	Πυκνότητα πολφού: 2%
	Χρόνος παραμονής: 15 λεπτά
	Μέγεθος κόκκων $<200\mu\text{m}$
	Τρόπος εκχύλισης: Microwaves

Επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί αύξηση της συγκέντρωσης οξέος διατηρώντας σταθερή την πυκνότητα πολφού ώστε να διερευνηθεί η αντίδραση του συστήματος στην μεταβολή της συγκέντρωσης κυρίως όσον αφορά την επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών έναντι της διάλυσης των βασικών μετάλλων.

Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών στα Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την επίδραση μικροκομμάτων



Εικόνα 33. Ανάκτηση βασικών μετάλλων και Σπάνιων Γαιών με χρήση H₂SO₄. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1,1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N H₂SO₄, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου



Εικόνα 34. Ανάκτηση βασικών μετάλλων και Σπάνιων Γαιών με χρήση HCl. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1,1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N HCl, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου

Όπως είναι φανερό από την Εικόνα 33 και την Εικόνα 34 κατά την εκχύλιση με τη χρήση και των δύο οξέων η αύξηση της ανάκτησης του υτρίου και του σκανδίου

φαίνεται να είναι μικρότερη από την αύξηση ανάκτησης των υπόλοιπων Σπάνιων Γαιών (Nd, Ce, La) που μελετήθηκαν.

Από την *Εικόνα 33* παρατηρείται πως κατά την εκχύλιση με θειικό οξύ η ανάκτηση του σκανδίου φτάνει το 60% με αντίστοιχη διάλυση του σιδήρου στο διάλυμα 47% για κανονικότητα οξέος 6N. Ενώ, από την *Εικόνα 34* φαίνεται ότι η ανάκτηση σκανδίου αγγίζει μέχρι και το 92% με διάλυση όλου του σιδήρου στο διάλυμα για κανονικότητα υδροχλωρικού οξέος 6N. Γενικότερα, η εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ προσδίδει πολύ υψηλές ανακτήσεις για όλες τις Σπάνιες Γαίες αγγίζοντας και το 100% όμως, στις ίδιες συνθήκες λαμβάνει χώρα διάλυση σχεδόν όλου του σιδήρου και των βασικών μετάλλων στο διάλυμα. Συνεπώς, το υδροχλωρικό οξύ δεν ευνοεί την επιλεκτικότητα των Σπάνιων Γαιών και του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη που μελετήθηκαν. Από την άλλη πλευρά, το θειικό οξύ φαίνεται να συμβάλλει στην επιλεκτικότητα των κρίσιμων μετάλλων, καθώς διατηρεί τη διάλυση των βασικών μετάλλων, και κυρίως του σιδήρου, σε χαμηλά επίπεδα.

Παράλληλα με την μελέτη των ανακτήσεων των μετάλλων ενδιαφέροντος πραγματοποιήθηκε και μέτρηση pH στις ίδιες συνθήκες (*Πίνακας 6*).

Πίνακας 6. Μέτρηση pH για εκχύλιση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ. Συνθήκες: 90°C, 2% pulp, 1-6N, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου

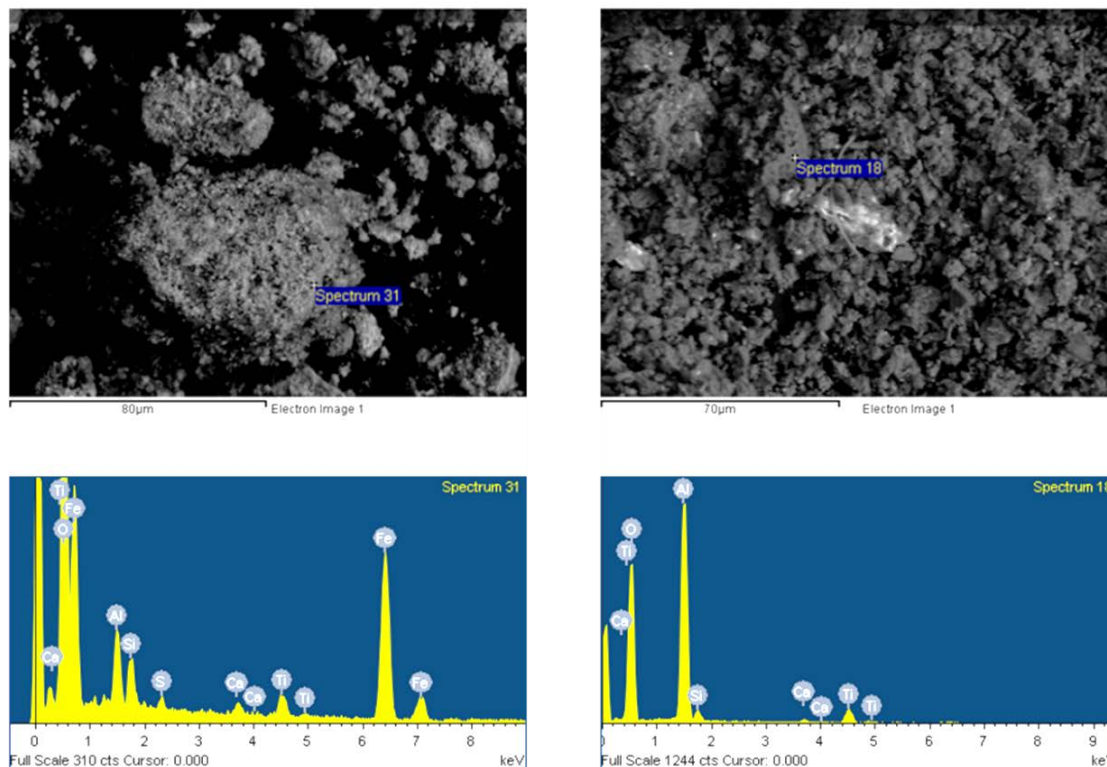
Κανονικότητα οξέος (N)	Θειικό οξύ (H₂SO₄) pH	Υδροχλωρικό οξύ (HCl) pH
1 N	0.5	0.06
1,5 N	0.3	-0.08
2 N	0.13	-0.21
2,5 N	0.05	-0.30
3 N	-0.05	-0.42
3,5 N	-0.11	-0.52
4 N	-0.21	-0.62
5 N	-0.34	-0.85
6 N	-0.44	-1.02

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το pH του θειικού οξέος είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του υδροχλωρικού οξέος, το γεγονός αυτό δικαιολογείται καθώς το θειικό οξύ είναι διπρωτικό οξύ και η δεύτερη διάσταση του είναι μερική. Επίσης, όπως είναι λογικό όσο αυξάνεται η συγκέντρωση οξέος, αυξάνεται και η οξύτητα του διαλύματος και έτσι το pH μειώνεται.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, λοιπόν, καθώς και την ικανότητα του θειικού οξέος να διαλύει εύκολα τα μέταλλα ενδιαφέροντος όπως το σκάνδιο, το σχετικά χαμηλό κόστος και την καλύτερη περιβαλλοντική αντιμετώπιση των θειικών αποβλήτων αποφασίστηκε η επόμενη σειρά πειραμάτων να λάβει χώρα μόνο με τη χρήση θειικού οξέος.

3.5.3.1 Μελέτη στερεού υπολείμματος στις βέλτιστες συνθήκες

Σε συνάρτηση με τις ανακτήσεις των μετάλλων ενδιαφέροντος πραγματοποιήθηκε και διερεύνηση του στερεού υπολείμματος στις βέλτιστες συνθήκες (6N, 2% pulp, 90°C, 15min) με τη χρήση των δύο οξέων χρησιμοποιώντας το SEM (Εικόνα 35).



Εικόνα 35. Αποτελέσματα SEM υπολειμμάτων με θειικό οξύ (αριστερά) και υδροχλωρικό οξύ (δεξιά). Συνθήκες: 90°C, 6N, 2% pulp, 15min, <200µm μέγεθος κόκκου

Από την φωτογραφία που αντιστοιχίζεται στα υπολείμματα των καταλοίπων βωξίτη που εκχυλίστηκαν με θειικό οξύ η ύπαρξη αδιάλυτου Fe δικαιολογεί το γεγονός ότι το Sc ανακτάται σε ποσοστό 60%, ενώ το υπόλειμμα αποτελείται κυρίως από Al, Ti, Si και CaSO₄. Από την άλλη πλευρά, στο στερεό υπόλειμμα μετά την εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ δεν παρατηρούνται φάσεις σιδήρου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις αναλύσεις του διαλύματος καθώς έχει εκχυλιστεί το 100% του σιδήρου και το 90% του Sc. Ωστόσο, εμφανίζονται δυσδιάλυτες φάσεις Ca-Ti οι οποίες δεν κατάφεραν να εκχυλιστούν και φαίνεται πως το στερεό υπόλειμμα αποτελείται κυρίως από Al.

3.5.4 Εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων με χρήση H₂SO₄ – Αύξηση πυκνότητας πολφού

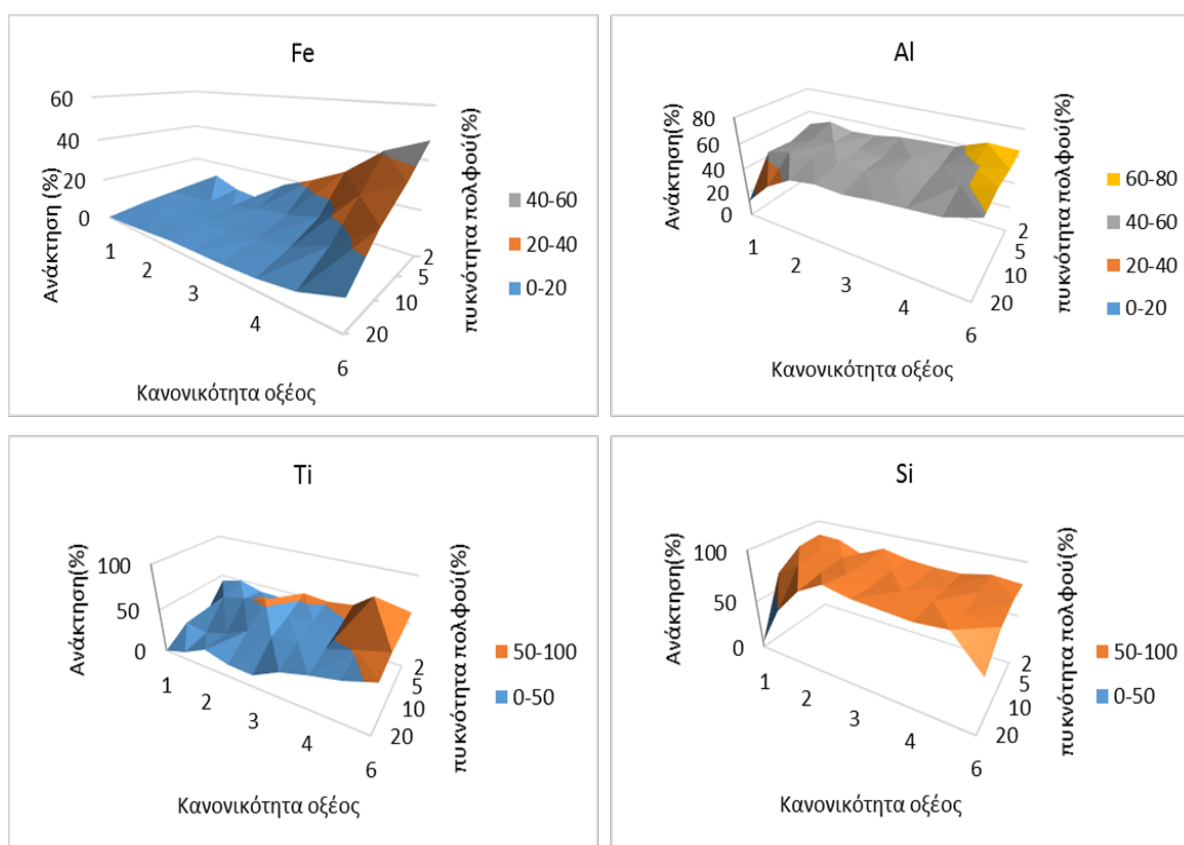
Για τις ίδιες συγκεντρώσεις οξέος με το προηγούμενο στάδιο πραγματοποιήθηκε αύξηση της πυκνότητας πολφού από 2% έως 20%. Οι παράμετροι και οι παράγοντες που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών στα Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την επίδραση μικροκυμάτων

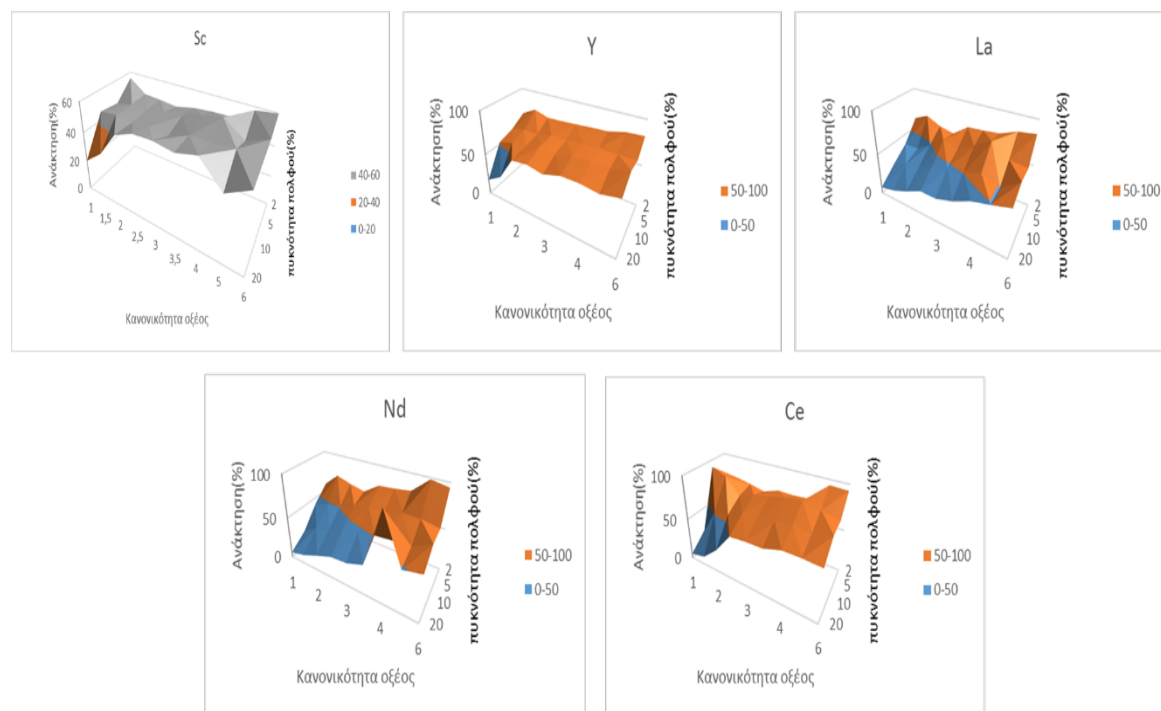
Πίνακας 7. Παράγοντες και παράμετροι που μελετήθηκαν κατά την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων σε αντιπροσωπευτικό δείγμα καταλοίπων βωξίτη

Παράγοντες	Παράμετροι
Κανονικότητα οξέος (1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-4,5-5-6N)	Θερμοκρασία: 90°C
Πυκνότητα πολφού: 2%-5%-10%-20%	Είδος οξέος: H ₂ SO ₄
	Χρόνος παραμονής: 15 λεπτά
	Μέγεθος κόκκων <200μm
	Τρόπος εκχύλισης: Microwaves

Η αύξηση του πολφού επιλέχθηκε τόσο για την αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα όσο και την μείωση της κατανάλωσης του οξέος. Στα διαγράμματα που ακολουθούν μελετάται η ανάκτηση των βασικών μετάλλων (Εικόνα 36) και των Σπάνιων Γαιών (Εικόνα 37) συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της πυκνότητας πολφού.



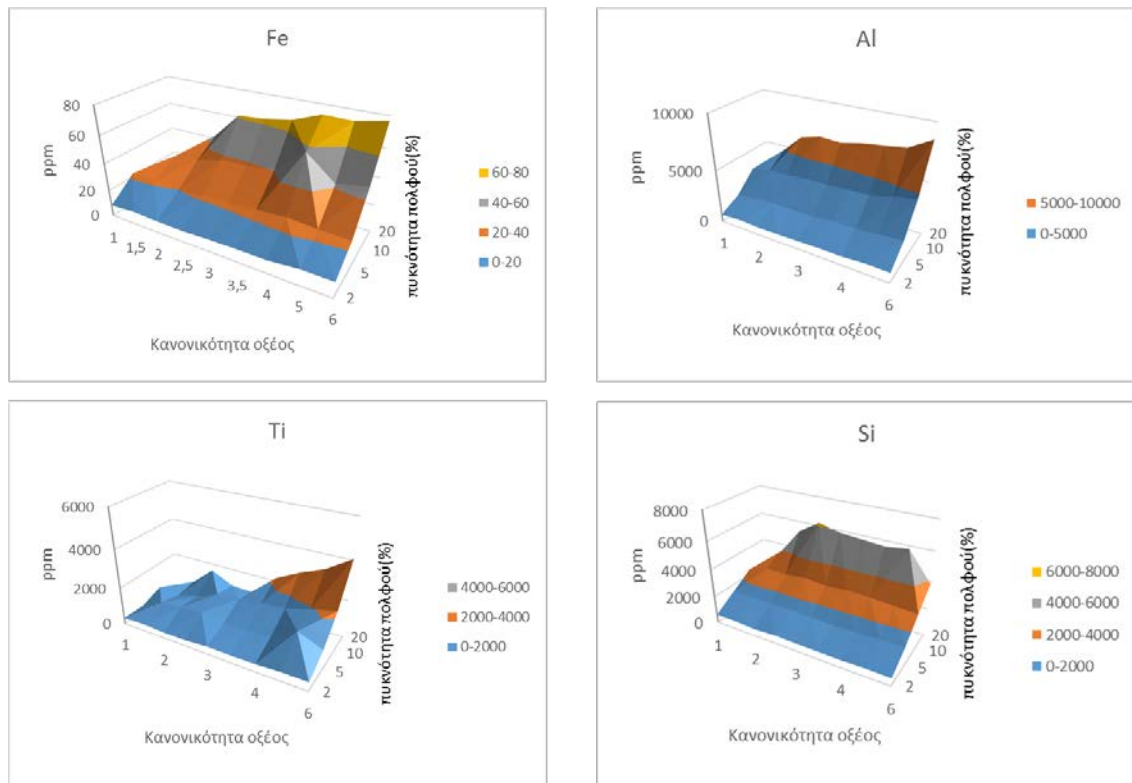
Εικόνα 36. Ανάκτηση βασικών μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη. Συνθήκες: H₂SO₄, 90°C, pulp: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, time: 15min, <200μm μέγεθος κόκκου



Εικόνα 37. Ανάκτηση Σπάνιων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη. Συνθήκες: H_2SO_4 , $90^\circ C$, $pulp$: 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <200 μm μέγεθος κόκκου

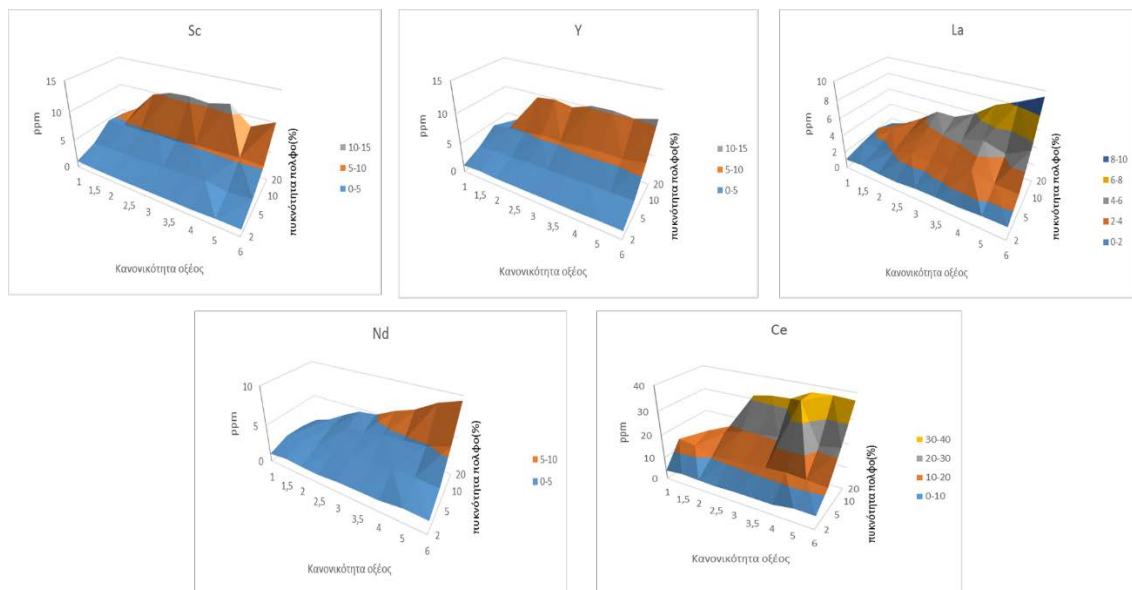
Από την *Εικόνα 36* φαίνεται πως στα βασικά μέταλλα η ανάκτηση αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος και τη μείωση της πυκνότητας του πολφού. Ενδεικτικά, η ανάκτηση σιδήρου για κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 2% αγγίζει το 47,5% και στις ίδιες συνθήκες η ανάκτηση του αλουμινίου φτάνει το 64,7%. Διαφορετική συμπεριφορά φαίνεται να εμφανίζει μόνο η ανάκτηση του πυριτίου η οποία για συγκέντρωση 6N και πυκνότητα πολφού 10% και 20% αρχίζει να μειώνεται γεγονός που οφείλεται στην εμφάνιση του μηχανισμού γέλης πυριτίου που θα περιγραφεί παρακάτω. Κατά την αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν μειώνεται η συγκέντρωση οξέος και αυξάνεται η πυκνότητα πολφού παρατηρούνται πολύ μικρότερες ανακτήσεις βασικών μετάλλων με την ανάκτηση σιδήρου να αγγίζει μόλις το 0,14% και του αλουμινίου το 12,4%. Κάτι αντίστοιχο, φαίνεται να συμβαίνει και στην *Εικόνα 37*. Η ανάκτηση σκανδίου για κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 2% ανέρχεται στο 60% και του λανθανίου στο 85%, ενώ για κανονικότητα οξέος 1N και πυκνότητα πολφού 20% η ανάκτηση του σκανδίου φτάνει το 20,5% και του λανθανίου μόλις το 7,6%.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα που σχετίζονται με την συγκέντρωση των βασικών μετάλλων (*Εικόνα 38*) και των Σπάνιων Γαιών (*Εικόνα 39*), (*Εικόνα 40*) συναρτήσει την συγκέντρωσης οξέος και της πυκνότητας πολφού.

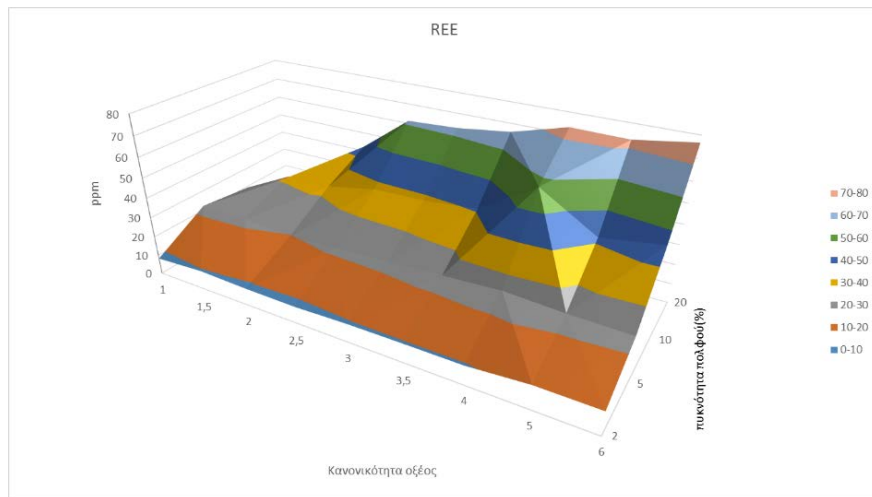


Εικόνα 38. Συγκέντρωση βασικών μετάλλων συναρτήσει πυκνότητας πολφού και κανονικότητας οξέος. Συνθήκες: H_2SO_4 , $90^\circ C$, rpm : 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <math> < 200\mu m </math> μέγεθος κόκκου

Από την Εικόνα 38 για τις συγκεντρώσεις των βασικών μετάλλων φαίνεται πως οι συγκεντρώσεις αυξάνονται συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης του οξέος και της πυκνότητας του πολφού. Για παράδειγμα, η συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα για συγκέντρωση οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 20% φτάνει τα 7560 ppm και του αλουμινίου για τις αντίστοιχες συνθήκες τα 8610 ppm.



Εικόνα 39. Συγκέντρωση Σπάνιων Γαιών συναρτήσει πυκνότητας πολφού και συγκέντρωσης οξέος. Συνθήκες: H_2SO_4 , $90^\circ C$, rpm : 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, <math> < 200\mu m </math> μέγεθος κόκκου

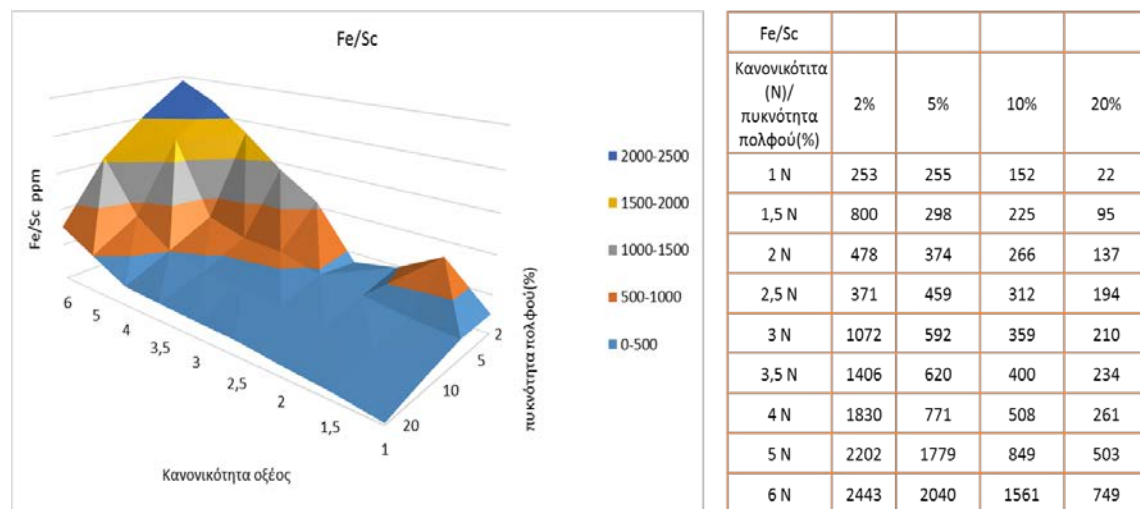


Εικόνα 40. Συνολικό διάγραμμα συγκέντρωσης Σπανίων Γαιών συναρτήσει πυκνότητας πολφού και συγκέντρωσης οξέος. Συνθήκες: H_2SO_4 , $90^\circ C$, rpm : 2%-5%-10%-20%, Normality: 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6, 15min, $<200\mu m$ μέγεθος κόκκου

Το ίδιο μοτίβο παρουσιάζεται και στην *Εικόνα 39* για τις συγκεντρώσεις των Σπανίων Γαιών. Ενδεικτικά, το σκάνδιο αγγίζει τη συγκέντρωση των 10,09 ppm και το λανθάνιο των 9,43ppm για κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 20%. Από το συνολικό διάγραμμα συγκέντρωσης των Σπανίων Γαιών (*Εικόνα 40*) στο διάλυμα γίνεται πλήρως κατανοητό πως με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος και της πυκνότητας του πολφού αυξάνεται και η συγκέντρωση των Σπανίων Γαιών. Η μέγιστη τιμή αγγίζει τα 77ppm στο διάλυμα για κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 20%.

3.5.5 Ανάκτηση και Επιλεκτική εκχύλιση Σπανίων Γαιών και Σκανδίου έναντι βασικών μετάλλων των Καταλοίπων Βωξίτη

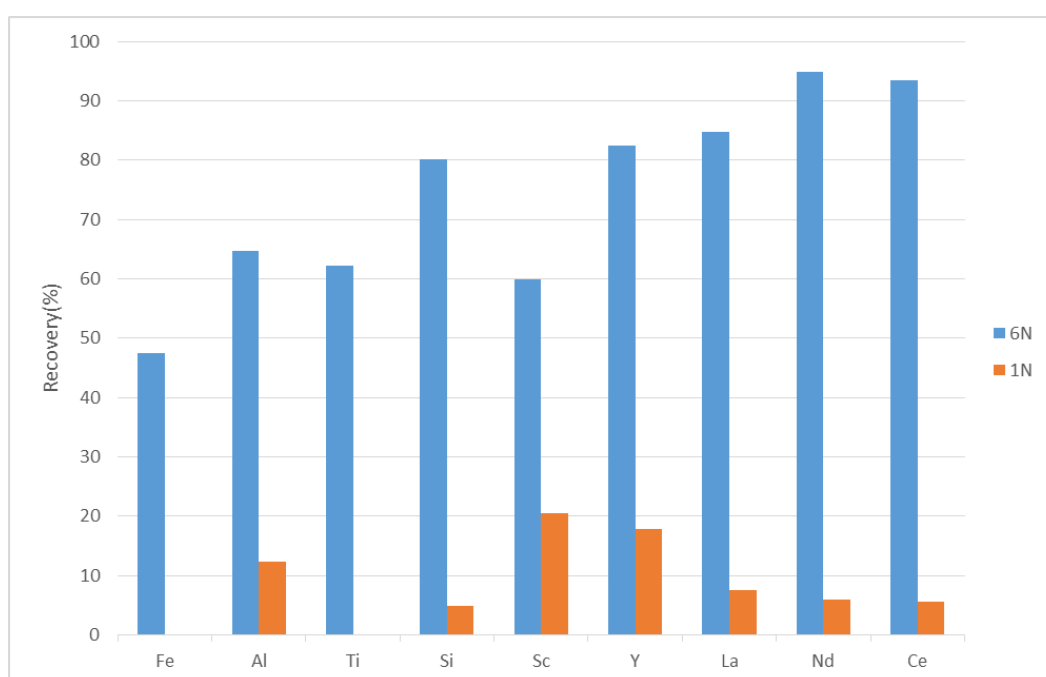
Στην *Εικόνα 41* παρουσιάζεται η επιλεκτικότητα που εμφανίζει το σκάνδιο έναντι του σιδήρου εκφρασμένη ως αναλογία συγκέντρωσης Fe/Sc στο κυοφορούν διάλυμα για τις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης οξέος και πυκνότητας πολφού.



Εικόνα 41. Συγκέντρωση σιδήρου προς συγκέντρωση σκανδίου στο διάλυμα. Συνθήκες : $90^\circ C$, 1-1,5-2-2,5-3-3,5-4-5-6N H_2SO_4 , 2%-5%-10%-20% rpm , 15min, $<200\mu m$ μέγεθος κόκκου

Από την *Εικόνα 41* φαίνεται πως η επιλεκτικότητα του σκανδίου έναντι του σιδήρου αυξάνεται όσο μειώνεται η συγκέντρωση οξέος και αυξάνεται η πυκνότητα πολφού. Η βέλτιστη επιλεκτικότητα λαμβάνεται για συγκέντρωση οξέος 1N και πυκνότητα πολφού 20%. Σε αυτές τις συνθήκες αντιστοιχούν 22 ppm σιδήρου σε 1 ppm σκανδίου στο τελικό διάλυμα, ενώ στις ακριβώς αντίθετες συνθήκες δηλαδή σε κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 2% η επιλεκτικότητα μειώνεται αισθητά αντιστοιχίζοντας 2443 ppm σιδήρου σε 1 ppm σκανδίου.

Συνεπώς, συμπεραίνεται πως οι βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης των μετάλλων ενδιαφέροντος είναι εκ διαμέτρου αντίθετες με τις συνθήκες που ευνοούν την επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών έναντι των βασικών μετάλλων στα κατάλοιπα βωξίτη. Οι βέλτιστες ανακτήσεις αντιστοιχίζονται σε κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 2%, ενώ η επιλεκτικότητα ευνοείται σε κανονικότητα οξέος 1N και πυκνότητα πολφού 20% όπως φαίνεται στην *Εικόνα 42*.

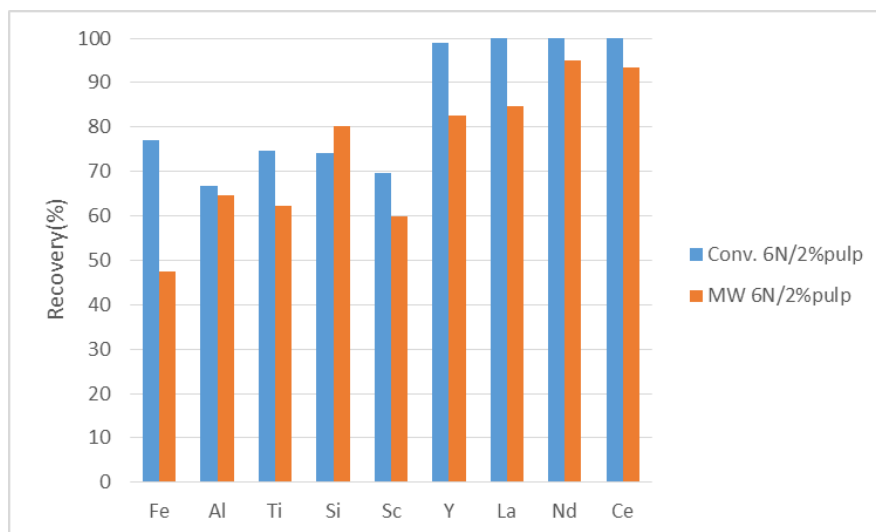


Εικόνα 42. Σύγκριση βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης(μπλε μπάρες) με επιλεκτικότητα (πορτοκαλί μπάρες). Συνθήκες: μπλε μπάρες (90°C, 6N, 2%φpulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου), πορτοκαλί μπάρες (90°C, 1N, 20%φpulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου)

Στην παραπάνω εικόνα παρατηρείται πως οι ανακτήσεις των Σπανίων Γαιών για κανονικότητα οξέος 6N και πυκνότητα πολφού 2% αγγίζουν ποσοστά που μπορεί να ξεπεράσουν μέχρι και το 90%. Οι ανακτήσεις των ελαφριών Σπανίων Γαιών είναι οι ακόλουθες, La 85%, Nd 95%, Ce 93% ενώ, του Y φτάνει το 82,5% και το Sc το 60%. Ωστόσο, στις ίδιες συνθήκες έχουν εισέλθει στο διάλυμα και μεγάλα ποσοστά βασικών μετάλλων με την ανάκτηση του Fe να ανέρχεται στο 47,5%, του Al στο 65%, του Ti στο 62% και του Si στο 80%. Στις ακριβώς αντίθετες συνθήκες οι ανακτήσεις των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου είναι πολύ μικρότερες, όμως, ευνοείται η επιλεκτικότητα καθώς το ποσοστό διάλυσης των βασικών μετάλλων είναι πολύ μικρό. Ενδεικτικά, για ανάκτηση Sc 20,5% έχει περάσει στο διάλυμα μόνο το 0,14% του Fe, το 12,4% του Al, το 0,05% του Ti και το 5% του Si.

3.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης υπό την επίδραση μικροκυμάτων με τη συμβατική εκχύλιση

Στις βέλτιστες συνθήκες που λήφθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά ανακτήσεων των Σπανίων Γαιών κατά την εκχύλιση με χρήση μικροκυμάτων έλαβε χώρα σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης.



Εικόνα 43. Σύγκριση εκχύλισης με μικροκύματα και συμβατική εκχύλιση στις βέλτιστες συνθήκες (90°C, 6N, 2%pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου)

Από την *Εικόνα 43* παρατηρείται ότι η εκχύλιση με τη συμβατική μέθοδο επέφερε καλύτερα αποτελέσματα αναφορικά με τις ανακτήσεις των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου. Πιο συγκεκριμένα, η ανάκτηση των Ελαφριών Σπανίων Γαιών αγγίζει το 100% όπως και του υτρίου και η ανάκτηση του σκανδίου φτάνει το 70%. Ωστόσο, γίνεται φανερό ότι με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης έχει περάσει στο διάλυμα μεγαλύτερη ποσότητα βασικών μετάλλων με τη διαλυτοποίηση του σιδήρου να είναι σχεδόν η διπλάσια από αυτή της εκχύλισης με μικροκύματα μειώνοντας την επιλεκτικότητα του σκανδίου και των υπόλοιπων Σπανίων Γαιών. Έτσι, για ανάκτηση σκανδίου 70% με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης έχει διαλυθεί το 77% του σιδήρου, ενώ κατά την εκχύλιση με μικροκύματα όπως έχει προαναφερθεί για ανάκτηση σκανδίου 60% έχει περάσει στο διάλυμα το 47,5% του σιδήρου. Συνεπώς, με την εκχύλιση υπό την επίδραση μικροκυμάτων μπορεί να λαμβάνονται ελαφρώς μικρότερα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων ενδιαφέροντος, ωστόσο αυξάνεται η επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων των καταλοίπων βωξίτη.

3.7 Δημιουργία Γύψου(CaSO₄)- Γέλης Πυριτίου κατά την εκχύλιση

3.7.1 Γύψος

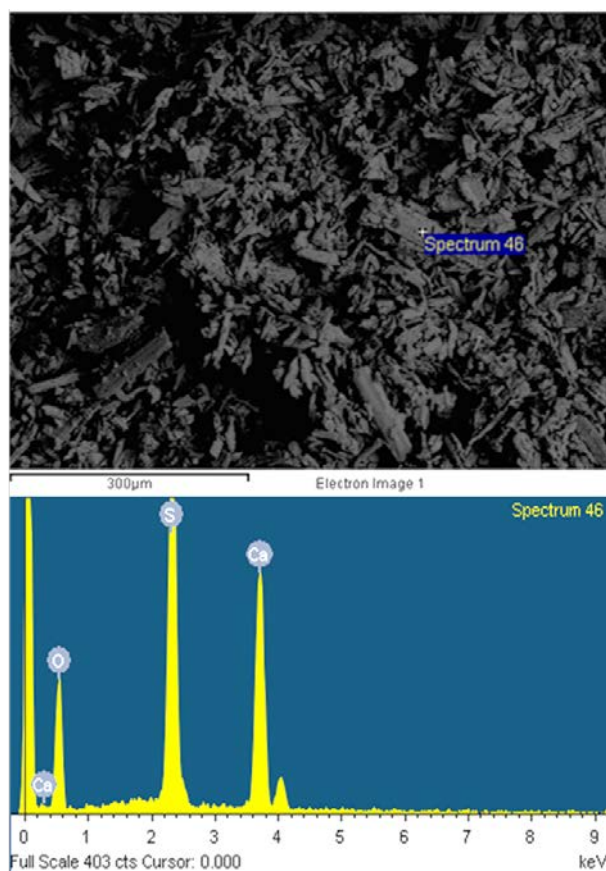
Κατά την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με τη χρήση θεικού οξέος σχηματίζεται θεικό ασβέστιο (CaSO₄) το οποίο διαθέτει πολύ μικρή διαλυτότητα. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων παρατηρήθηκε καταβύθιση δευτερογενούς ιζήματος για θερμοκρασία 90°C, κανονικότητα οξέος από 1N μέχρι 6N και πυκνότητα

πολφού από 2% μέχρι 20%. Η παρουσία του ιζήματος έγινε αντιληπτή στο κυοφορούν διάλυμα μετά την ψύξη και την παρέλευση αρκετών ημερών. Στην *Εικόνα 44* παρουσιάζεται η καταβύθιση ιζήματος, η οποία παρατηρήθηκε κατά τη διήθηση του πολφού, με την πτώση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου, μετά από το πέρας κάποιων ημερών.

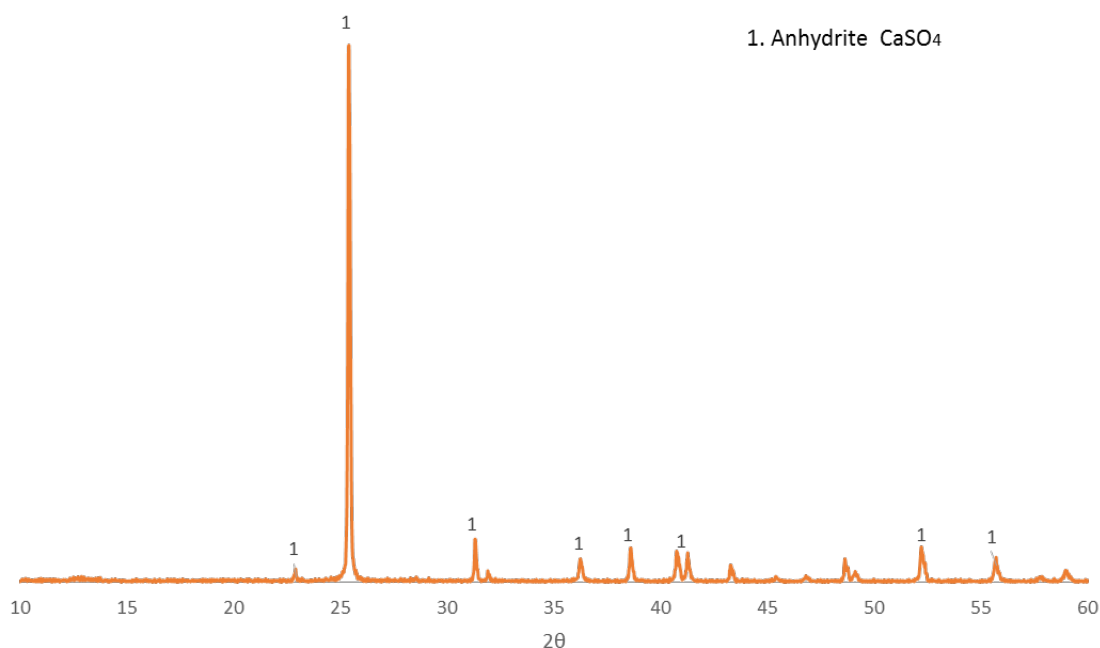


Εικόνα 44. Καταβύθιση ιζήματος σε 90°C, 2N, 5%φω/ρ, 15 min, <200μm μέγεθος κόκκων

Για τη διερεύνηση του δευτερογενούς ιζήματος έγινε ανάλυση με το SEM (*Εικόνα 45*) και XRD (*Εικόνα 46*) όπου ταυτοποιούνται κρύσταλλοι με τη μορφή ανυδρίτη (CaSO_4).

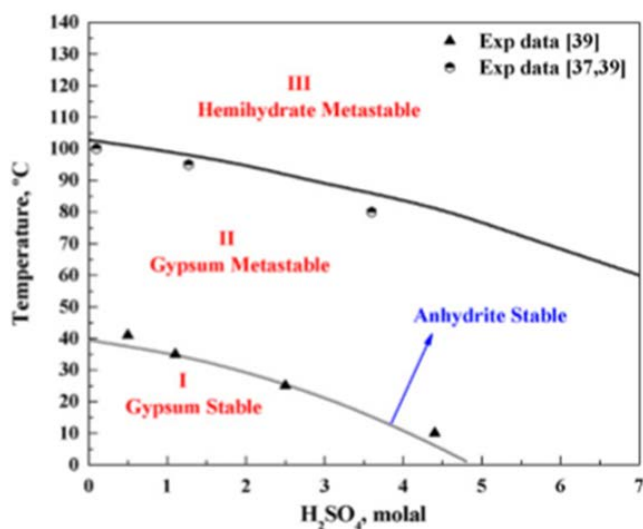


Εικόνα 45. Αποτελέσματα SEM για το δευτερογενές ιζημα 90°C, 2N, 5%φω/ρ, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου



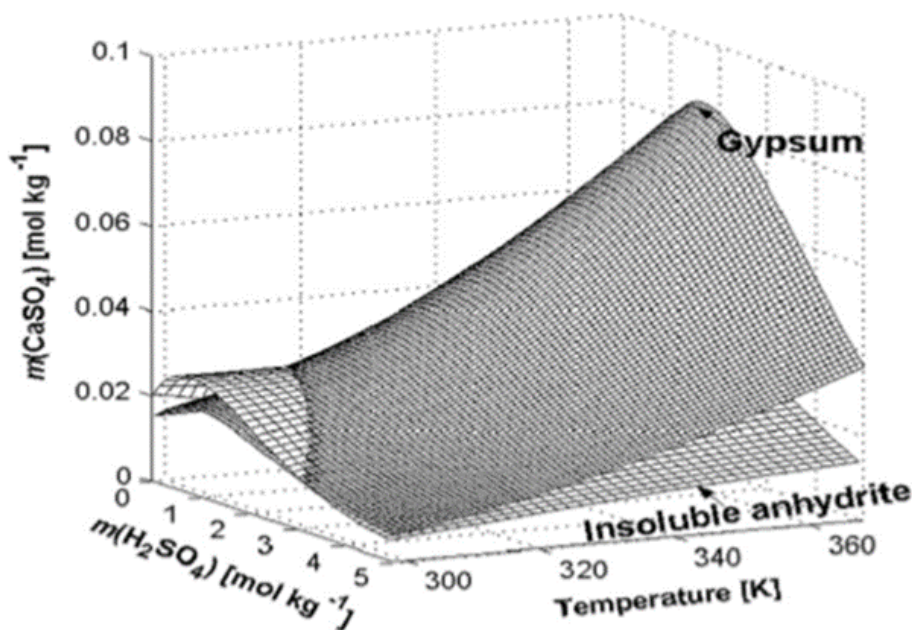
Εικόνα 46. Αποτελέσματα XRD δευτερογενούς ιζήματος 90°C, 2N, 5%pulp, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου

Η καταβύθιση του θεικού ασβεστίου οφείλεται στην διαλυτότητα του η οποία ανέρχεται περίπου στα 0,2 gr/100 ml H₂O. Το θεικό ασβέστιο έχει την ικανότητα να κρυσταλλώνεται σε κρυσταλλικές μορφές όπως γύψος CaSO₄·2H₂O, ημιένυδρο θεικό ασβέστιο CaSO₄·1,5H₂O και ανυδρίτη CaSO₄. Η διαλυτότητα του ποικίλλει ανάλογα την κρυσταλλική μορφή, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του θεικού οξέος. Μελέτες πάνω στην δημιουργία θεικού ασβεστίου απέδειξαν ότι όταν η γύψος έρχεται σε επαφή με διάλυμα θεικού οξέος, σε θερμοκρασίες πάνω από 40° C, ακόμα και σε αραιά οξέα, βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση και μετατρέπεται σε ανυδρίτη (Εικόνα 47) (Wang, Zeng et al. 2013).



Εικόνα 47. Μετατροπή θεικού ασβεστίου σε συνάρτηση με τη Θερμοκρασία (°C)- Συγκέντρωση οξέος (molal) (Azimi, Papangelakis et al. 2007)

Με την πτώση της θερμοκρασίας και την αύξηση συγκέντρωσης οξέος συμβαίνει μετασχηματισμός φάσης της γύψου σε ανυδρίτη μειώνοντας τη διαλυτότητα CaSO_4 στο διάλυμα. (Azimi, Papangelakis et al. 2007).



Εικόνα 48. Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου(molal) σε συνάρτηση της θερμοκρασίας (K) και της συγκέντρωσης (molal) (Wang, Zeng et al. 2013)

Σύμφωνα, λοιπόν, με τα παραπάνω (Εικόνα 47, Εικόνα 48) η κυρίαρχη φάση που καταβυθίζεται στο κυοφορούν διάλυμα είναι ο ανυδρίτης με το φαινόμενο της καταβύθισης είναι εντονότερο για χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος.

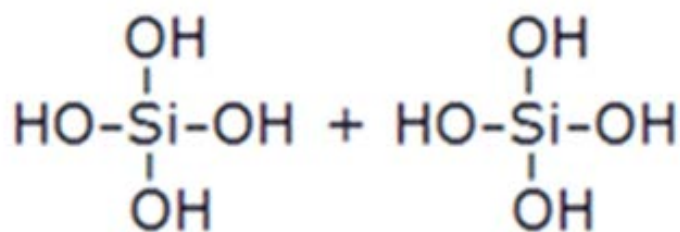
3.7.2 Πυρίτιο

Η συμπεριφορά του πυριτίου (Si) αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση, λόγω του σχηματισμού της γέλης πυριτίου. Ο σχηματισμός γέλης πυριτίου αποτελεί γνωστό φαινόμενο κατά την εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ. Στα πειράματα που διεξήχθησαν για μεταβαλλόμενη συγκέντρωση οξέος και πυκνότητα πολφού η παρουσία γέλης πυριτίου έλαβε χώρα σύμφωνα με τον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Μοτίβο εμφάνισης γέλης πυριτίου ανάλογα με τη συγκέντρωση οξέος και την πυκνότητα πολφού σε 90°C, 15min, <200μm μέγεθος κόκκου

Κανονικότητα οξέος (N)/ Πυκνότητα πολφού (%)	2%	5%	10%	20%
1 N	X	X	X	X
1,5 N	X	X	X	X
2 N	X	X	X	X
2,5 N	X	X	X	X
3 N	X	X	X	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση
3,5 N	X	X	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση
4 N	X	X	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση
5 N	X	X	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση
6 N	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση	Γέλη πυριτίου μετά τη διήθηση	Γέλη πυριτίου πριν τη διήθηση	Γέλη πυριτίου πριν τη διήθηση

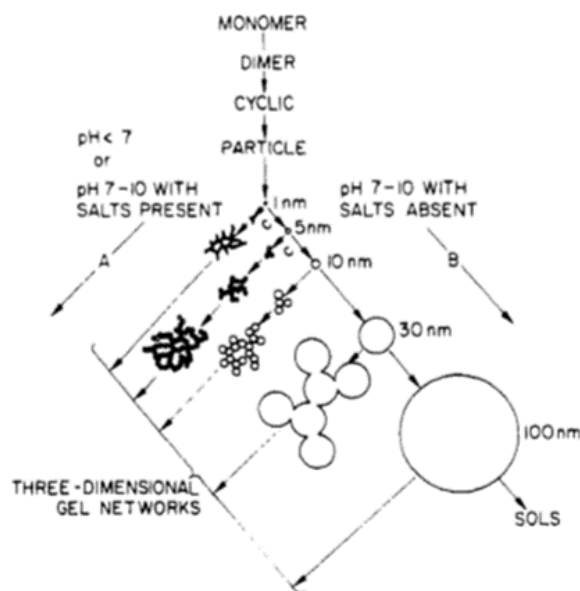
Η γέλη πυριτίου σχηματίζεται από τον πολυμερισμό του μονοπυριτικού οξέος Si(OH)₄, το οποίο αποτελεί τη διαλυτή φάση της πυριτίας που βρίσκεται σε ισορροπία με τις στερεές φάσεις (Wang, Zeng et al. 2013). Ουσιαστικά, το μονοπυριτικό οξύ Si(OH)₄ σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ευδιάλυτο. Όταν, όμως, σχηματίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των μορίων Si(OH)₄, με αποτέλεσμα να πολυμερίζεται (Εικόνα 49).



Εικόνα 49. Δημιουργία δεσμών μονοπρωτικού οξέος

Ο μηχανισμός της γέλης πυριτίου διακρίνεται σε τρία στάδια:

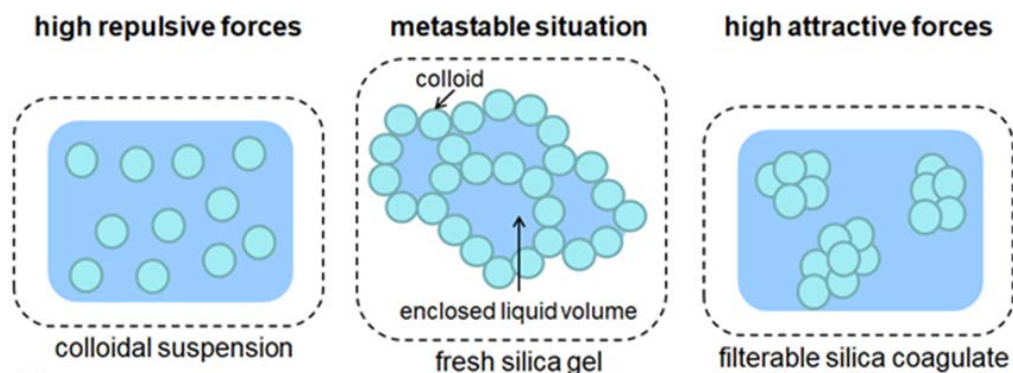
1. Ο πολυμερισμός του μονοπυριτικού οξέος για τον σχηματισμό τεμαχιδίων
2. Η ανάπτυξη των τεμαχιδίων
3. Η σύνδεση των τεμαχιδίων σε αλυσίδες, σαν δίκτυα, που τελικώς εκτείνονται μέσω του υγρού μέσου, μετατρέποντας το σε γέλη



Εικόνα 50. Μηχανισμός σχηματισμού γέλης πυριτίας

Όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 50* (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 SiO₂. Όταν αντίστοιχα, ένα διάλυμα μονομερούς Si(OH)₄ σχηματίζεται σε μια συγκέντρωση 100-200 ppm ως SiO₂, το μονομερές πολυμερίζεται δημιουργώντας τη γέλη πυριτίου. Το κύριο λειτουργικό πρόβλημα που δημιουργεί ο σχηματισμός γέλης πυριτίου κατά την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με H₂SO₄, 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 που δημιουργείται εμποδίζει τον διαχωρισμό του υγρού από το στερεό, τερματίζοντας όλη την υδρομεταλλουργική διεργασία, ενώ η δημιουργία γέλης στο διάλυμα μετά την διήθηση καθιστά μη διαχειρίσιμο το κυοφορούν διάλυμα για εξευγενισμό. Για αυτό τον λόγο, κατά την υδρομεταλλουργική διεργασία υλικών με μεγάλη συγκέντρωση σε πυρίτιο η δημιουργία γέλης πυριτίου πρέπει να αποφεύγεται.

Ο σχηματισμός της γέλης πυριτίου ελέγχεται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία της διεργασίας, η ιοντική ισχύς του διαλύματος, καθώς και ο χρόνος. Οι παράγοντες αυτοί δρουν ως ωθούσα δύναμη ώστε να διασπαστεί ο δεσμός ανάμεσα στα μόρια του μονοπυριτικού οξέος και να δημιουργηθεί ένα δευτερογενές ίζημα συσσωματώματος πυριτίου το οποίο είναι ευκολοδιάθητο (*Εικόνα 51*).



Εικόνα 51. Σχηματισμός δευτερογενούς ευκολοδιάλυτου ιζήματος πυριτίου.

Η αποφυγή της γέλης πυριτίου μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους. Ο πιο σύνηθες 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 (Davris, Stopic et al. 2017). Έτσι, σύμφωνα και με τα παραπάνω, στα πειράματα που διεξήχθησαν επειδή ο χρόνος εκχύλισης ήταν πολύ μικρός (15min), η εμφάνιση της γέλης πυριτίου έγινε αντιληπτή στο κυοφορούν διάλυμα στις περισσότερες περιπτώσεις μετά το πέρας της διήθησης και όταν είχαν επέλθει κάποιες ημέρες (Εικόνα 52). Εξαιρεση αποτέλεσαν τα δείγματα που εκχυλίστηκαν σε 6N θεικού οξέος και πυκνότητα πολφού 10% και 20% στους 90°C για 15 λεπτά στα οποία δεν πραγματοποιήθηκε διήθηση καθώς η υψηλή συγκέντρωση οξέος προώθησε το μηχανισμό εμφάνισης γέλης πυριτίου σε μικρότερο χρονικό διάστημα (Πίνακας 8). Η αποφυγή της γέλης πυριτίου μπορεί να επιτευχθεί με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οξέος προωθώντας τον μηχανισμό συσσωμάτωσης και καταβύθισης ευκολοδιάθητου SiO₂.



Εικόνα 52. Γέλη πυριτίου που σχηματίστηκε μετά το πέρας ημερών στο κυοφορούν διάλυμα.

4 Συμπεράσματα

Ο μεγάλος όγκος των παραγόμενων καταλοίπων βωξίτη αποτελεί κύριο περιβαλλοντικό ζήτημα της πρωτογενούς βιομηχανίας αλουμινίου. Κρίσιμα μέταλλα όπως οι Σπάνιες Γαίες που περιέχονται στο μέταλλευμα βωξίτη, εμπλουτίζονται στα κατάλοιπά του κατά τη μέθοδο Bayer. Μετρήσεις σε δείγμα ελληνικών καταλοίπων έδειξε 0,095% wt. σε Σπάνιες Γαίες με την συγκέντρωση σε Sc στα 100ppm. Στις δοκιμές εκχύλισης με οξέα που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση μικροκυμάτων μελετήθηκαν παράγοντες όπως το είδος του οξέος, η συγκέντρωση οξέος, η πυκνότητα πολφού, ο χρόνος παραμονής ενώ, έγινε και αξιολόγηση του σχηματισμού CaSO₄ και της γέλης πυριτίου κατά την εκχύλιση. Πιο συγκεκριμένα:

- ❖ Οι εκχυλίσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση θεικού και υδροχλωρικού οξέος με μικροκύματα έδωσαν παρόμοια και σε ορισμένες περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα ανακτήσεων από τη συμβατική μέθοδο, γεγονός που θέτει προοπτική στη χρήση των μικροκυμάτων ως μέθοδο εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη.
- ❖ Και στις δύο περιπτώσεις όλο το Na εκχυλίστηκε στο διάλυμα, ενώ το Ca διαλύθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό στο υδροχλωρικό οξύ από ότι στο θειικό λόγω της δημιουργίας ιζήματος CaSO₄.
- ❖ Με την αύξηση της συγκέντρωσης, το υδροχλωρικό οξύ εκχυλίζει το 90%-100% των Σπανίων Γαιών (Y, La, Nd, Ce) στα 6N, 2% πυκνότητα πολφού, 90°C, 15 λεπτά, με το ποσοστό του Sc να αγγίζει το 90%, με αντίστοιχη διάλυση 100% του Fe στο κυοφορούν διάλυμα.
- ❖ Αντίστοιχα, το θειικό οξύ προσδίδει ανακτήσεις στο εύρος 80%-93% για τις Σπάνιες Γαίες (Y, La, Nd, Ce) κατά την εκχύλιση, με το Sc να φτάνει το 60%. Ωστόσο, η εκχύλιση με τη χρήση θεικού οξέος συμβάλλει στην ενίσχυση της επιλεκτικότητας καθώς στις ίδιες συνθήκες διαλύεται το 47% του Fe.
- ❖ Η διερεύνηση συγκέντρωσης οξέος και πυκνότητας πολφού στην εκχύλιση με θειικό οξύ πραγματοποιήθηκε σε σταθερές συνθήκες 90°C για 15 λεπτά. Βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οξέος από 1N μέχρι 6N και η μείωση της πυκνότητας πολφού από 20% μέχρι 2%, αυξάνουν την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών από 5%-20% μέχρι και 82%-94% με την ανάκτηση του Sc να μην ξεπερνά το 60%.
- ❖ Αντίθετα, η βέλτιστη επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών και κυρίαρχα του Sc έναντι του Fe, παρατηρείται κατά τη μείωση της συγκέντρωσης του οξέος στο 1N και την αύξηση της πυκνότητας πολφού στο 20%.
- ❖ Κατά τη σύγκριση των ανακτήσεων των μετάλλων ενδιαφέροντος στις βέλτιστες συνθήκες μεταξύ της εκχύλισης με μικροκύματα και της συμβατικής εκχύλισης συμπεραίνεται ότι οι ανακτήσεις των Σπανίων Γαιών και του Sc ευνοούνται περισσότερο κατά τη συμβατική εκχύλιση, όμως η επιλεκτικότητα τους αυξάνεται ελαφρά κατά την εκχύλιση με μικροκύματα.
- ❖ Κατά την εκχύλιση σε υψηλές συγκεντρώσεις οξέος και υψηλή θερμοκρασία αντιμετωπίζεται το πρόβλημα καταβύθισης CaSO₄ και του σχηματισμού γέλης πυριτίου.

Η παρούσα διερεύνηση έδειξε ότι η εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με χρήση μικροκυμάτων πραγματοποιείται με επιτυχία εκχυλίζοντας μέχρι και το 100% των Σπανίων Γαιών για υψηλή συγκέντρωση οξέος και χαμηλή πυκνότητα πολφού, στους 90°C για 15 λεπτά. Παρόλα αυτά, η αποφυγή δημιουργίας γέλης πυριτίου στο τελικό παραγόμενο διάλυμα μετά την εκχύλιση χρήζει περαιτέρω διερεύνησης μιας και αποτελεί το κυρίαρχο πρόβλημα για τη λήψη πυκνού σε συγκέντρωση διαλύματος Σπανίων Γαιών για περαιτέρω εξευγενισμό.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Al-Harshseh, M. and S. Kingman (2004). "Microwave-assisted leaching—a review." Hydrometallurgy **73**(3-4): 189-203.

Azimi, G., V. G. Papangelakis and J. E. Dutrizac (2007). "Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions." Fluid Phase Equilibria **260**(2): 300-315.

Balomenos, E., I. Giannopoulou, D. Panias and I. Paspaliaris (2013). EAF Treatment for the Efficient and Complete Exploitation of the Bauxite Residue (Red Mud) Produced in the Bayer Process.

Bayca, S. U. (2013). "Microwave radiation leaching of colemanite in sulfuric acid solutions." Separation and Purification Technology **105**: 24-32.

Bertrand, G., D. Cassard, N. Arvanitidis and G. Stanley (2016). "Map of Critical Raw Material Deposits in Europe." Energy Procedia **97**(Supplement C): 44-50.

Binnemans, K., P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven and Y. Pontikes (2015). "Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review." Journal of Cleaner Production **99**(Supplement C): 17-38.

Binnemans, K., P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton and M. Buchert (2013). "Recycling of rare earths: a critical review." Journal of Cleaner Production **51**(Supplement C): 1-22.

Binnemans, K., Y. Pontikes, P. Jones, T. Van Gerven and B. Blanpain (2013). Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review.

Borra, C., B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review.

Borra, C. R., B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven (2016). "Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery." Journal of Sustainable Metallurgy **2**(1): 28-37.

Borra, C. R., B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven (2017). "Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching." Journal of Sustainable Metallurgy **3**(2): 393-404.

Borra, C. R., J. Mermans, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven (2016). "Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching." Minerals Engineering **92**: 151-159.

Borra, C. R., Y. Pontikes, K. Binnemans and T. Van Gerven (2015). "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)." Minerals Engineering **76**: 20-27.

Chassé, M., W. L. Griffin, S. Y. O'Reilly and G. Calas (2016). "Scandium speciation in a world-class lateritic deposit." Geochemical Perspectives Letters **3**(2): 105-114.

Chen, Z. (2011). "Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry." Journal of Rare Earths **29**(1): 1-6.

Davris, P., E. Balomenos, D. Panias and I. Paspaliaris (2016). "Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid." Hydrometallurgy **164**: 125-135.

Davris, P., S. Stopic, E. Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris and B. Friedrich (2017). "Leaching of rare earth elements from eudialyte concentrate by suppressing silica gel formation." Minerals Engineering **108**(Supplement C): 115-122.

Evans, K. (2016). "The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue." Journal of Sustainable Metallurgy **2**(4): 316-331.

Fulford, G. D., G. Lever and T. Sato (1991). Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud, Google Patents.

Gamboji (2014) "Scandium, USGS Mineral Commodity Summaries."

- Habashi, F. (2013). Extractive Metallurgy of Rare Earths.
- Jones, B. E. H. and R. J. Haynes (2011). "Bauxite Processing Residue: A Critical Review of Its Formation, Properties, Storage, and Revegetation." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **41**(3): 271-315.
- Kilicarslan, A., K. Onol, S. Basit and M. N. Saridede (2015). "Comparison of Microwave-Assisted and Conventional Leaching for Extraction of Copper from Chalcopyrite Concentrate." World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering **9**(9): 1088-1091.
- Klauber, C., M. Gräfe and G. Power (2011). "Bauxite residue issues: II. options for residue utilization." Hydrometallurgy **108**(1): 11-32.
- Kumar, S., R. Kumar and A. Bandopadhyay (2006). "Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries." Resources, Conservation and Recycling **48**(4): 301-314.
- Liu, Y. and R. Naidu (2014). "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals." Waste Management **34**(12): 2662-2673.
- Madakkaruppan, V., A. Pius, T. Sreenivas, N. Giri and C. Sarbajna (2016). "Influence of microwaves on the leaching kinetics of uraninite from a low grade ore in dilute sulfuric acid." Journal of hazardous materials **313**: 9-17.
- Meyer, F. M. (2004). "Availability of Bauxite Reserves." Natural Resources Research **13**(3): 161-172.
- Mulaba-Bafubiandi, A., J. Ndalamo and B. Mamba (2007). MICROWAVE-ASSISTED SO₂ FLUSHED ACID LEACHING OF MIXED COBALT-COPPER OXIDISED ORES. Proceedings of the Fourth Southern African Base Metals Conference.
- Ochsenkühn-Petropoulou, M. T., K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinou and C. E. Salmas (2002). "Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud." Industrial & engineering chemistry research **41**(23): 5794-5801.
- Ochsenkühn-Petropulu, M., T. Lyberopulu, K. M. Ochsenkühn and G. Parissakis (1996). "Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching." Analytica Chimica Acta **319**(1): 249-254.
- Ochsenkühn-Petropulu, M., T. Lyberopulu and G. Parissakis (1994). "Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production." Analytica Chimica Acta **296**(3): 305-313.
- Petrakova, O. V., A. V. Panov, S. N. Gorbachev, G. N. Klimentenok, A. V. Perestoronin, S. E. Vishnyakov and V. S. Anashkin (2015). Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery. Light Metals 2015, Springer: 93-96.
- Petrakova, O. V., A. V. Panov, S. N. Gorbachev, G. N. Klimentenok, A. V. Perestoronin, S. E. Vishnyakov and V. S. Anashkin (2016). Improved Efficiency of Red Mud Processing through Scandium Oxide Recovery. Light Metals 2015. M. Hyland. Cham, Springer International Publishing: 93-96.
- Pontikes, Y. and G. Angelopoulos (2013). Bauxite Residue in Cement and Cementitious Applications: Current Status and a Possible Way Forward.
- Power, G., M. Gräfe and C. Klauber (2011). "Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices." Hydrometallurgy **108**(1): 33-45.
- Qu, Y., H. Li, W. Tian, X. Wang, X. Wang, X. Jia, B. Shi, G. Song and Y. Tang (2015). "Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi." Minerals Engineering **81**: 1-4.
- Qu, Y. and B. Lian (2013). "Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10." Bioresource Technology **136**(Supplement C): 16-23.
- Trifonov (1963). The rare earth elements. London.

Turan, M. D., Z. A. Sari and J. D. Miller (2017). "Leaching of blended copper slag in microwave oven." Transactions of Nonferrous Metals Society of China **27**(6): 1404-1410.

Vind, J., A. Malfliet, B. Blanpain, P. E. Tsakiridis, A. H. Tkaczyk, V. Vassiliadou and D. Panias (2018). "Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue." Minerals **8**(2): 77.

Vind, J., A. Malfliet, C. Bonomi, P. Paiste, I. E. Sajó, B. Blanpain, A. H. Tkaczyk, V. Vassiliadou and D. Panias (2018). "Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue." Minerals Engineering **123**: 35-48.

Wang, S., H. Ang and M. Tadé (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes.

Wang, W., Y. Pranolo and C. Y. Cheng (2011). "Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review." Hydrometallurgy **108**(1): 100-108.

Wang, W., D. Zeng, Q. Chen and X. Yin (2013). "Experimental determination and modeling of gypsum and insoluble anhydrite solubility in the system CaSO₄-H₂SO₄-H₂O." Chemical Engineering Science **101**(Supplement C): 120-129.

Wen, T., Y. Zhao, Q. Xiao, Q. Ma, S. Kang, H. Li and S. Song (2017). "Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy." Results in Physics **7**: 2594-2600.

Whittington, B. I. (1996). "The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process." Hydrometallurgy **43**(1): 13-35.

Willem P. C. Duyvesteyn, G. F. P. (2014) "White paper: scandium. Sparks."

Zhai, X.-J., W. Qiang, F. Yan, C.-I. FAN and N.-j. LI (2010). "Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique." Transactions of Nonferrous Metals Society of China **20**: s77-s81.

Παράρτημα Ι

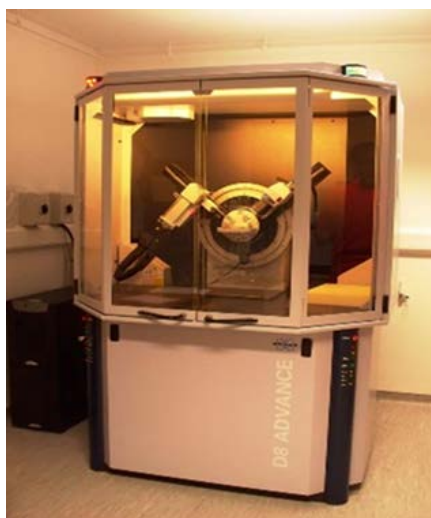
Όταν πρόκειται για τον χαρακτηρισμό κάποιου υλικού, ουσιαστικά, πρέπει να προσδιοριστούν η χημική και η ορυκτολογική σύσταση (ποσοτική και ποιοτική ανάλυση, αντίστοιχα) του υλικού όπως και κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του.

Για τον χαρακτηρισμό των καταλοίπων βωξίτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε για την ορυκτολογική ανάλυση η Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD), και για την χημική ανάλυση ο Φθορισμός ακτίνων X (X-RAY fluorescence –XRF), η Φασματομετρία Μάζας με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS), και η Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). 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 εκάστοτε δείγμα. Για την ανάλυση είναι απαραίτητη 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 (Εικόνα 53), το οποίο με τα κατάλληλα εξαρτήματα (ανιχνευτής, λυχνία, φίλτρο, κτλ) αποτελεί ένα σύστημα περίθλασης ικανό για τον προσδιορισμό της μικροδομής (μονοκρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων δειγμάτων) σε βάθος έρευνας και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυσή τους.

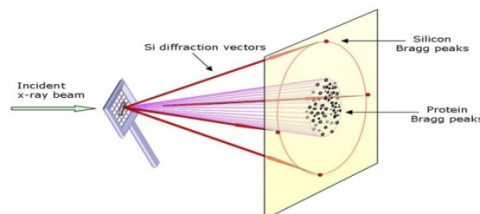


Εικόνα 53. Περιθλασιτόμετρο X-bruker Focus D8

Το δείγμα που χρησιμοποιείται είναι ένα κομμάτι από το πέτρωμα προς μελέτη. Αρχικά, το δείγμα πρέπει να κονιριοποιηθεί επαρκώς, ώστε να πάρει τη μορφή πούδρας, και στη συνέχεια να τοποθετηθεί σε ειδική επιφάνεια η οποία φέρει μια οπή (με διαβαθμίσεις) στο κέντρο της. Έπειτα, η επιφάνεια καλύπτεται προσεκτικά από ένα αρκετά λεπτό στρώμα χαλαζία (επίθεμα). Συνίσταται ιδιαίτερη προσοχή καθώς υπάρχει περίπτωση να μεταβληθεί ο προσανατολισμός των κρυστάλλων και να λάβουμε διαφορετικό, λανθασμένο αποτέλεσμα. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας το δείγμα είναι έτοιμο να τοποθετηθεί στο όργανο και να ξεκινήσουν οι μετρήσεις.

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X γνωστού μήκους κύματος λ , 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 ακτίνων X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων X που ανιχνεύτηκαν στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης (Εικόνα 54). 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 54. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X

Η Μέθοδος Λειτουργίας του Περιθλασίμετρου XRD:

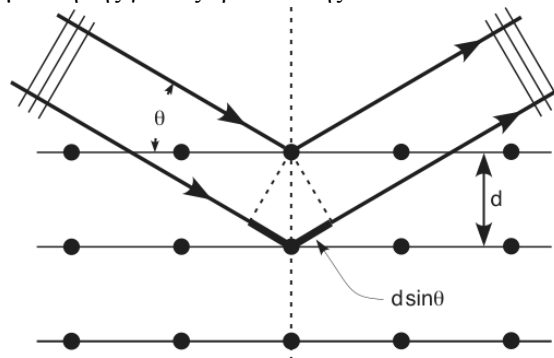
- Η πηγή των ακτίνων X είναι μια καθοδική λυχνία συνοδευόμενη από φίλτρο, ώστε η ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική.
- Το δείγμα σε μορφή σκόνης εισάγεται στον υποδοχέα ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται.
- Η ακτινοβολία, αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει 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 ακτίνων 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 λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ και αυτό που ζητείται είναι τα διαφορετικά d . Έτσι είτε παραμένει σταθερή η γωνία θ και μεταβάλλεται το μήκος κύματος λ μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση (Μέθοδος Laue) ή παραμένει σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Στη μέθοδο αυτή ο κρύσταλλος αλέθεται σε σκόνη, έτσι ώστε να αποτελείται από μικρούς (της τάξεως μερικών μm), κόκκους με τυχαίους προσανατολισμούς. Κάθε κόκκος θα δώσει σύμφωνη σκέδαση για συγκεκριμένες γωνίες, για μονοχρωματική ακτινοβολία, δηλαδή θα συμπεριφέρεται ως ανεξάρτητος κρύσταλλος. Όμως, τυχαία θα υπάρχουν αρκετές ομάδες κόκκων με τον ίδιο πάντα προσανατολισμό. Στη μέθοδο αυτή ωστόσο, ως σημείο αναφοράς για τις γωνίες πρόσπτωσης θ λαμβάνεται η εξωτερική επιφάνεια του δείγματος. Έτσι όταν οι ακτίνες - X προσπίπτουν στο δείγμα με συγκεκριμένη γωνία τότε μόνο οι κόκκοι οι οποίοι τυχαία συμβαίνει να έχουν παράλληλα με την επιφάνεια εκείνα τα επίπεδα ισαπόστασης d , ώστε για την γωνία πρόσπτωσης θ να επαληθεύεται η εξίσωση Bragg $\lambda=2d\sin\theta$, θα δώσουν σήμα (ανάκλαση). Η ανάκλαση αυτή (για την συγκεκριμένη γωνία) θα προέρχεται μόνο από την ομάδα επιπέδων τα οποία είναι παράλληλα με την επιφάνεια του δείγματος. Καθώς το δείγμα θα περιστρέφεται θα έρθουν 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. Ο αριθμός των εξαρτάται από το πλήθος των κόκκων στους οποίους έχει θρυμματισθεί κατά την άλεση ο αρχικός κρύσταλλος.

Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg :
 $n\lambda = 2d\sin\theta$, όπου :

- n ακέραιος αριθμός
- λ το μήκος κύματος των ακτίνων X
- d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου
- θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης



Εικόνα 55. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο

Σε ένα διάγραμμα, έντασης-γωνίας πρόσπτωσης ακτινοβολίας, στη γωνία θ για την οποία η περιθλώμενη ακτινοβολία ενισχύεται, δημιουργείται μια κορυφή (Εικόνα 55). Από την τιμή της γωνίας θ 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 τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιόμετρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση d .

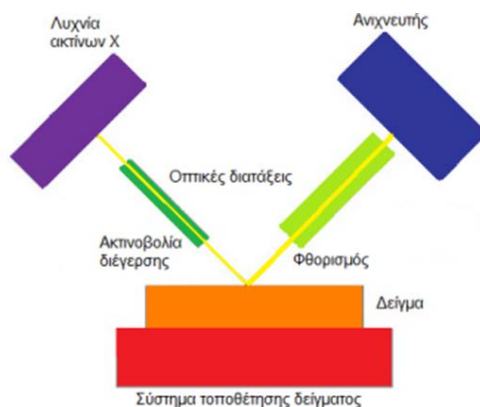
Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

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

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

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

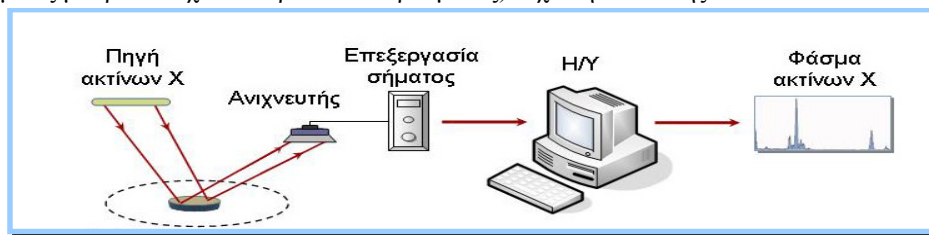
Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή «δευτερογενών» ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των 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 (Εικόνα 56).



Εικόνα 56. Διάταξη XRF

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 57. 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 (Εικόνα 57).

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

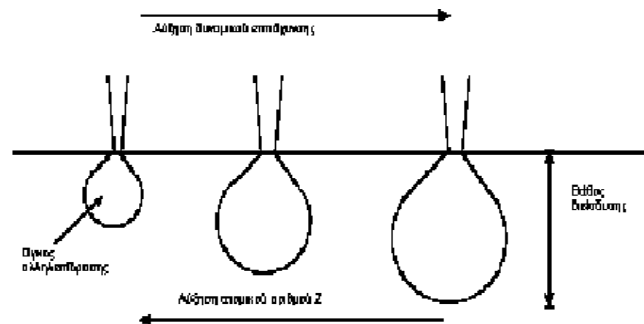
Συνοψίζοντας, το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων X, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο μέρος της ενέργειας απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του.

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 εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. 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 διείσδυσης.

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 58).

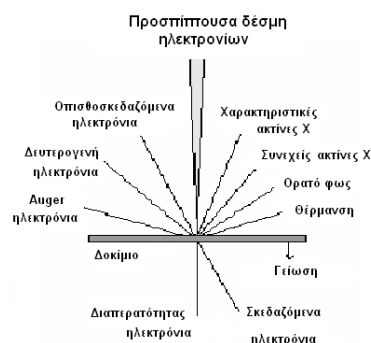


Εικόνα 58. Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους:

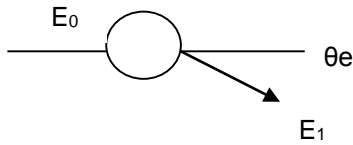
1. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
2. Διάμετρο της δέσμης (spot size)
3. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην (Εικόνα 59) και περιλαμβάνουν:

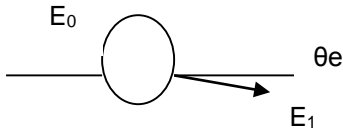


Εικόνα 59. Αλληλεπίδραση δέσμης - δείγματος

- Φόρτιση (Charging). Συσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγώγιμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης).
- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων (Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας).



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

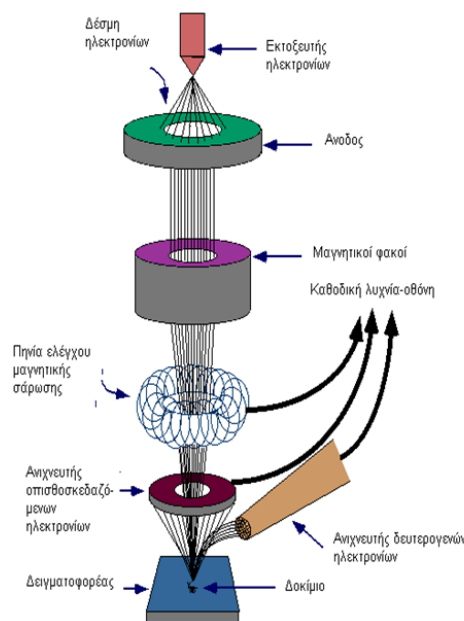


- Θέρμανση του δείγματος

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 τα εξής (Εικόνα 60):

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 σύρωσης, επιτυγχάνεται 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 60. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

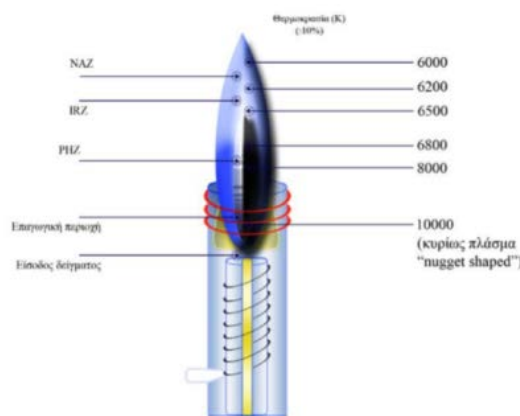
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

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 61), όπου παρουσιάζονται οι διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές της φλόγας.

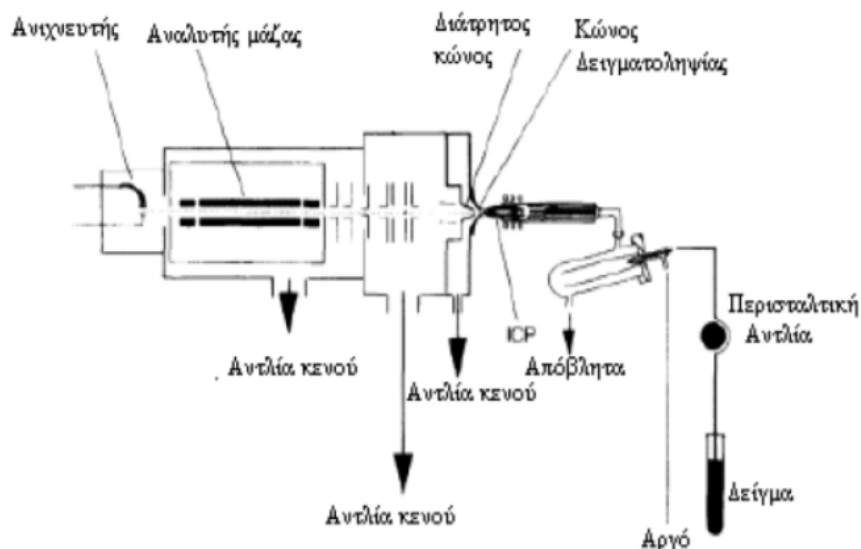


Εικόνα 61. Θερμοκρασιακές περιοχές και ζώνες σε μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος

Ένα όργανο ICP-MS έχει σαν ατομοποιητή το ICP. Τα κυριότερα μέρη του οργάνου παρουσιάζονται στην (Εικόνα 62) και είναι:

- Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
- Η πηγή ιόντων ICP
- Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
- Σύστημα κενού
- Ο αναλυτής μάζας

- Ο ανιχνευτής των ιόντων
- Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.



Εικόνα 62. Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

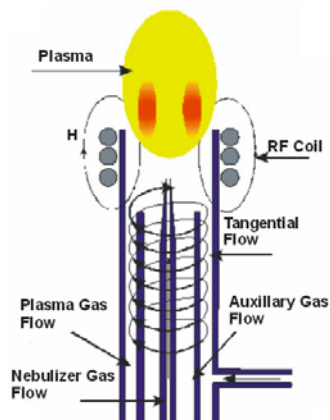
5. Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES)

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' ό,τι οι συμβατικές 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 επιμιολύνσεων του δείγματος.

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

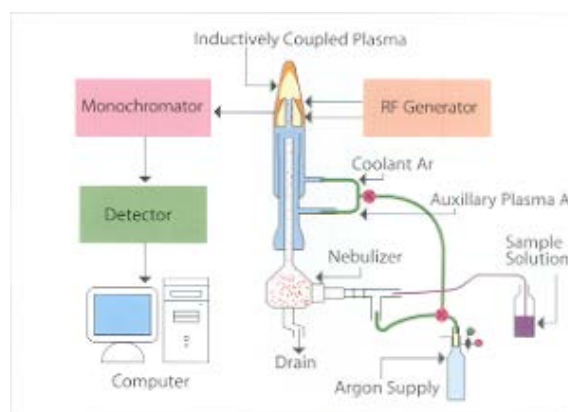
Η βασική διαφορά μεταξύ της ICP-AES και της κλασικής φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με σπινθήρα ή τόξο έγκειται στη χρήση πλάσματος αργού για τη διέγερση του δείγματος. Στην Εικόνα 63 παρουσιάζεται η δημιουργία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στον αντίστοιχο καυστήρα.



Εικόνα 63. 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/ 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 στοιχεία του περιοδικού συστήματος, σχηματίζοντας ως επί το πλείστον ιόντα απλού φορτίου, αφού προηγηθούν οι διαδικασίες της εξάτμισης, διάστασης και διέγερσης (Εικόνα 64).

Η ICP-AES μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος φλογοφωτομετρίας όπου 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 64. 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.