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

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΟΞΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στυλιανή Κοντοπούλου

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020

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

ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΤΑΒΥΘΙΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΤΑΛΟΙΠΩΝ ΒΩΞΙΤΗ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΟΞΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στυλιανή Κοντοπούλου

Επιβλέπων : Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ……../……../2020

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής ……...……. (Υπογραφή)
Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής……..... (Υπογραφή)
Ταξιάρχου Μαρία, Επίκουρη Καθηγήτρια ….....……..... (Υπογραφή)

Copyright © Στυλιανή Κοντοπούλου, 2020
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserve.

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία που έχει θέμα την «Μελέτη καταβύθισης σιδήρου από υδατικά διαλύματα εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος «Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων» της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών και έγινε υπό την επίβλεψη του κ.Δημήτριου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών.

Η εργαστηριακή έρευνα, που έγινε στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής. Στη Διπλωματική Εργασία αυτή μελετήθηκε η εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ ώστε να πραγματοποιηθούν πειράματα καταβύθισης σιδήρου ως ζαροσίτη. Ειδικότερα, μελετήθηκαν πειραματικά οι συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορούν να απομακρυνθούν ο σίδηρος και το αργίλιο από το κυοφορούν διάλυμα μέσω της καταβύθισης με στόχο την ανάπτυξη μίας διεργασίας αξιοποίησης καταλοίπων βωξίτη που θα μπορούσε να εφαρμόστει σε βιομηχανική κλίμακα.

Αρχικά, επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, για την αρωγή και την καθοδήγησή του κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και στη μετέπειτα μελέτη των αποτελεσμάτων. Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στις ερευνήτριες Αναστασία Πηλιχού και Ελένη Μικέλη του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για τη βοήθεια και την υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής Εργασίας μου και για όλες τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή μελέτη συγκεκριμένων υδρομεταλλουργικών διεργασιών, και κυρίως της χημικής καταβύθισης του σιδήρου από διαλύματα εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ, για την διευκόλυνση της αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος ως πηγή σπάνιων γαιών και σκανδίου. Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κατάλοιπο της μεθόδου Bayer , κατά την οποία παράγεται αλουμίνα, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη μετάλλευμα βωξίτη. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας τα κατάλοιπα βωξίτη προέρχονται από ελληνικούς βωξίτες και ειδικότερα από το Αλουμίνιο της Ελλάδας.

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο τρόπος παραγωγής των καταλοίπων βωξίτη και γίνεται μία ερευνητική ανασκόπηση των τεχνολογιών αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος. Στη συνέχεια του θεωρητικού μέρους, η εργασία εστιάζει στην απομάκρυνση του σιδήρου δια της χημικής του καταβύθισης και εξετάζει τις υπάρχουσες μεθόδους καταβύθισης του ενώ εμβανθύνει στην καταβύθιση ζαροσίτη που επιχειρείται και πειραματικά. Η εργασία ολοκληρώνεται με το πειραματικό μέρος και τα συμπεράσματα όπου παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν βάσει παρατηρήσεων και αναλύσεων.

Abstract

In this dissertation, a laboratory study of specific hydrometallurgical processes, in particular the chemical precipitation of iron from bauxite residue extraction solutions with sulphuric acid, was carried out to facilitate the exploitation of red mud as a source of rare earth elements and scandium. Red mud is the residue of the Bayer method that accepts as raw material bauxite ore and produces pure alumina and in the experiments of this work the bauxite residues come from Greek bauxites and in particular from Aluminium of Greece.

More specifically, the first chapter presents the way bauxite residues are produced and a research review of the technologies for the exploitation of red mud is carried out. Following the theoretical part, the work focuses on the removal of iron by its chemical precipitation and examines its existing methods of precipitation while it immerses itself in the precipitation of jarosite which was also attempted experimentally. The work concludes with the experimental part and the conclusions where the results obtained based on observations and analysis are represented and commented.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Πεταλοειδούς διατομής οχετός απόθεσης ξηρών καταλοίπων βωξίτη(19) 18
Εικόνα 2: Οι σπάνιες γαίες στον Περιοδικό Πίνακα (43) 23
Εικόνα 3: Σημαντικές αποθέσεις Σπάνιων Γαιών: 1) Μαλαισία, 2) Ινδονησία, 3) Ταϊβάν, 4) Κορέα, 5) Δυτική Αστραλία, 6) Το Ορυχείο Mary Kathleen στην Αυστραλία, 7) Radium Hill, Αυστραλία, 8) New South Wales, Αυστραλία, 9) Bear Valley, Μοντάνα, 10) Mountain Pass, Καλιφόρνια. (Adams, 1973)(1) 23
Εικόνα 4: Στερεά κατάλοιπα βωξίτη προς εκχύλιση 39
Εικόνα 5: Οργανολογία Εκχυλίσεων 40
Εικόνα 6: Στερεά της εκχύλισης Κ.Β. με H_2SO_4 41
Εικόνα 7: Αντλία για διήθηση υπό κενό Εικόνα 8: Κυοφορούν διάλυμα PLS 42
Εικόνα 9: Ομογενοποιημένο κυοφορούν διάλυμα εκχυλίσεων (PLS) 2,35 L 43
Εικόνα 10: Πειραματική Διάταξη Καταβυθίσεων 44
Εικόνα 11: Αλλαγή χρώματος του PLS καθώς αυξάνεται το pH 45
Εικόνα 12: Ίζημα μετά τη διήθηση 46
Εικόνα 13: Ένυδρο Ίζημα 46
Εικόνα 14: Διάλυμα υψηλού ιξώδους 50

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας 38
Διάγραμμα 2: Καμπύλες Τιτλοδοτήσεων 2-9 48
Διάγραμμα 3: Καμπύλες τιτλοδοτήσεων Τ4, Τ7 και Τ9 και Πειράματα καταβυθίσεων Ρ3, Ρ4, Ρ5, Ρ6, Ρ7 48
Διάγραμμα 4: Μεταβολή του pH με αύξηση της θερμοκρασίας 50
Διάγραμμα 5: ΔιάγραμμαFT-IR των στερεών καταβυθισθέντων των πειραμάτων Ρ3, Ρ5, Ρ7 51

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Κύρια ορυκτά του Βωξίτη (48) 11
Πίνακας 2: Περιοχές pH καταβύθισης μετάλλων σε συνθετικό διάλυμα (35) 29
Πίνακας 3: Χημική σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη από το Αλουμίνιο της Ελλάδας .. 39
Πίνακας 4: Ανακτήσεις μετάλλων στο ομογενοποιημένο κυοφορούν διάλυμα εκχυλίσεων 42
Πίνακας 5: Συνθήκες Πειραμάτων Τιτλοδοτήσεων 48
Πίνακας 6: Ποσοστά απομάκρυνσης Fe και Al από το κυοφορούν διάλυμα 49

Περιεχόμενα

Πρόλογος 5
Περίληψη 6
Abstract.....7
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 10
Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας 10
Κεφάλαιο 1^{ο} : Κατάλοιπα Βωξίτη 11
1.1. Παραγωγή Καταλοίπων Βωξίτη 11
1.1.1. Βωξίτης.....11
1.1.2. Μέθοδος Bayer 13
1.1.3. Απόθεση των Καταλοίπων Βωξίτη και Περιβαλλοντικά Προβλήματα 15
1.2. Προσπάθειες Αξιοποίησης Καταλοίπων Βωξίτη 20
1.2.1. Υδρομεταλλουργική Επεξεργασία Κ.Β. για Ανάκτηση Sc και REEs 21
1.2.1.2. Σπάνιες Γαίες 22
1.2.1.3. Το Σκάνδιο 24
Κεφάλαιο 2^{ο}: Απομάκρυνση Σιδήρου από Διαλύματα Μέσω της Χημικής Καταβύθισης 26
2.1. Καταβύθιση Γκαιτίτη 31
2.2. Καταβύθιση Ζαροσίτη 32
2.3. Καταβύθιση Αιματίτη 36
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 37
Κεφάλαιο 1^{ο}: Πειραματικές Διαδικασίες.....37
1.1. Παρασκευή Διαλύματος Εκχύλισης από Κατάλοιπα Βωξίτη 40
1.1.1. Οργανολογία Πειραμάτων Εκχύλισης 40
1.1.2. Πειραματική διαδικασία εκχύλισης 41
1.2. Τιτλοδότηση Κυοφορούντος Διαλύματος (PLS) με NaOH..... 43
1.2.1. Οργανολογία Πειραμάτων Τιτλοδότησης 43
1.2.2. Πειραματική Διαδικασία Τιτλοδότησης 43
1.3. Πειράματα Καταβύθισης 45
1.3.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)..... 47
Κεφάλαιο 2^{ο}: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων και Σχολιασμός 47
2.1. Καμπύλη Τιτλοδότησης 47
2.2. Πειράματα Καταβύθισης..... 49
Συμπεράσματα 53
Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....54
Βιβλιογραφία 55

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εφαρμογή μίας υδρομεταλλουργικής κατεργασίας καταλοιπών βωξίτη με στόχο την ευκολότερη αξιοποίηση τους και τελικά την ανάκτηση μεταλλικών αξιών από βιομηχανικά απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, στη Διπλωματική Εργασία μελετάται η απομάκρυνση σιδήρου από κυοφορούν διάλυμα εκχυλίσεως καταλοίπων βωξίτη, προερχόμενων από το Αλουμίνιο της Ελλάδας, με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης. Επιπλέον, η μελέτη επικεντρώνεται στην καταβύθιση ζαροσίτη που είναι μία μέθοδος που εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία στη βιομηχανία του ψευδαργύρου.

Κεφάλαιο 1^{ο} : Κατάλοιπα Βωξίτη

1.1. Παραγωγή Καταλοίπων Βωξίτη

1.1.1. Βωξίτης

Ο βωξίτης αποτελεί τη βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας και κατ' επέκταση αλουμινίου. Πρόκειται για ένα ιζηματογενές πέτρωμα, μίγμα μεταλλικών οξειδίων, που πήρε το όνομά του από τη γαλλική πόλη Baux, όπου ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά κοιτάσματά του. Στον ελληνικό χώρο, η ζώνη Ελικώνα – Παρνασσού – Γκιώνας διαθέτει τα σημαντικότερα γνωστά κοιτάσματα βωξίτη, που εκτιμώνται σε περίπου 100 εκ. τόνους. Ο ελληνικός βωξίτης είναι διασπορικού τύπου και η σύνθεσή του αποτελείται από 1 μόριο κρυσταλλικού νερού ανά 1 μόριο αλουμίνας (οξείδιο του αργιλίου) (13).

Ο όρος βωξίτης, στις μέρες μας, χρησιμοποιείται γενικά, για το χαρακτηρισμό σχηματισμών που περιέχουν σημαντικές ποσότητες ορυκτών του υδροξειδίου του αργιλίου. Πρόκειται για υπολειμματικούς σχηματισμούς που προκύπτουν από την αποσάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλλοπυριτικές ενώσεις, με χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο (48).

Τα τρία κυριότερα ορυκτά των βωξιτών είναι: ο γιββσίτης, ο βαιμίτης και το διάσπορο. Στον Πίνακα 1 φαίνονται τα κύρια χαρακτηριστικά των ορυκτών αυτών:

Πίνακας 1 Κύρια ορυκτά του Βωξίτη (48)

ΟΡΥΚΤΟ	ΓΙΒΒΣΙΤΗΣ	ΒΑΙΜΙΤΗΣ	ΔΙΑΣΠΟΡΟ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	Al_2O_3 $3H_2O$ ή γ-$Al(OH)_3$	Al_2O_3 H_2O ή γ-AlOOH	Al_2O_3 H_2O ή α-AlOOH
% Al	65,4%	85%	85%
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ(gr/cm^3)	2,42	3,01	3,44
ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ (^{o}C)	150	350	450

Άλλα ορυκτά που μπορεί να εμπεριέχονται στους βωξίτες είναι υδροξείδια ή οξείδια του σιδήρου και ένυδρα αργιλικά ορυκτά. Τα βασικότερα ορυκτά του σιδήρου είναι: ο γκαιτίτης (α-FeOOH), ο λεπιδοκροκίτης (γ- FeOOH) και ο λειμωνίτης (Fe_2O_3

n*H_2O). Σε μικρότερο ποσοστό μπορεί να μετέχουν και ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ο σιδηρίτης ($FeCO_3$), ο ιλμενίτης ($FeTiO_3$), ο ανατάσης (TiO_2), το ρουτίλιο και ο βρουκίτης (TiO_2). Από τα ένυδρα αργιλικά ορυκτά, τα βασικότερα είναι ο καολινίτης (H_4Al_2 Si_2O_9) και ο αλουσίτης. Στο βωξίτη μπορεί να συμμετέχουν και οξείδια του τιτανίου, οξείδια του μαγγανίου, σουλφίδια του σιδήρου (κυρίως σιδηροπυρίτης και μαρκασίτης), καθώς επίσης και πολλά άλλα στοιχεία, όπως V, Ga, P, F, Cr, Ni, U κ.ά. Ο σίδηρος , το μαγγάνιο και το τιτάνιο αποτελούν και τα επιβλαβή στοιχεία των βωξιτών. Η περιεκτικότητα δεν θα πρέπει να ξεπερνά το 1,5% σε Mn και το 1,8% σε Ti. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο έχει μικρότερη σημασία.

Το χρώμα των βωξιτών εξαρτάται από τη σύσταση τους και ιδιαίτερα από την παρουσία των οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου. Διακρίνονται σε:

1. Κόκκινους ή καστανοκόκκινους (παρουσία αιματίτη)
2. Κίτρινους (παρουσία γκαιτίτη)
3. Γκρίζους με μικρό ποσοστό οξειδίων του σιδήρου
4. Λευκούς (απουσία οξειδίων του σιδήρου)

Οι κύριες χρήσεις των βωξιτών μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

1. Ο βωξίτης αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνας
2. Στην παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων
3. Στην παραγωγή ορυκτών ινών
4. Ως συστατικό στην παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland
5. Ως ρυθμιστής της σκωρίας στην παραγωγή σιδήρου κ.α.

Ο βωξίτης χρησιμοποιείται, επίσης, στην παραγωγή λειαντικών και για την επίστρωση οδοστρωμάτων, διαδρόμων αεροδρομίων κ.ά. Συγκεκριμένα για την παραγωγή τεχνητού κορουνδίου χρησιμοποιείται βωξίτης, διασπορικός ή βαιμιτικός, με CaO < 0.5% και μέτρια περιεκτικότητα σε SiO_2, ενώ στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιείται λευκός βωξίτης με Fe_2O_3 περίπου 3% (48).

1.1.2. Μέθοδος Bayer

Η μέθοδος Bayer (1887-1892) ήταν μια σημαντική εφεύρεση στην επεξεργασία ορυκτών που επέτρεψε την οικονομική εξαγωγή της αλουμίνας από το μετάλλευμα του βωξίτη σε μεγάλη κλίμακα. Το 1877 ο Αυστριακός χημικός Karl Josef Bayer δουλεύοντας σε μια βιομηχανία υφασμάτων της Ρωσίας, ανακάλυψε ότι το υδροξείδιο του αργιλίου το οποίο καβυθίζεται από αλκαλικό διάλυμα είναι κρυσταλλικό και ως εκ τούτου μπορεί εύκολα να διαχωριστεί με φίλτρα και να ανακτηθεί. Αντίθετα σε όξινο διάλυμα, το ανωτέρω υδροξείδιο καταβυθίζεται σε κατάσταση γέλης (gel) και η ανάκτησή του είναι δύσκολη (30).

Η μέθοδος Bayer είναι μία υδρομεταλλουργική διεργασία, , κατά την οποία εκχυλίζεται από τον βωξίτη εκλεκτικά το αλουμίνιο, χρησιμοποιώντας πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH). Τυπικά, για την παραγωγή ενός τόνου αλούμινας απαιτούνται μεταξύ 1.9 και 3.6 τόνοι βωξίτη. Η διεργασία αυτή είναι κυκλική δηλαδή υπάρχει ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του μεγαλύτερου μέρους του NaOH και αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια τα οποία είναι: η προετοιμασία πρώτων υλών, εκχύλιση υπό πίεση με διάλυμα καυστικού νατρίου, η καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας και η θερμική διάσπαση ένυδρης αλουμίνας προς άνυδρη αλουμίνα (12).

Στο πρώτο στάδιο, το μετάλλευμα του βωξίτη θραύεται και λειοτριβείται μέχρι να αποκτήσει μια συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους κόκκων, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία της τροφοδοσίας. Ακόμη, μπορεί να γίνει και ανάμειξη διαφόρων τύπων βωξιτών, εφόσον αυτό είναι απαραίτητο, για να εξασφαλιστεί η ομοιομορφία της τροφοδοσίας ως προς τη χημική σύσταση.

Στο δεύτερο στάδιο, ο βωξίτης προσβάλλεται με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH σε αυτόκλειστα, υπό πίεση 5 – 6 atm και θερμοκρασία 150 – 220 ^{o}C. Από την κατεργασία αυτή προκύπτει ένα ισχυρά αλκαλικό διάλυμα με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση αργιλίου (υπέρκορο αργιλικό διάλυμα) και ένας πολφός, γνωστός ως «Ερυθρά Ιλύς», ο οποίος απομακρύνεται.

Στο επόμενο στάδιο γίνεται καταβύθιση της ένυδρης αλουμίνας από το υπέρκορο αργιλικό διάλυμα. Στόχος του σταδίου αυτού είναι να παραχθεί γιββσίτης συγκεκριμένων προδιαγραφών και έπειτα, να γίνει διαχωρισμός του ιζήματος $Al(OH)_3$, σε χονδρομερή γιββσίτη, που τροφοδοτεί το επόμενο στάδιο της πύρωσης

και σε λεπτομερή γιββσίτη, που αποτελεί τα φύτρα προς ανακύκλωση στο στάδιο της καταβύθισης.

Τελευταίο στάδιο αποτελεί η πύρωση της ένυδρης αλουμίνας. Στο στάδιο αυτό, πραγματοποιείται η θερμική διάσπαση της ένυδρης αλουμίνας, προκειμένου να παραχθεί αλουμίνα, που ικανοποιεί τις απαραίτητες προδιαγραφές για μεταλλουργική χρήση της (μεταλλουργική αλουμίνα).

Οι κύριες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο Bayer είναι ο βωξίτης, το υδροξείδιο του νατρίου και το οξείδιο ή υδροξείδιο του ασβεστίου ($CaO/Ca(OH)_2$). Σε μικρότερη ποσότητα εισάγονται συνθετικά οργανικά πρόσθετα. Ο ρόλος του CaO είναι πολλαπλός, αφού αυξάνει την απόδοση της διεργασίας μεγιστοποιώντας την διαλυτοποίηση του βαιμίτη και του διάσπορου, αντιδρά με το ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και επιτυγχάνεται ανάκτηση του NaOH. Μπορεί, επίσης, να αντιδράσει με το Ti και το P προς τιτανικά και φωσφορικά άλατα αντίστοιχα, ενώ παράλληλα ενισχύει τη μετατροπή του γκαιτίτη σε αιματίτη και αντιδρά με το οξαλικό νάτριο ($Na_2C_2O_4$) προς οξαλικό ασβέστιο. Τα προϊόντα καθιζάνουν ως ερυθρά ιλύς και έτσι μειώνονται οι προσμίξεις στο αιώρημα του αργυλικού νατρίου και ελαχιστοποιούνται οι απώλειες NaOH. Τα οργανικά που εισάγονται μπορεί να αφορούν τον έλεγχο των αλάτων/εστέρων του χουμικού οξέος, της καθίζησης των οξαλικών (οξυγονωμένοι υδρογονάνθρακες, αλειφατικά οξέα, οξυ-αλκύδια), του αφρισμού (υδρογονωμένα αλειφατικά οξέα), των κροκιδωτικών για την ερυθρά ιλύ στη φάση της καταβύθισης (πολυακρυλικά) ή στη φάση της εκχύλισης για την ανάκτηση του αργιλικού νατρίου (πολυακρυλαμίδια), ενώσεων για την μείωση του νερού πριν τη διαπύρωση, ενώσεων για τη βελτίωση των ρεολογικών χαρακτηριστικών του αιωρήματος βωξίτη.

Το κύριο απόβλητο της διεργασίας Bayer ονομάζεται ερυθρά ιλύς ή κατάλοιπα βωξίτη. Αποτελείται από το τμήμα του βωξίτη που δεν αντιδρά, το τμήμα του βωξίτη το οποίο έχει αντιδράσει προς σχηματισμό άλλων ενώσεων (αντίδραση με NaOH, $CaO/Ca(OH)_2$ ή οργανικές ενώσεις), από τα συστατικά που εισάγονται στην μέθοδο Bayer και παραμένουν στην αρχική τους κατάσταση, μετασχηματίζονται ή δεν ανακτώνται, όπως NaOH, $CaO/Ca(OH)_2$ και τέλος από τα υδροξείδια αργιλίου τα οποία δεν ανακτώνται, καθώς η απόδοση της διεργασίας δεν είναι 100%. Η ερυθρά ιλύς, όπως παράγεται είναι πυκνός υδατικός πολφός με pH μεταξύ 12 και 13. Περιέχει μεγάλη ποσότητα οξειδίων του σιδήρου και σε μικρότερα ποσοστά αργίλιο, ασβέστιο,

πυρίτιο και τιτάνιο. Είναι ιδιαίτερα λεπτομερής με μεγάλο ποσοστό κόκκων μικρότερο του ενός μm (31).

1.1.3. Απόθεση των Καταλοίπων Βωξίτη και Περιβαλλοντικά Προβλήματα

Ιστορική Αναδρομή

Το ζήτημα της επεξεργασίας των καταλοίπων βωξίτη προέκυψε ήδη από το 1887, με την ανάπτυξη της μεθόδου Bayer για την παραγωγή αλουμίνας καθώς έγινε αντιληπτό ότι δημιουργείται μεγάλος όγκος καταλοίπων. Ο ίδιος ο Bayer το 1892 παρατήρησε ότι μια αναπόφευκτη συνέπεια της μεθόδου του ήταν η παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων καταλοίπων που αναγνώρισε ως πιθανή πηγή σιδήρου.

Κατά τη διάρκεια του Β 'Παγκοσμίου Πολέμου χρησιμοποιήθηκαν κατάλοιπα βωξίτη ως πηγή αλουμίνας στις ΗΠΑ λόγω των περιορισμών στις εισαγωγές, ωστόσο, η διεργασία της φρύξης (sinter) στις χρησιμοποιούμενες διαδικασίες ήταν δαπανηρή και εγκαταλείφθηκε μετά τον πόλεμο. Τη δεκαετία του 1960, στις ΗΠΑ, ξεκινάει η προσπάθεια να βρεθούν πρακτικοί και οικονομικοί τρόποι αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη. Το 1966 το US Bureau of Mines (USBM) ξεκίνησε ένα πρόγραμμα έρευνας "για τον προσδιορισμό εφικτών χρήσεων της κόκκινης λάσπης" (46). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ενώ αναφερόμαστε σχεδόν πάντα στο παραπροϊόν της Bayer ως "κατάλοιπο βωξίτη" (bauxite residue-BR) ωστόσο χρησιμοποιείται συχνά και ο όρος "κόκκινη λάσπη ή ερυθρά ιλύς"(red mud). Το επίκεντρο του έργου ήταν η ανάπτυξη μεθόδων για άμεση αξιοποίηση ή ανάκτηση ανόργανων ουσιών από την ερυθρά ιλύ. Το κύριο κίνητρο για την έρευνα ήταν να βρεθεί μία λύση σε ένα περιβαλλοντικό ζήτημα, όπως προκύπτει από τη δήλωση ότι το κατάλοιπο “παρουσιάζει πρόβλημα αποθήκευσης καθώς συσσωρεύεται ως λάσπη” και “πρόβλημα ρύπανσης επειδή απορρίπτεται σε ποτάμια” (47). Η έκθεση του USBM παρουσίασε ποικίλους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα κατάλοιπα, είτε ως πηγή μετάλλων ή για χρήση σε οικοδομικά υλικά ή στη γεωργία. Τις επόμενες δεκαετίες διευρύνθηκε σε σημαντικό βαθμό η γνώση σχετικά με την εφαρμογή των καταλοίπων βωξίτη σε ένα ευρύ φάσμα πιθανών χρήσεων. Ωστόσο, μέχρι και σήμερα δεν αξιοποιούνται μεγάλες ποσότητες καταλοίπων σε

βιομηχανική κλίμακα και το πρόβλημα εξακολουθεί να ταλανίζει τη μεταλλουργική βιομηχανία αλουμινίου.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί λόγοι που δυσχεραίνουν τη χρήση των καταλοίπων βωξίτη: ο όγκος, η απόδοση, το κόστος και ο κίνδυνος, με τα τελευταία δύο να είναι πρωταρχικής σημασίας. Όσον αφορά το κόστος, υπάρχουν καλύτερες επιλογές για την εισαγωγή πρώτων υλών από παρθένες πηγές (χαμηλότερο κόστος για καλύτερες ποιότητες) που δεν συνοδεύονται από τους ίδιους κινδύνους όπως των καταλοίπων βωξίτη. Οι κίνδυνοι οφείλονται στη σύνθεση και σχετίζονται με την περιεκτικότητα σε διττανθρακικό νάτριο και βαρέα μέταλλα, την αλκαλικότητα καθώς και τα χαμηλά επίπεδα ραδιενεργών υλικών (2).

Αναμφισβήτητα, υπάρχει ήδη μεγάλο εύρος τεχνολογιών που μπορεί να αξιοποιήσει πλήρως τα κατάλοιπα βωξίτη, αλλά σαφώς πρέπει να ξεπεραστούν ορισμένα εμπόδια. Παρά τα περισσότερα από 50 χρόνια έρευνας και εκατοντάδων δημοσιεύσεων, ελάχιστα στοιχεία υπάρχουν σχετικά με τις δυνατές αξιοποιήσεις των καταλοίπων βωξίτη σε μεγάλη κλίμακα. Τα εμπόδια που πρέπει να ξεπεραστούν μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

Όγκος: Για να περιοριστεί σημαντικά η ποσότητα των υπολειμμάτων (120 Mtpa-million tonnes per annum) που προορίζονται για αποθήκευση, απαιτούνται χρήσεις που θα καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες των υπολειμμάτων. Ακόμη και για εφαρμογές σχετικά χαμηλής τεχνολογίας (π.χ. κατασκευή δρόμων) απαιτείται μεγάλη ποσότητα πόρων. Για τις εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (π.χ. ολοκληρωμένη παραγωγή μετάλλων προς μηδενικά απόβλητα) θα απαιτηθεί η εγκατάσταση ενός μεγάλου βιομηχανικού εργοστασίου, το οποίο αυξάνει σημαντικά τη δυσκολία εφαρμογής.

Απόδοση: Η απόδοση των καταλοίπων σε οποιαδήποτε εφαρμογή πρέπει να είναι ανταγωνιστική με τις εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με την ποιότητα, το κόστος και τον κίνδυνο. Οι προδιαγραφές για τα νέα προϊόντα πρέπει να ελεγχθούν ώστε να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις των πελατών και για να εξασφαλιστεί η εμπιστοσύνη τους, ακόμη και αν τα προϊόντα αυτά παρέχονται δωρεάν (π.χ. βάσει του ότι η αποθήκευση των καταλοίπων κοστίζει όπως και άλλα οφέλη που αντισταθμίζουν το κόστος παραγωγής τους).

Κόστος: Το κόστος είναι ένας σημαντικός παράγοντας διότι ακόμη δεν υπάρχει μία οικονομική προσέγγιση για τη διαχείριση των καταλοίπων βωξίτη που να αποδεικνύεται βιώσιμη. Η βιωσιμότητα παρεμποδίζεται καθώς για την εξασφάλιση της πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετές παράμετροι όπως είναι:

- το κόστος της διαχείρισης των καταλοίπων βωξίτη
- το επιπρόσθετο κόστος ώστε να μειωθεί η σόδα
- οι εξοικονομήσεις που θα μπορούσαν να αποκτηθούν από τη συγχρησιμοποίηση άλλων βιομηχανικών παραπροϊόντων ή αποβλήτων.

Κίνδυνος-Ρίσκο: Για οποιαδήποτε εφαρμογή, πρέπει να αποδειχθεί ότι ο σχετικός κίνδυνος είναι μικρότερος από τον κίνδυνο που συνεπάγεται η τρέχουσα αποθήκευση των καταλοίπων βωξίτη. Στους κινδύνους συμπεριλαμβάνονται θέματα υγείας, ασφάλειας και περιβάλλοντος που σχετίζονται με τη μεταφορά, την επεξεργασία και τις εφαρμογές των καταλοίπων, καθώς και το ρίσκο των επιχειρήσεων που σχετίζεται με το οικονομικό κόστος και την ποιότητα των προϊόντων (2).

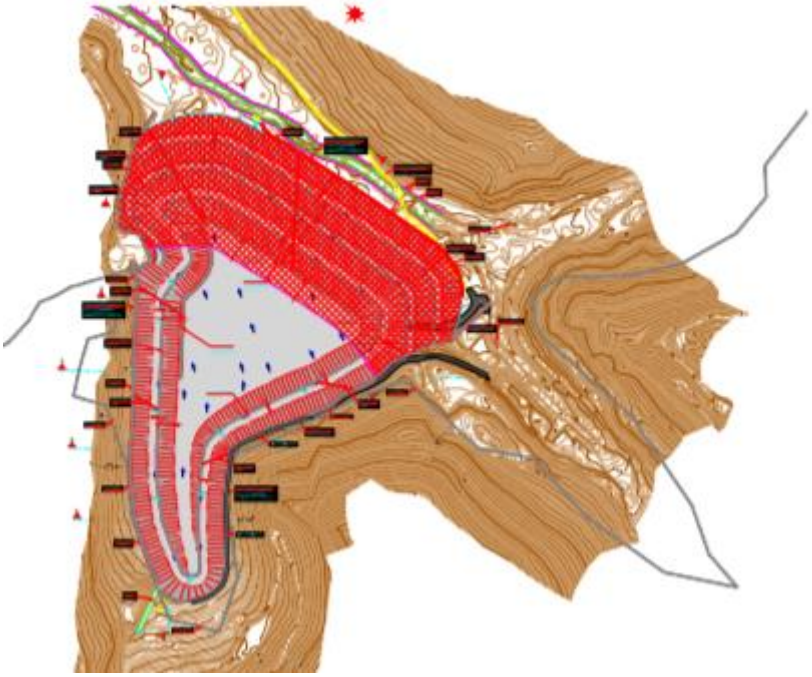
Τρόποι Απόθεσης Καταλοίπων Βωξίτη

Η απόθεση του μεγάλου όγκου ερυθράς ιλύος παγκοσμίως μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους:

- απόθεση του αραιού πολφού σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους στο έδαφος,
- απευθείας απόρριψη στη θάλασσα (στην Ευρώπη, με κοινοτικη οδηγία, προβλέπεται η απαγόρευση της έως το 2025),
- απόθεση σε παραλίες πίσω από αναχώματα και
- απόθεση ερυθράς ιλύος υψηλής πυκνότητας πολφού σε ασφαλείς στεγανούς χώρους (18).

Αναφέρεται ότι επί συνόλου 84 εργοστασίων αλουμίνας παγκοσμίως μόνο 7 εφαρμόζουν ακόμα την πρακτική της απόθεσης στη θάλασσα δεδομένης της έλλειψης ικανών χερσαίων εκτάσεων για την απόθεση στη στεριά. Παραδείγματα εργοστασίων στην Ινδία με σύστημα υγρής απόθεσης των καταλοίπων βωξίτη αποτελούν τα INDAL (Muri), BALCO (Korba), NALCO (Damonjodi) (44).

Για την απόθεση των καταλοίπων βωξίτη, για περιβαντολογικούς λόγους, προτιμάται από την βιομηχανία η ξηρά απόθεση καταλοίπων. Αρχικά διενεργείται λεπτομερής οριστική μελέτη απόθεσης που συμπεριλαμβάνει την εξέταση εναλλακτικών λύσεων, το σχεδιασμό των σταδίων απόθεσης και το σχεδιασμό των υδραυλικών έργων. Εμπεριέχεται στην ανωτέρω μελέτη και η τεχνική περιγραφή εργασιών κατασκευής σταδίων απόθεσης με προμέτρηση και προϋπολογισμό σταδίων απόθεσης. Σύμφωνα με το φυσικό ανάγλυφο διαμορφώνονται τα πρανή με την απαιτούμενη κλίση για την απόθεση του υλικού , σχεδιάζονται συμπυκνωμένες ζώνες απόθεσης των καταλοίπων και σχεδιάζονται τα υδραυλικά διευθέτησης των ρεμάτων που διέρχονται από την περιοχή με διευθέτηση κοίτης και κατασκετή οχετού πεταλοειδούς διατομής (Εικόνα 1) αλλά και με σχεδιασμό περιμετρικών τάφρων αποστράγγισης (19).



Εικόνα 1: Πεταλοειδούς διατομής οχετός απόθεσης ξηρών καταλοίπων βωξίτη(19)

Με βάση την παγκόσμια απογραφή των καταλοίπων βωξίτη που αποθηκεύονται επί του παρόντος σε χερσαία βάση εκτιμάται ότι υπερβαίνουν τα 2,7 δισεκατομμύρια τόνους (Bt), με ετήσιο ρυθμό αύξησης περίπου 120 εκατομμυρίων τόνων (Mtpa) (μέχρι και την απογραφή του 2016). Η ποσότητα της ερυθράς ιλύος που παράγεται εξαρτάται από την σύσταση των βωξιτών αλλά υπολογίζεται κατά μέσο όρο 1.06 ερυθρά ιλύς/ τόνο παραγόμενης αλουμίνας. Δηλαδή για την ελληνική παραγωγή

ισοδυναμεί σε περίπου 730.000 τόνους τον χρόνο (σύμφωνα με τον Όμιλο Μυτιληναίο, 31/01/2019, παράγονται περίπου 2000 τόνοι καταλοίπων κάθε μέρα). Η μελλοντική διαχείριση των καταλοίπων προκαλεί περιβαλλοντική ανησυχία. Ο πρωταρχικός στόχος είναι να εξεταστούν οι ελπιδοφόρες επιλογές, τα εμπόδια που υπάρχουν και η αναγνώριση των υφιστάμενων κενών γνώσης έτσι ώστε να είναι δυνατή η αποτελεσματική χρήση των καταλοίπων βωξίτη σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα (2), (3).

1.2. Προσπάθειες Αξιοποίησης Καταλοίπων Βωξίτη

Για να περιοριστεί το πρόβλημα των καταλοίπων βωξίτη, γίνονται προσπάθειες ώστε να βρεθούν βιώσιμοι τρόποι επαναχρησιμοποίησης τους, δηλαδή τα κατάλοιπα λαμβάνονται ως παραπροϊόντα και όχι ως απόβλητα από το χώρο του εργοστασίου παραγωγής αλουμίνας και ακολουθεί η χρήση τους για μια άλλη ξεχωριστή εφαρμογή. Αν και τα κατάλοιπα βωξίτη προέρχονται από διαφορετικούς βωξίτες (καρστικούς , λατεριτικούς) παρουσιάζουν ομοιότητες. Ωστόσο η σύνθεση τους και η θέση των καταλοίπων μπορούν να επηρεάσουν την καταλληλότητά τους για δεδομένο τύπο χρήσης.

Πιθανές χρήσεις των καταλοίπων βωξίτη:

1. Στη βιομηχανία κεραμιδιών (αντικατάσταση του πηλού)
2. Κατασκευή τούβλων από γεωπολυμερή
3. Στην κατασκευή δρόμων και στην αποκατάσταση εδάφους
4. Ως κάλυμμα χώρου υγειονομική ταφής
5. Στη βιομηχανία τσιμέντου (αποτελεί καλή πηγή σιδήρου στο κλίνκερ)

   (34), (4)

Η κυριότερη αξιοποίηση των μεγάλων όγκων ερυθράς ιλύος είναι για την παραγωγή τσιμέντου που αποτελεί την πρώτη ύλη για την παραγωγή δομικών υλικών. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι κατά την επεξεργασία της προκύπτει αυξημένο ποσοστό περιεκτικότητας βαρέων μετάλλων (20).

Επιπλέον, τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως αδρανή υλικά. Οι κύριες εφαρμογές τους είναι ως υπόστρωμα σε δρόμους , στην αποκοτάσταση μεταλλείων και σε εφαρμογές όπως ΧΥΤΑ (Χώρος Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων) (22).

Τα τελευταία χρόνια γίνονται έρευνες για την εύρεση πρόσθετων τρόπων αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος. Θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από τη βιομηχανία στην αποχλωρίωση και υδρογόνωση οργανικών ενώσεων, στην καταλυτική οξείδωση οργανικών ενώσεων, στην καταλυτική καύση του CH_4, στην μετατροπή παραπροϊόντων πλαστικού και ορυκτέλαιου από αστικά απόβλητα σε καύσιμο και σε άλλες διεργασίες (21). Επίσης, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υλικό

προσρόφησης για κατακράτηση διοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου αερίων και υγρών ρευμάτων. Στα υγρά ρεύματα χρησιμοποιείται η ερυθρά ιλύς για την αδρανοποίηση όξινων εκχυλισμάτων (23). Συν τοις άλλοις αξιοποιείται και για την απομάκρυνση μολύβδου και αζώτου από λύματα (24) καθώς και για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων (25), (27). Λόγω της αλκαλικής της φύσης η ερυθρά ιλύς έχει χρησιμοποιηθεί σε όξινα εδάφη και σε αμώδη εδάφη για μεγαλύτερη κατακράτηση του μολύβδου (26).

Μπορούν να γίνουν διεργασίες μεταλλουργικής ανάκτησης (οξειδίων σιδήρου, τιτανίου αργιλίου, βαναδίου, χρωμίου καθώς και σπάνιων γαιών) καθώς εμπεριέχονται σημαντικές ποσότητες μετάλλων και σπάνιων γαιών, όμως τα κατάλοιπα μπορεί να εμπεριέχουν βλαβερά συστατικά όπως βαρέα μέταλλα και φυσικά ραδιενεργά στοιχεία.

1.2.1. Υδρομεταλλουργική Επεξεργασία Κ.Β. για Ανάκτηση Sc και REEs

Οι σπάνιες γαίες είναι δυνατό να ανακτηθούν από τα κατάλοιπα βωξίτη είτε με υδρομεταλλουργικές διεργασίες είτε με συνδυασμό πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών (3).

Η διαδικασία εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με αραιωμένο νιτρικό οξύ έχει επιτευχθεί σε πιλοτική κλίμακα για την ανάκτηση σκανδίου. Η εκχύλιση των σπάνιων γαιών με νιτρικό οξύ (HNO_3) βρέθηκε πειραματικά να προσφέρει καλύτερη ανάκτηση και επιλεκτικότητα του σκανδίου έναντι του σιδήρου. Ωστόσο, η εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με νιτρικό οξύ δεν συμβαδίζει με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς της ΕΕ για τη διάθεση στερεών αποβλήτων και έχει σημαντικά υψηλότερο λειτουργικό κόστος (7). Σημειώνεται από τους Petrakova και τους συνεργάτες της ότι η εκχύλιση με νιτρικό οξύ θα μπορούσε να δημιουργεί πρόβλημα λόγω της απορρόφησης των νιτρικών ιόντων στα κατάλοιπα και να απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για την αφαίρεσή τους. Ακόμη έχει βρεθεί πειραματικά πως ο σίδηρος διαλυτοποιείται πιο εύκολα κατά την εκχύλιση του με υδροχλωρικό οξύ παρά με το νιτρικό οξύ.

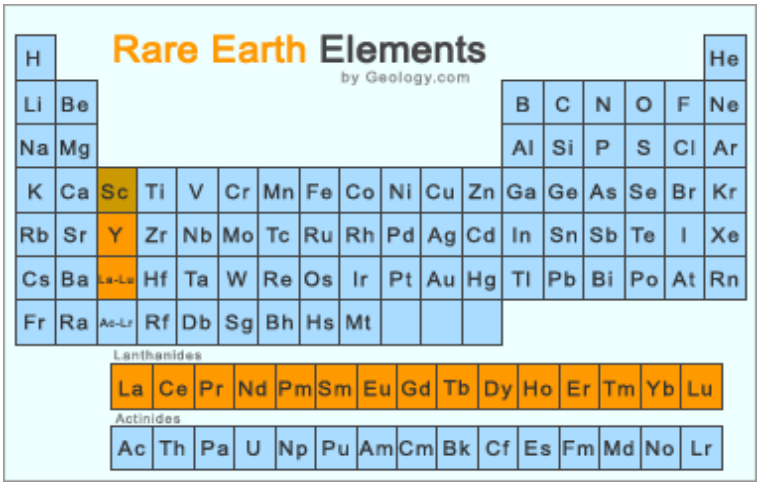
Είναι βέβαιο πως τα ποσοστά εκχύλισης εξαρτώνται από τον τύπο του οξέος που χρησιμοποιείται, ενώ έχουν καταταχθεί με την ακόλουθη σειρά δραστικότητας:

HNO_3 > HCl > H_2SO_4 (7). Ωστόσο, η Wang με την ομάδα της, κατέληξαν πως το θειικό οξύ είναι το καλύτερο εκχυλιστικό μέσο. Ακόμα, έχει διαπιστωθεί πως το θειικό οξύ είναι το καλύτερο μέσο εκχύλισης για την επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη με σκοπό την ανάκτηση τιτανίου καθώς η απόδοση της εκχύλισης με διάρκεια 2 ώρες ήταν 67,3% (6).

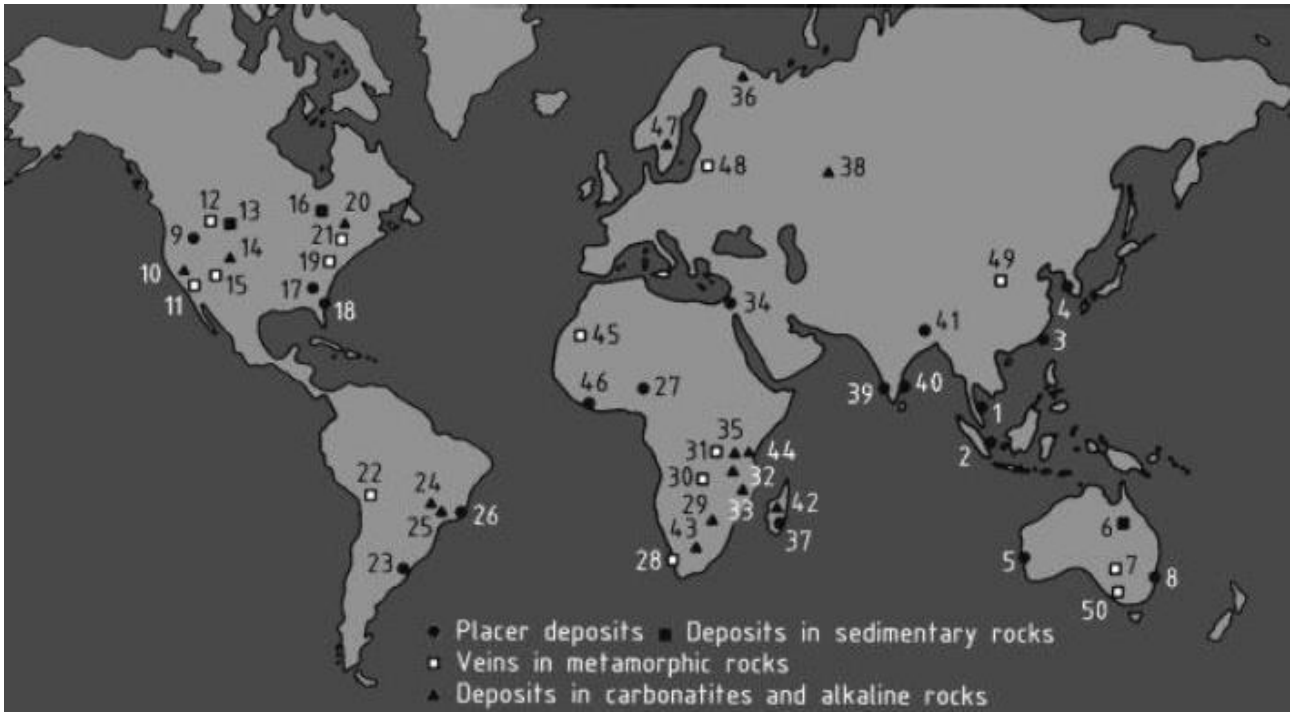
Σύμφωνα με τον Binnemans et al. η αποδοτικότητα της εκχύλισης εξαρτάται και από το είδος του βωξίτη και την ορυκτολογία του. Ο Borra και η ομάδα του βρήκαν πως τα ποσοστά ανάκτησης είναι υψηλότερα σε υψηλές συγκεντρώσεις HCl σε σχέση με τα άλλα οξέα αλλά παρατηρήθηκε ότι έχει χαμηλή εκλεκτικότητα. Όμως κατέληξαν πως υπάρχουν περιθώρια αύξησης της αποδοτικότητας της εκχύλισης με αύξηση της θερμοκρασίας. Ακόμα, οι Borra et al., συμπέραναν ότι το σκάνδιο θα μπορούσε να βρίσκεται σε μία φάση οξειδίου του σιδήρου επειδή βρέθηκε χημική ομοιότητα μεταξύ σιδήρου και σκανδίου (3).

1.2.1.2. Σπάνιες Γαίες

Οι σπάνιες γαίες (REEs) είναι μια ομάδα από 15 έως 17 στοιχεία, ανάλογα με την ένταξη του υττρίου και του σκανδίου στον ορισμό. Η ομάδα των λανθανίδων αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος των REEs καθώς περιλαμβάνει τα 15 στοιχεία του περιοδικού πίνακα με ατομικούς αριθμούς 57 έως 71: λανθάνιο (La), δημήτριο (Ce), πρασεοδύμιο (Pr), νεοδύμιο (Nd), προμήθειο (Pm), σαμάριο (Sm), ευρώπιο (Eu) , γαδολίνιο (Gd), τέρβιο (Tb), δυσπρόσιο (Dy), όλμιο (Ho), έρβιο (Er), θούλιο (Tm), υττέρβιο (Yb) και λουτήτιο (Lu) (όπως φαίνονται στον Π.Π. της Εικόνας 2).



Εικόνα 2: Οι σπάνιες γαίες στον Περιοδικό Πίνακα (43)



Εικόνα 3: Σημαντικές αποθέσεις Σπάνιων Γαιών: 1) Μαλαισία, 2) Ινδονησία, 3) Ταϊβάν, 4) Κορέα, 5) Δυτική Αστραλία, 6) Το Ορυχείο Mary Kathleen στην Αυστραλία, 7) Radium Hill, Αυστραλία, 8) New South Wales, Αυστραλία, 9) Bear Valley, Μοντάνα, 10) Mountain Pass, Καλιφόρνια. (Adams, 1973)(1)

Το ύττριο (Y, ατομικός αριθμός 39) και το σκάνδιο (Sc, ατομικός αριθμός 21) μοιράζονται τις ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με τις λανθανίδες. Ωστόσο, μόνο το ύττριο μπορεί να αντιμετωπιστεί όπως οι σπάνιες γαίες καθώς το σκάνδιο έχει διαφορετικές γεωλογικές και βιομηχανικές ιδιότητες.

Οι σπάνιες γαίες είναι όλα ασημί-λευκά έως γκρι μέταλλα, εξαιρετικά αντιδραστικά με νερό και οξυγόνο. Τα περισσότερα από αυτά σχηματίζουν σταθερές ενώσεις στις

καταστάσεις οξείδωσης 3+ και 4+, αμαυρώνονται εύκολα στον αέρα (κυρίως οι ελαφρές σπάνιες γαίες) και συνήθως έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τέσσερα από αυτά (δημήτριο, λανθάνιο, νεοδύμιο και ύττριο) εντοπίζονται πιο συχνά από το μόλυβδο ή το κοβάλτιο στο ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό (44). Δεν βρίσκονται ως καθαρά μέταλλα στη φύση, αλλά αποτελούν μέρος μιας μεγάλης ποικιλίας ορυκτών (περισσότερα από 200). Τα πιο συνηθισμένα σε εμπορικό επίπεδο είναι ο αλλανίτης, ο μπαστανισίτης, ο μοναζίτης, ο βριθολίτης, το ξενότιμο και τα ορυκτά της ομάδας του κρανδαλίτη (7).

Οι REEs χωρίζονται σε δύο ομάδες, τα ελαφρά στοιχεία σπάνιων γαιών (Light Rare Earth Elements -LREE) και τα βαριά στοιχεία σπάνιων γαιών (Heavy Rare Earth Elements -HREE), τόσο για φυσικοχημικούς όσο και για εμπορικούς λόγους. Ως LREE ορίζονται συνήθως τα στοιχεία λανθάνιο, δημήτριο, πρασεοδύμιο, νεοδύμιο και το σαμάριο (La, Ce, Pr, Nd, Sm) και ως HREEs ορίζονται τα στοιχεία ευρώπιο, γαδολίνιο, τέρβιο, δυσπρόσιο, όλμιο, έρβιο, θούλιο, υττέρβιο, λουτήτιο και ύττριο (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu & Y). Το Σκάνδιο δεν περιλαμβάνεται σε καμία από τις ομάδες διάκρισης αν και θεωρείται σπάνια γαία (7).

1.2.1.3. Το Σκάνδιο

Το Σκάνδιο (με χημικό σύμβολο Sc, από τα λατινικά «Scandia» λόγω της Σκανδιναβίας όπου ανακαλύφθηκε) είναι ένα ασημί-λευκό, ελαφρύ μεταβατικό μέταλλο. Οι κύριες ιδιότητές του είναι το μικρό βάρος του (πυκνότητα 2,99 g / cm^3, κοντά στου αλουμινίου), το υψηλό σημείο τήξης (1.541 °C) και η μικρή ιοντική του ακτίνα. Το σκάνδιο δεν είναι ιδιαίτερα σπάνιο καθώς στην άνω ηπειρωτική κρούστα εμπεριέχεται σε συγκέντρωση 14 ppm (44).

Το σκάνδιο είναι ένα εξαιρετικά ακριβό στοιχείο για βιομηχανική χρήση καθώς η ζήτηση του αυξάνεται σε παγκόσμιο επίπεδο όλο και περισσότερο λόγω τεχνολογικών εξελίξεων σε πληθώρα συσκευών. Παράδειγμα της εκτεταμένης χρήσης του αποτελούν τα κράματα Sc-Al, που χρησιμοποιούνται κυρίως για αεροναυτικές βιομηχανίες και αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως και σε αθλητικό εξοπλισμό καθώς έχουν αυξημένη μηχανική και θερμική αντοχή (λόγω υψηλού

σημείου τήξης). Το σκάνδιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε δύο κύριες χρήσεις στην Ευρώπη: σε στερεά κελιά καυσίμου οξειδίου για αποθήκευση ενέργειας και σε κράματα Sc-Al σε τομείς αεροδιαστημικής και αυτοκινητοβιομηχανίας. Προς το παρόν δεν υπάρχει παραγωγή στην ΕΕ. (4),(5),(6).

Εξαιτίας των πολύ περιορισμένων και σπάνιων άμεσων πηγών σκανδίου (Θορβείτης-$Sc_2Si_2O_7$), εξάγεται ως παραπροϊόν για το οποίο απαιτούνται σύνθετες μεταλλουργικές διεργασίες με υψηλά έξοδα εξευγενισμού. Εναλλακτικές πηγές σκανδίου είναι: οι απατίτες, τα παραπροϊόντα εκμετάλλευσης γαληνίτη, κασσιτέρου, ζιρκονίου και τιτανίου, τα παραπροιόντα επεξεργασίας ουρανίου (100 g Sc/tn), βολφραμίου, τα φωσφορικά ορυκτά (Sc), οι βωξίτες (χαμηλής περιεκτικότητας σε αργίλιο) και η ερυθρά ιλύς (35).

Σημειώνεται πως όλα σχεδόν τα ιχνοστοιχεία του βωξίτη παραμένουν στην ερυθρά ιλύ, με εξαίρεση το Ga και πιθανότατα το Be, ειδικότερα για τις σπάνιαιες γαίες έχει αναφερθεί ότι περνάνε 100% σε αυτή (28). Ωστόσο, είναι σημαντικό να διευκρινιστεί ότι για να ανακτηθεί η μέγιστη ποσότητα σκανδίου πρέπει να διαλυθούν οι φάσεις του σιδήρου. Η ύπαρξη σιδήρου σε μεγάλες συγκεντρώσεις δημιουργεί σοβαρό πρόβλημα στην ανάκτηση άλλων μετάλλων που εκχυλίζονται αλλά έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις.

Κεφάλαιο 2^{ο}: Απομάκρυνση Σιδήρου από Διαλύματα Μέσω της Χημικής Καταβύθισης

Ο σίδηρος, που εμπεριέχεται σε μεγάλα ποσοστά και στα κατάλοιπα των βωξιτών, βρίσκεται είτε στο ίδιο πλέγμα μαζί με τις μεταλλικές αξίες του μεταλλεύματος είτε οι ενώσεις του είναι ισχυρά συνδεδεμένες με τις ενώσεις των μεταλλικών αξιών. Η παρουσία του στα μεταλλεύματα, από τα οποία επιδιώκεται η ανάκτηση σπάνιων γαιών ή χημικά συγγενών μετάλλων του σιδήρου, είναι ανεπιθύμητη γιατί δυσχεραίνει την ανάκτηση των μεταλλικών αξιών. Επομένως, είναι απαραίτητο σε πολλές μεταλλουργικές διεργασίες ο σίδηρος να απομακρύνεται. Στις πυρρομεταλλουργικές διεργσίες απομακρύνεται συνήθως με την σκουριά, ενώ στις υδρομεταλλουργικές είναι ευρέως διαδεδομένη η καταβύθιση του από τα διαλύματα (32).

Το πρόβλημα του σιδήρου απασχόλησε επί πολλά χρόνια κυρίως την υδρομεταλλουργία του ψευδαργύρου. Μέχρι το 1960 οι ανακτήσεις του ψευδαργύρου ήταν χαμηλές, επειδή οι εκχυλίσεις φρύγματος γινόντουσαν σε ήπιες συνθήκες, ώστε να μην διαλυθεί σίδηρος. Με την ανάπτυξη των μεθόδων του ζαροσίτη και του γκαιτίτη, την δεκαετία του 60 έγινε δυνατή η χρησιμοποίηση έντονων συνθηκών κατά την εκχύλιση με αποτέλεσμα την αύξηση της ανάκτησης του ψευδαργύρου (32).

Τρόποι Απομάκρυνσης Σιδήρου

Ο καθαρισμός του μεταλλοφόρου διαλύματος εκχύλισης από ανεπιθύμητα στοιχεία, που εκχυλίστηκαν μαζί με την μεταλλική αξία λόγω μη απόλυτης εκλεκτικότητας του διαλύτη , είναι επακόλουθος του διαχωρισμού στερεάς-υγρής φάσης. Οι μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοστούν είναι οι ακόλουθες:

- Κρυστάλλωση
- Ρόφηση
- Καταβύθιση
- Εναλλαγή Ιόντων
- Εξαγωγή με Οργανικό Διαλύτη και

- Επίπλευση (29)

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος απομάκρυνσης σιδήρου με ευρεία εφαρμογή για τους λατερίτες είναι η καταβύθιση.

Χημική Καταβύθιση

Με τον όρο καταβύθιση ορίζεται ο σχηματισμός μίας στερεάς άμορφης ή κρυσταλλικής φάσης από διάλυμα και λαμβάνει χώρα όταν η συγκέντρωση ενός διαλυμένου συστατικού, σε δεδομένη θερμοκρασία, υπερβαίνει τη διαλυτότητά του. Αυτά τα διαλύματα ονομάζονται υπέρκορα και επιτυχάνονται είτε με ψύξη του διαλύματος σε θερμοκρασία χαμηλότερη της θερμοκρασίας κορεσμού, είτε με εξάτμιση ορισμένης ποσότητας διαλύτη, είτε με χημική αντίδραση (με προσθήκη στο διάλυμα του καταλλήλου χημικού αντιδραστηρίου).

Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων που δημιουργούνται με την ψύξη ή με την εξάτμιση αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως κρυστάλλωση (crystallisation), ενώ ο σχηματισμός στερεών μετά από χημική αντίδραση αναφέρεται ως καταβύθιση ή χημική καταβύθιση (precipitation).

Για να διενεργηθεί η χημική καταβύθιση απαιτούνται τρία βασικά στάδια, τα οποία λαμβάνουν χώρα είτε ταυτόχρονα είτε διαδοχικά:
α. Επίτευξη κατάστασης υπερκορεσμού
β. Σχηματισμό κρυσταλλικών πυρήνων ή πυρηνοποίηση και
γ. Ανάπτυξη των κρυστάλλων

Πιο αναλυτικά, στους μηχανισμούς της χημικής καταβύθισης περιλαμβάνονται:

- Ο υπερκορεσμός. Ένα διάλυμα θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση υπερκορεσμού εφόσον η συγκέντρωση ενός συστατικού του υπερβαίνει τη συγκέντρωση κορεσμού. Η επίτευξη του υπερκορεσμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία που είναι ο ακρογωνιαίος λίθος της καταβύθισης. Συνθήκες καταβύθισης οι οποίες διατηρούν χαμηλή την τιμή του σχετικού υπερκορεσμού, κατά τη φάση της πυρηνοποίησης, εξασφαλίζουν το σχηματισμό καλώς ανεπτυγμένων κρυστάλλων. Τέτοιες συνθήκες μπορούν να

επιτευχθούν είτε με σταδιακό και αργό ρυθμό προσθήκης του μέσου καταβύθισης είτε με τη θέρμανση του διαλύματος, ώστε να αυξηθεί η τιμή της συγκέντρωσης κορεσμού. Άλλοι τρόποι ελέγχου της τιμής του υπερκορεσμού, είναι οι ακόλουθοι: με συμπλοκοποίηση του προς καταβύθιση στοιχείου (κυρίως μετάλλου) και σταδιακή αποσύνθεση του συμπλόκου, με αραίωση του διαλύματος καταβύθισης, με έλεγχο του δυναμικού οξειδοαναγωγής, στην περίπτωση που η αντίδραση καταβύθισης είναι οξειδοαναγωγική και με σταδιακή εξουδετέρωση του διαλύματος καταβύθισης, δια της βαθμιαίας αύξησης της τιμής του pH, στις περιπτώσεις όπου η καταβύθιση εξαρτάται από το pH.

- Η πυρηνοποίηση. Καλείται η διεργασία σχηματισμού στο διάλυμα καταβύθισης υπομικροσκοπικών στερεών σωματιδίων, τα οποία ονομάζονται κέντρα κρυστάλλωσης, φύτρα (seeds), έμβρυα ή πυρήνες. Η πυρηνοποίηση μπορεί να λάβει χώρα αυθόρμητα σε καθαρά διαλύματα, οφειλόμενη στον υψηλό βαθμό υπερκορεσμού και ονομάζεται ομογενής ή μπορεί να υποβοηθηθεί από την παρουσία ξένων σωματιδίων και ονομάζεται ετερογενής. Στην περίπτωση που η πυρηνοποίηση οφείλεται στην παρουσία κρυστάλλων της ίδιας ουσίας, ονομάζεται δευτερογενής.

- Μετά το σχηματισμό πυρήνων με μέγεθος μεγαλύτερο από το κρίσιμο, αρχίζει η ανάπτυξή τους σε κρυστάλλους. Μέχρι σήμερα, έχουν αναπτυχθεί τρεις βασικές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων. Αυτές είναι η θεωρία της επιφανειακής ενέργειας, η θεωρία της στοιβάδας προσρόφησης και η θεωρία της διάχυσης.

- Η γήρανση του ιζήματος. Το φαινόμενο της γήρανσης του ιζήματος εξηγεί πως με τη μείωση του λόγου υπερκορεσμού, μετά το πέρας της καταβύθισης, οι μικροί μεγέθους κρυσταλλικοί κόκκοι που περιλαμβάνονται στο ίζημα έχουν την τάση να αναδιαλυθούν ενώ οι μεγαλύτεροι να αυξήσουν το μέγεθος τους σε βάρος των μικρών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην τάση του στερεού προϊόντος της καταβύθισης να μειώσει την ολική ελεύθερη επιφανειακή

ενέργειά του. Η ταχύτητα της γήρανσης ενός ιζήματος εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των κόκκων του.

- Συσσωμάτωση των κόκκων. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην ύπαρξη της στοιβάδας προσρόφησης (33).

Όσον αφορά το σίδηρο μπορεί να εμφανίζεται με διάφορα σθένη αλλά φαίνεται ότι θερμοδυναμικά μπορεί να υπάρξει μόνο σε μορφή Fe^{2+} και Fe^{3+}. Ο σίδηρος καταβυθίζεται ως Fe^{3+}, δηλαδή, ή σαν $Fe(OH)_3$ (που είναι άμορφο ίζημα) ή σε κάποια άλλη μορφή (γκαιτίτης, ζαροσίτης, αιματίτης) η οποία είναι κρυσταλλική και σχηματίζεται σε χαμηλότερα pH στα οποία δεν υδρολύονται άλλες μεταλλικές αξίες των διαλυμάτων. Η καταβύθιση του σιδήρου σε μορφή θειικού άλατος επίσης δεν είναι δυνατή λόγω της υψηλής διαλυτότητας που έχει, 20 εως 150 g/1 (ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλύματος σε H_2S0_4). Είναι προφανές, ότι οι καταβυθιζόμενες, λόγω υδρόλυσης, ενώσεις έχουν άμεση σχέση μέ τη μορφή των συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου τα οποία είναι διαλυμένα τη στιγμή της καταβύθισης. Για τη μελέτη λοιπόν των φαινομένων της καταβύθισης είναι απαραίτητη η γνώση της μορφής των συμπλόκων αυτών (32), (33).

Σε πειράματα καταβύθισης συνθετικού διαλύματος καταλοίπων βωξίτη με υδροξείδιο του νατρίου βρέθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού προσομοίωσης Visual MINTEQ, που λαμβάνει υπόψην του τις θερμοδυναμικές παραμέτρους, η ακόλουθη σειρά καταβύθισης των μετάλλων:

$$Fe^{3+} > Al^{3+} > Sc^{3+} > Y^{3+} > Nd^{3+} > Fe^{2+} > Ce^{3+}$$

Τα αποτελέσματα του λογισμικού δείχνουν (στον Πίνακα 2) σε ποιες περίπου τιμές pH ξεκινάει η καταβύθιση των ανωτέρω μετάλλων και σε ποιες τιμές ολοκληρώνεται.

Πίνακας 2 Περιοχές pH καταβύθισης μετάλλων σε συνθετικό διάλυμα (35)

Μέταλλο	Fe^{3+}	Al^{3+}	Y^{3+}	Nd^{3+}	Fe^{2+}	Ce^{3+}
pH καταβύθισης	1,5-1,9	2,3-3,9	6,5-8,0	6,8-8,0	7,1-9,0	7,4-9,0

Σημειώνεται πως αν και το σκανδιο καταβυθίζεται εξολοκλήρου στο pH 8 (ξεκινάει να καταβυθίζεται κοντά στο pH 5,3) , μετά από αυτό το σημείο ξαναδιαλύεται στο σύστημα ως σύμπλοκο $Sc(OH)_6^{3-}$ που είναι διαλυτό σε εξαιρετικά αλκαλικό περιβάλλον.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, ο τρισθενής σίδηρος και το αργίλιο μπορούν εύκολα να διαχωριστούν τελείως από τα άλλα συστατικά του διαλύματος με την καταβύθιση με καυστικό νάτριο, όμως, ο σχηματισμός ενδιάμεσων συμπλόκων αγνοήθηκε από το λογισμικό. Το κύριο πρόβλημα της ανάκτησης σκανδίου με καταβύθιση, από ένα σύνθετο διάλυμα, είναι η συγκαταβύθιση του με ιόντα που είναι παρόντα στο διάλυμα και κυρίως με το σίδηρο.

Ο κύριος στόχος είναι να απομακρυνθεί ο τρισθενής σίδηρος από το σύστημα με όσο το δυνατόν λιγότερο ποσοστό συγκαταβύθισης άλλων ιόντων στο διάλυμα. Η προσθήκη του καυστικού νατρίου ενεργοποιεί την καταβύθιση του τρισθενή σιδήρου στην περιοχή pH 2,5 και 3,5 ενώ η συγκαταβύθιση άλλων ιόντων είναι σε ποσοστό 15-30%. Η σειρά των στοιχείων που καταβυθίζονται μαζί με τον τρισθενή σίδηρο βρέθηκε να είναι η ακόλουθη: $Fe^{3+} > Al^{3+} \sim Sc^{3+} > Y^{3+} = Nd^{3+}$.

Σε σύγκριση με άλλα μέσα καταβύθισης διαλυμάτων καταλοίπων βωξίτη που είναι δότες υδροξειδίων (NaOH, KOH), η αμμωνία NH_3 βρέθηκε να είναι το πιο εκλεκτικό μέσο καταβύθισης, στην περιοχή pH 3,3-3,6, καθώς όταν ο τρισθενής σίδηρος απομακρύνθηκε σχεδόν εξολοκλήρου από το διάλυμα , οι απώλειες σε σκάνδιο και σπάνιες γαίες ήταν μόλις σε ποσοστό 4-10%. Πιο συγκεκριμένα, όταν περισσότερο από το 90% του τρισθενή σιδήρου απομακρύνθηκε από το διάλυμα, οι απώλειες σκανδίου λόγω συγκαταβύθισης του με τον τρισθενή σίδηρο ήταν 4% σε τιμή pH 3,5. Στο pH 3,35, σχεδόν το 75% σιδήρου μπορεί να αφαιρεθεί ενώ οι απώλειες σκανδίου είναι περίπου 1,5% (35).

2.1. Καταβύθιση Γκαιτίτη

Ο χαρακτηρισμός γκαιτίτης αναφέρεται στα τέσσερα ενυδατωμένα οξείδια του τρισθενούς σιδήρου. Πρόκειται για τις πολυμορφικές δομές του μονοϋδρίτη $Fe_2O_3*H_2O$ ή FeO(OH). Οι μορφές αυτές ονομάζονται και οξυ-υδροξείδια του σιδήρου και οι αντίστοιχες ονομασίες τους είναι:

- α-FeOOH γκαιτίτης
- β-FeOOH ακαγκανίτης
- γ-FeOOH λεπιδοκροκίτης
- δ-FeOOH

Οι διάφορες μορφές του γκαιτίτη χαρακτηρίζονται σαν οξυϋδροξείδια για λόγους διάκρισης από τα υδροξείδια του δισθενούς ή τρισθενούς σιδήρου, $Fe(OH)_2$ και $Fe(OH)_3$. Στα υδροξείδια του τρισθενούς σιδήρου η ρίζα του υδροξυλίου συμπεριφέρεται σαν ξεχωριστό ιόν και κατ'αυτό τον τρόπο δημιουργεί χαλαρό δεσμό με το τρισθενές ιόν του σιδήρου στην ένωση. Αντιθέτως στα οξυϋδροξείδια, οι ρίζες υδροξυλίου και τα ιόντα του οξυγόνου δημιουργούν άμεσους δεσμούς με τα τρισθενή ιόντα του σιδήρου και κατά συνέπεια η δομή των ενώσεων αυτών είναι πιο σταθερή (39).

Η αντίδραση σχηματισμού του γκαιτίτη λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 80-90^oC και pH=2.0-3.0.

$$Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O \rightarrow 2FeOOH + 3H_2SO_4$$

Το οξύ που σχηματίζεται είναι απαραίτητο να εξουδετερώνεται, συνεχώς, κατά τη διάρκεια της καταβύθισης (32).

2.2. Καταβύθιση Ζαροσίτη

Ο ζαροσίτης είναι ένα φυσικό ορυκτό με το χημικό τύπο KFe_3 $(S0_4)_2$ $(OH)_6$. Αποτελεί μέρος της οικογένειας των αλουνιτών με τον τύπο AB_3 $(S0_4)_2$ $(OH)_6$ όπου το A μπορεί να είναι H_30^+, Na^+, Rb^+, Ag^+, Ti^+, K^+, NH^+, (½) Pb^{2+} ή (½)Hg^{2+} και το B μπορεί να είναι Al^{3+}, Cu^{2+} ή Fe^{3+}. Ο ζαροσίτης είναι το πιο κοινό ορυκτό που συνήθως βρίσκεται στη φύση μαζί με το γκαιτίτη και τον αιματίτη (30).

Γνωστοί τύποι ζαροσίτη είναι:

- hydronium-jarosite: (H_30) Fe_3 $(S04)_2$ $(OH)_6$
- ammonia-jarosite: (NH_4) Fe_3 $(S0_4)_2$ $(OH)_6$
- sodium-jarosite: $NaFe_3$ $(S0_4)_2$ $(OH)_6$
- plumbo-jarosite: $PbFe_6$ $(S0_4)$ $_4$ $(OH)_{12}$
- potassium-jarosite: K Fe_3 $(S04)_2$ $(OH)_6$

Ενώ στην ομάδα των αλκαλικών ζαροσιτών ανήκουν οι: potassium-jarosite, sodium-jarosite και ammonia-jarosite (40).

Η μέθοδος του ζαροσίτη εξακολουθεί να είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στην βιομηχανία ψευδαργύρου. Τα πρώτα καταχωρημένα διπλώματα ευρεσιτεχνίας ήταν αυτά της Norzinc AS (Patent, 1965α), Asturiana de Zinc S.A. (Patent, 1964) και Electrolytic Zinc Company of Australasia Limited (Patent, 1965β).
Όπως εφαρμόζεται η μέθοδος στη βιομηχανία ψευδαργύρου με σκοπό να μειωθούν οι υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου που περιέχονται σε θειούχα συμπυκνώματα ψευδαργύρου, το θειούχο συμπύκνωμα υφίσταται οξειδωτική φρύξη με αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO), ψευδαργυρούχου φερρίτη (ZnO Fe_2O_3) και πυριτικών. Στη συνέχεια το φρύγμα εκχυλίζεται σε ήπιες συνθήκες με αραιό θειικό οξύ, ώστε να διαλυτοποιηθεί το εύκολα εκχυλίσιμο ZnO και να ανακτηθεί ο ψευδάργυρος ηλεκτρολυτικά. Το ουδέτερο κατάλοιπο της πρώτης εκχύλισης υποβάλλεται σε δεύτερη εκχύλιση στους 85 ° C - 95 ° C με θερμό πυκνό θειικό οξύ με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 100 g/I H_2S0_4 για αρκετές ώρες για να διαλυθεί ο ψευδάργυρος στους φερρίτες (ZnO. Fe_20_3) αλλά έχει και ως αποτέλεσμα την συνδιάλυση του σιδήρου. Μετά την όξινη εκχύλιση με θέρμανση, ένα κατιόν (Na^+, K^+, NH_4^+, κ.λπ.) και ασβέστιο προστίθενται για να καταβυθιστεί ο σίδηρος ως ζαροσίτης σε pH μικρότερο του 2. Ο σίδηρος απομακρύνεται ως ζαροσίτης και

παράγεται ένα διάλυμα πλούσιο σε ψευδάργυρο, με τον τελευταίο να ανακτάται ηλεκτρολυτικά (38) ,(40).

Η καταβύθιση του ζαροσίτη επηρεάζεται από τις ακόλουθες παραμέτρους:

1. Από την θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η περιοχή σταθερότητας μετακινείται προς την πιο όξινη περιοχή αναδεικνύοντας κατά αυτόν τον τρόπο την σπουδαιότητα αυτής της παραμέτρου για τον σχηματισμό του ζαροσίτη, σε αντίθεση με τις χαμηλές θερμοκρασίες όπου έχει παρατηρηθεί ότι η κινητική της καταβύθισης ζαροσίτη είναι αργή. Η καταβύθιση επιταχύνεται σε θερμοκρασίες άνω των 80°C και ολοκληρώνεται εντός λίγων ωρών στους 100°C γι'αυτό και στη βιομηχανία καταβυθίζεται άνω των 90°C (8), (9).
2. Μία ακόμη παράμετρος είναι ο ρυθμός ανάδευσης. Απαιτείται διαρκής ανάδευση ώστε να μην παραχθεί ίζημα στις εσωτερικές επιφάνειες του αντιδραστήρα (10).
3. Επιπλέον, η αρχική συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα είναι γραμμικά ανάλογη με την κινητική της καταβυθίσης και κατ'επέκταση με την συνολική ποσότητα παραγόμενου ζαροσίτη (11).
4. Επιπρόσθετα, κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης του τρισθενούς σιδήρου προς σχηματισμό ζαροσίτη παράγεται οξύ και παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του οξέος τόσο μειώνεται σημαντικά η καταβύθιση του σιδήρου. Για $[H_2SO_4] > 0,5$ M έχει παρατηρηθεί ότι ο σχηματισμός ζαροσίτη είναι ασήμαντος μετά από 24 ώρες στους 97°C με προσθήκη πυρήνων κρυστάλλωσης. Ουσιαστικά δηλαδή σε μεγάλες συγκεντρώσεις οξέος στο διάλυμα, δεν σχηματίζεται καθόλου ζαροσίτης.
5. Εξίσου σημαντική παράμετρος για την καταβύθιση είναι και η προσθήκη πυρήνων κρυστάλλωσης (φύτρων). Η προσθήκη φύτρων ζαροσίτη ευνοεί την καταβύθιση του σιδήρου μέσω της ετερογενούς πυρηνοποίησης, όπου παρατηρείται αύξηση της αρχικής ταχύτητας της καταβύθισης ζαροσίτη-σχεδόν γραμμική με την αύξηση της ποσότητας των προστιθέμενων πυρήνων διότι η παρουσία των φύτρων μειώνει τον χρόνο επώασης και δίνει τη δυνατότητα καταβύθισης ζαροσίτη σε χαμηλότερες τιμές pH (33).

Πιο συγκεκριμένα έχουν γίνει προσπάθειες προσδιορισμού του βαθμού απομάκρυνσης του σιδήρου ως alkali-jarosite από τους Wang και τους συνεργάτες του (1985) και τους Ciriello και Synnott (1996).
Βιβλιογραφικά συναντώνται τα ευρήματα του Wang και της ομαδας του (1985) τα οποία θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

- Συγκέντρωση αλκαλίου: Ο ρυθμός καταβύθισης σιδήρου είναι ανάλογος με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης των αλκαλίων. Η ομάδα των αλκαλίων αποτελεί την $1^{η}$ ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με εξαίρεση το υδρογόνο που ανήκει σε αυτή. Αλκάλια ονομάζονται δηλαδή τα ακόλουθα χημικά στοιχεία κατ'αυξάνοντα ατομικό αριθμό: Λίθιο (Li), Νάτριο (Na), Κάλιο (K), Ρουβίδιο (Rb), Καίσιο (Cs) και Φράγκιο (Fr). Κατέχουν τις πρώτες θέσεις στην σειρά δραστικότητας των μετάλλων. Καθένα τους έχει από ένα ηλεκτρόνιο στον εξωτερικό φλοιό, γεγονός που τα κάνει εξαιρετικά δραστικά με αποτέλεσμα να αντιδρούν με το νερό και σχηματίζουν υδροξείδια.

- Θερμοκρασία: Η μελέτη έδειξε ότι η απομάκρυνση σιδήρου αυξήθηκε δραματικά όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε πάνω από 85 ° C. Αυτό μπορεί να υποδηλώνει μια αλλαγή στον μηχανισμό καταβύθισης (παράλληλες αντιδράσεις ενδεχομένως σχηματισμός υδροξωνίου-ζαροσίτη) και πρέπει να επανεξεταστεί προσεκτικά.

- Οξύτητα: Η αύξηση της οξύτητας του διαλύματος θα έχει βλαβερή επίδραση στην καταβύθιση του ζαροσίτη.

- Εξουδετέρωση θερμού διαλύματος σιδήρου σε επίπεδα οξέος μικρότερα των 10 g / l H_2S0_4 απαιτούνται για την έναρξη της καταβύθισης.

Όσον αφορά τη σταθερότητα των διαφόρων ειδών ζαροσίτη που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ο Wang et al. (1985) επίσης κατέληξε ότι το υδροξώνιο σε υδροξώνιο-ζαροσίτη θα αντικατασταθεί από το αλκάλιο σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά: K > NH_4 > Na. Ανέφερε επίσης ότι ο σχηματισμός του υδροξωνίου-ζαροσίτη κάτω των περίπου 85°C ήταν αμελητέος. Αυτό είναι αντίθετο με αυτό που βρήκαν οι

Posnjak και Merwin (1922) στη μελέτη τους όπου ο υδροξώνιο-ζαροσίτης (καρφοσιδερίτης όπως ονομαζόταν) αποδείχθηκε ότι υπάρχει στους 50 °C.

Η μείωση του pH του διαλύματος σχετίζεται με την αποσύνθεση των ζαροσιτών και τον σχηματισμό γκαιτίτη, γεγονός που πιθανώς κάνει την απομάκρυνση σιδήρου ως ζαροσίτη λιγότερο ελκυστική. Οι ζαροσίτες είναι επίσης θιξοτροπικοί (δηλαδή μειώνεται το ιξώδες τους ανάλογα με τον χρόνο διάτμησης του ρευστού) με αποτέλεσμα να είναι πολύ δύσκολη η αφυδάτωση τους.

Ο τρισθενής σίδηρος είναι ένα σημαντικό οξειδωτικό μέσο χαμηλού κόστους για την υδρομεταλλουργική επεξεργασία σουλφιδίων. Καθώς ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σε δισθενή παράγονται όξινα διαλύματα δισθενή σιδήρου.Η οξείδωση δισθενούς σιδήρου καταναλώνει οξύ ενώ η καταβύθιση τρισθενούς σιδήρου με τη μορφή ζαροσίτη παράγει οξύ, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

$$4\ Fe^{2+} + 4\ H^{+} + O_2 \rightarrow 4\ Fe^{3+} + 2\ H_2O$$

$$A^{+} + 3Fe^{+3} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O \rightarrow AFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H^{+}$$

Ο σχηματισμός ζαροσίτη πραγματοποιείται συνήθως σε pH<2 και περιλαμβάνει την ενσωμάτωση ενός μονοσθενούς κατιόντος (το A στην ανωτέρω αντίδραση), όπως το αμμώνιο NH_4^{+}, το κάλιο K^{+}, το νάτριο Na^{+} ή το υδροξώνιο H_3O^{+} (44).

2.3. Καταβύθιση Αιματίτη

Η μέθοδος του αιματίτη εφαρμόζεται από το 1972 στη βιομηχανία ψευδαργύρου. Με τη μέθοδο αυτή τα στερεά μετά το στάδιο της ουδέτερης εκχύλισης αναμειγνύονται με το στείρο ηλεκτρολύτη και με διοξείδιο του θείου σε 95-100°C με αποτέλεσμα την αναγωγή του Fe^{3+} σε $Fe^{2+,}$ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2\ Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2\ Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4\ H^+$$

Μετά την απομάκρυνση, από το διάλυμα εκχύλισης, του περιεχομένου Cu με τη χρήση H_2S, αυτό εξουδετερώνεται σε δύο στάδια μέχρι pH= 4.5 με ασβεστόλιθο, χωρίς να καταβυθίζεται ο δισθενής σίδηρος. Αυτός, τελικώς, καταβυθίζεται, μετά την οξείδωσή του σε Fe^{3+}, ως αιματίτης (α-Fe_2O_3). Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία 180-200°C, σε αυτόκλειστα, με παροχή οξυγόνου (18 atm) επί περίπου 3 ώρες σύμφωνα με τα παρακάτω:

$$2FeSO_4 + ½\ O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2SO_4$$

---------- (+)

$$2FeSO_4 + ½\ O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2H_2SO_4$$

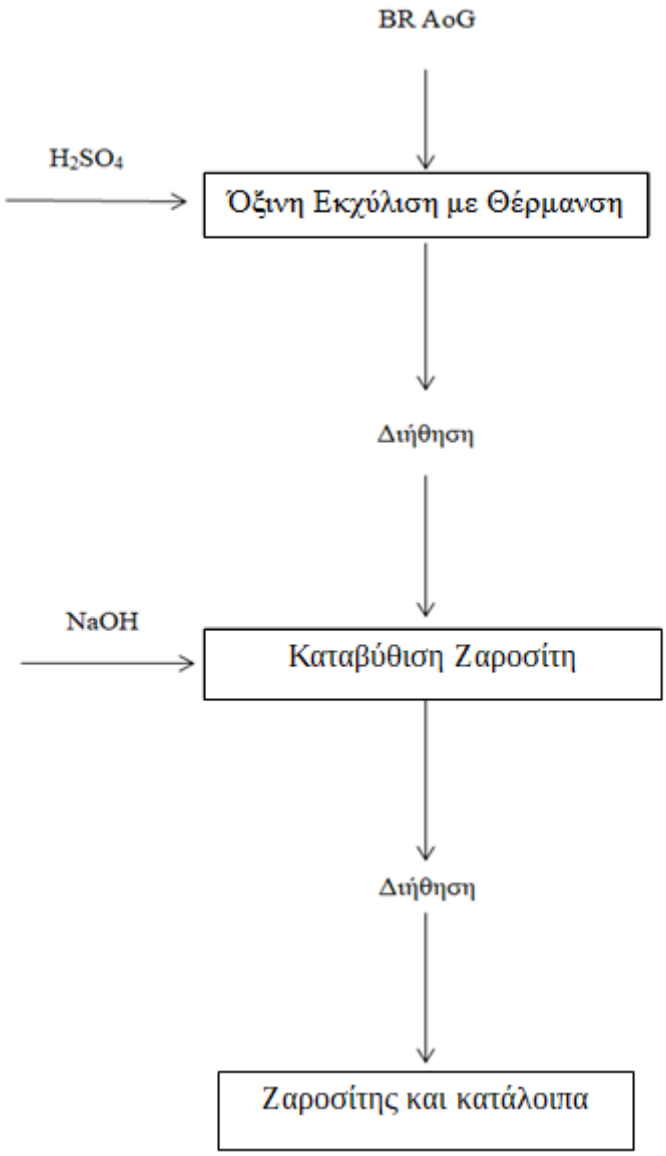
Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας δεν υπάρχει ανάγκη για εξουδετέρωση κατά τη διάρκεια της καταβύθισης. Μαζί με τον αιματίτη όμως μπορεί να καταβυθισθούν και βασικές θειικές ενώσεις του σιδήρου, με αποτέλεσμα την παρουσία μικρής ποσότητας θειικών που μαζί με ψευδάργυρο ή κάδμιο στον αιματίτη δημιουργούν προβλήματα στη χρησιμοποίησή του για παραγωγή σιδήρου. Η μέθοδος του αιματίτη εκτός από το υψηλό κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας λόγω της χρήσης αυτοκλείστων, παρουσιάζει δυσκολία και λόγω των πολλών σταδίων επεξεργασίας. Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η δυνατότητα πώλησης του αιματίτη στη βιομηχανία τσιμέντου εξοικονομώντας και οποιοδήποτε κόστος απόθεσης του ιζήματος (32), (33).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1^{ο}: Πειραματικές Διαδικασίες

Για τα πειράματα αποσιδήρωσης υδατικών διαλυμάτων με τη μέθοδο της χημικής καταβύθισης χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη από θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση. Αρχικά, ζυγίζεται ένα δείγμα στερεών και λειοτριβημένων καταλοίπων βωξίτη, ενώ έχει παραμείνει στο πυρραντήριο για ένα 24ωρο πριν τη ζύγιση ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία, και παρασκευάζεται διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 3M ώστε να πραγματοποιηθεί η εκχύλιση διάρκειας τεσσάρων ωρών. Στη συνέχεια, αφού διηθείται υπό κενό το κυοφορούν διάλυμα, σε ένα δείγμα του πραγματοποιείται χημική ανάλυση και αποθηκεύεται εώς ότου συγκεντρωθούν περισσότερα από δύο λίτρα διαλύματος. Ακολούθως, τα πειράματα καταβύθισης πραγματοποιούνται στο ομογενοποιημένο διάλυμα εκχύλισης με NaOH, ενώ προηγουμένως είχε προηγηθεί η μελέτη των συμπεριφορών καταβύθισης των μετάλλων στο σύστημα με πειράματα τιτλοδοτήσεων. Τελικά, αναλύονται με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR τα τρία στερεά καταβυθισθέντα των πειραμάτων καταβύθισης. Εφαρμόσθηκε στην παρούσα εργασία η μέθοδος απομάκρυνσης των περιεχομένων στο διάλυμα εκχύλισης σιδήρου και αργιλίου με τη μορφή ιζήματος ζαροσίτη-αλουνίτη ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή σπάνιων γαιών σε επόμενο στάδιο διεργασίας.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται εν συντομία στο ακόλουθο διάγραμμα ροής (Διάγραμμα 4):



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα Ροής Πειραματικής Διαδικασίας

Κατόπιν των ανωτέρω βιβλιογραφικών αναφορών, όπου έχει ήδη επιτευχθεί η απομάκρυνση του σιδήρου σε άλλες μεταλλουργικές βιομηχανίες (π.χ. ψευδαργύρου και σε σιδηρονικελιούχα διαλύματα), θεωρείται σκόπιμο να δοκιμαστεί η μέθοδος της καταβύθισης σιδήρου και σε διαλύματα από εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη, με δεδομένο ότι έχει ήδη πραγματοποιηθεί έρευνα καταβύθισης συνθετικού διαλύματος καταλοίπων βωξίτη με υδροξείδιο του νατρίου (35) (όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2).

Εικόνα 4: Στερεά κατάλοιπα βωξίτη προς εκχύλιση

Τα κατάλοιπα βωξίτη που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προέρχονται από το Αλουμίνιο της Ελλάδας και είναι δείγματα του 2018 (Εικόνα 4) ενώ έχει προηγηθεί ξήρανση, θραύση και κοσκίνιση τους. Από τη χημική ανάλυση φαίνεται πως το στερεό AoG BR έχει την ακόλουθη σύσταση (Πίνακας 3):

Πίνακας 3 Χημική σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη από το Αλουμίνιο της Ελλάδας

Oxides	***%wt***
Na_2O	2,32
Al_2O3	13,65
CaO	10,47
TiO_2	6,27
SiO2	7,57
Fe_2O_3	44,2
REEs	0,09
LOI	10
others	5,43
Total	94,57

Elements	***ppm***
Sc	100,34
Y	82,93
La	84,83
Nd	88,23
Ce	306,91

1.1. Παρασκευή Διαλύματος Εκχύλισης από Κατάλοιπα Βωξίτη

1.1.1. Οργανολογία Πειραμάτων Εκχύλισης

Για την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκε γυάλινος σφαιρικός αντιδραστήρας, με τρία ανοίγματα-στόμια, πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση, η ένταση της οποίας ρυθμίζεται από την πλάκα. Μέσα στον αντιδραστήρα έχει εισαχθεί μαγνητάκι ώστε να επιτευχθεί η ανάδευση. Στο ένα στόμιο τοποθετείτε υάλινος ψυκτήρας, που ειναι συνδεδεμένος με την βρύση, και στο άλλο το θερμοστοιχείο που ρυθμίζει τη θερμοκρασία και το στόμιο σφραγίζεται με parafilm ώστε να μην διαφεύγουν αέρια. Τέλος, ο αντιδραστήρας καλύπτεται με μονωτικό υλικό (γ-αλούμινα) για να μην ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον του (όπως φαίνεται η διάταξη στην Εικόνα 5).

Εικόνα 5: Οργανολογία Εκχυλίσεων

1.1.2. Πειραματική διαδικασία εκχύλισης

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα θειικού οξέος συγκεντρώσεως 3M με αραίωση από αρχικό διάλυμα συγκεντρώσεως 18 M. Τοποθετείται το μαγνητάκι για την ανάδευση μέσα στον αντιδραστήρα και το διάλυμα θειικού οξέος ακολούθως. Προστίθεται το θερμοστοιχείο μέσα στο διάλυμα, χωρίς να ακουμπάει την ύαλο, και ρυθμίζεται η θερμοκρασία του στους 85°C. Η ανάδευση λειτουργεί ενώ είναι συνδεδεμένος και ο ψυκτήρας. Όταν το διάλυμα θερμανθεί, περίπου στους 70°C, προστίθεται ποσότητα στερεών και λειοτριβημένων καταλοιπών βωξίτη τέτοια ώστε η πυκνότητα του πολφού να είναι 20%. Η χρονομέτρηση της εκχύλισης ξεκινάει από την στιγμή που προστέθηκαν τα κατάλοιπα βωξίτη και διαρκεί τέσσερις ώρες. Στο τέλος της εκχύλισης, διηθείται υπό κενό (Εικόνα 7) όλο το διάλυμα (με φίλτρο μεγέθους πόρου 0,6 μm) ώστε να διαχωριστεί το κυοφορούν διάλυμα από τα στερεά κατάλοιπα. Το κυοφορούν διάλυμα (Εικόνα 8) ογκομετρείται και διηθείται εκ νέου (με φίλτρο κυτταρίνης μεγέθους πόρου 0,45μm) ώστε με τις κατάλληλες αραιώσεις να σταλθούν δείγματα για χημική ανάλυση βασικών μετάλλων και σπάνιων γαιών. Τα στερεά κατάλοιπα (Εικόνα 6) ξεπλένονται με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί αρκετό θειικό οξύ και να μην προκαλούνται παρεμβολές στο XRD (σε περίπτωση που πραγματοποιούταν η ανάλυση), και οδηγούνται στο πυραντήριο.

Εικόνα 6: Στερεά της εκχύλισης K.B. με H_2SO_4

Εικόνα 7: Αντλία για διήθηση υπό κενό *Εικόνα 8: Κυοφορούν διάλυμα PLS*

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης του ομογενοποιημένου κυοφορούντος διαλύματος (Εικόνα 9) 2,35L της εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη βάρους 780,26g με συγκέντρωση 3M θειικού οξέος υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ανακτήσεις μετάλλων (Πίνακας 4):

Πίνακας 4: Ανακτήσεις μετάλλων στο ομογενοποιημένο κυοφορούν διάλυμα εκχυλίσεων

Τελικές Ανακτήσεις (%) από το συνολικό όγκο διαλύματος										
Fe	Al	Ca	Ti	Si	Na	Sc	Y	La	Ce	Nd
16,10	38,82	0,0047	41,031	0,0905	93,796	15,036	11,637	8,218	10,54	8,163

Εικόνα 9: Ομογενοποιημένο κυοφορούν διάλυμα εκχυλίσεων (PLS) 2,35 L

1.2. Τιτλοδότηση Κυοφορούντος Διαλύματος (PLS) με NaOH

1.2.1. Οργανολογία Πειραμάτων Τιτλοδότησης

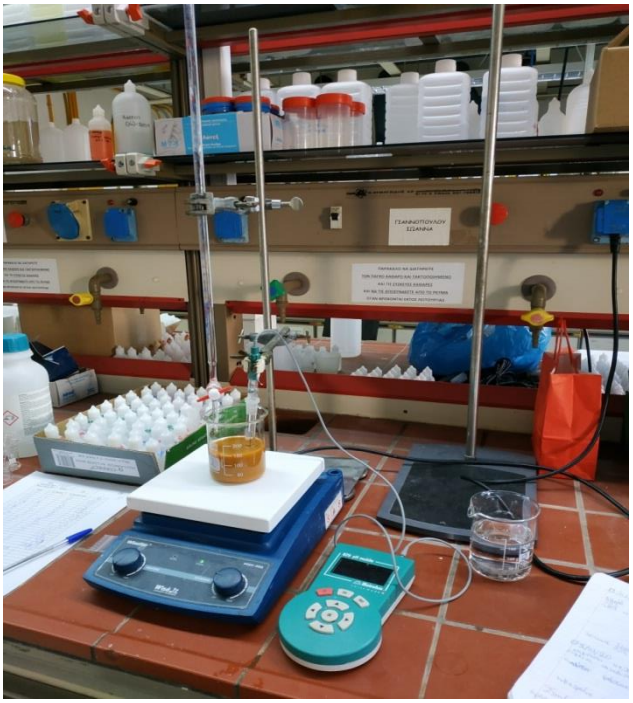
Για τα πειράματα τιτλοδοτήσεων χρησιμοποιήθηκαν υάλινα ποτήρια ζέσεως των 100 ή 250ml ανάλογα με τις ανάγκες των πειραμάτων, μία θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση, η προχοΐδα ακριβείας 25ml και πεχάμετρο αμέσου ανάγνωσης του οίκου METROHM τύπου 826 για τη συνεχή μέτρηση του pH (Εικόνα 10).

1.2.2. Πειραματική Διαδικασία Τιτλοδότησης

Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν 9 πειράματα τιτλοδοτήσεων και ένα με ταυτόχρονη θέρμανση στους 90 ^{o}C προκειμένου να μελετηθούν οι συμπεριφορές καταβύθισης των μετάλλων, να προσδιοριστούν οι περιοχές των pH στις οποίες πραγματοποιούνται οι καταβυθίσεις των μετάλλων όπως και η σειρά των στοιχείων που αυτά καταβυθίζονται. Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων παρατηρείται αλλαγή χρώματος στο PLS καθώς προστίθεται βάση, αυξάνεται το pH στο σύστημα και καταβύθιζονται μέταλλα στο σύστημα (Εικόνα 11).

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Ως μέσο καταβύθισης χρησιμοποιήθηκε το καυστικό νάτριο NaOH σε συγκεντρώσεις 0,1M και 1M (όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5, στα διαγράμματα εκφράστηκαν ως mol NaOH/ ml PLS ώστε να είναι συγκρίσιμα). Η παροχή του στο διάλυμα PLS πραγματοποιείται με ογκομέτρηση ακριβείας σε προχοΐδα 25ml με ταυτόχρονη καταγραφή του pH και του συνολικού όγκου καυστικού νατρίου. Το NaOH προστίθεται με αργό και σταθερό ρυθμό και σημειώνεται η ένδειξη του πεχαμέτρου ενώ όλα τα πειράματα εκτός από ένα πραγματοποίηθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ταυτόχρονα λειτουργεί ανάδευση 260RPM. Τα πειράματα ολοκληρώθηκαν μέχρι το pH>4 όπου και είχαν πραγματοποιηθεί οι αντιδράσεις καταβύθισης ενώ παράλληλα λαμβάνει χώρα μέσης έντασης μαγνητική ανάδευση ώστε να επιτευχθεί ομογενοποιημένο διάλυμα και να αποφευχθούν τοπικά διαφορετικές τιμές pH.



Εικόνα 10: Πειραματική Διάταξη Καταβυθίσεων

Εικόνα 11: Αλλαγή χρώματος του PLS καθώς αυξάνεται το pH

1.3. Πειράματα Καταβύθισης

Οι συσκευές οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις δοκιμές καταβύθισης σιδήρου και αλουμινίου ιζημάτων, είναι οι εξής :

- Υάλινα ποτήρια ζέσεως των 100 ή 250ml ανάλογα με τις ανάγκες των πειραμάτων
- Θερμαινόμενη πλάκα με μαγνητική ανάδευση, που ρυθμίζεται σταθερά στα 200 RPM
- Πεχάμετρο αμέσου ανάγνωσης του οίκου METROHM τύπου 826 για τη συνεχή μέτρηση του pH

Για τα πειράματα καταβυθίσεων η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια με των πειραμάτων τιτλοδότησης. Πιο συγκεκριμένα, το υάλινο ποτήρι ζέσεως τοποθετείται πάνω στην θερμαινόμενη πλάκα και προστίθενται σε αυτό το διάλυμα PLS και ένα μαγνητάκι ώστε να πραγματοποιείται ανάδευση. Η διαφορά με τα πειράματα τιτλοδότησης είναι ότι προστίθεται όλη η απαιτούμενη ποσότητα καυστικού νατρίου

στον ίδιο χρόνο ώστε να φθάσει το δίαλυμα PLS στο επιθυμητό pH (σύμφωνα με τις ενδιαφέρουσες περιοχές καταβυθίσεων που προέκυψαν από τα διαγράμματα τιτλοδοτήσεων με τις αντίστοιχες προσθήκες καυστικού νατρίου) και αφήνεται για χρονική διάρκεια δύο ωρών στην πλάκα με μέτρια ανάδευση ενώ σε κάποια πειράματα καταγράφεται και η θερμοκρασία. Τέλος, πραγματοποιείται διήθηση και το στερεό (Εικόνα 12, 13) οδηγείται στο πυρραντήριο ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία ενώ στη συνέχεια λειοτριβείται με το γουδί ώστε να ακολουθήσει η ανάλυση του με φασματοσκοπία υπερύθρου.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από τις καθορισμένες συνθήκες:

- Θερμοκρασία (έγιναν 7 πειράματα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και 2 πειράματα στους 90° C)
- pH (πειράματα σε διαφορετικά pH της καμπύλης τιτλοδότησης, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3)
- Με διαφορετικό προστιθέμενο όγκο καταβυθιστικού μέσου σε κάθε πείραμα

Εικόνα 12: Ίζημα μετά τη διήθηση

Εικόνα 13: Ένυδρο Ίζημα

1.3.1. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Η φασματοσκοπία είναι ένα χρήσιμο εργαλείο καθώς παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση και την μοριακή δομή της ομάδας των ορυκτών που εμπεριέχονται στο δείγμα που αναλύεται. Οι μετρήσεις μπορούν να αποκαλύψουν την παρουσία δονήσεων των μοριακών δεσμών μέσω καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας από υπέρυθρα μήκη κύματος (41).

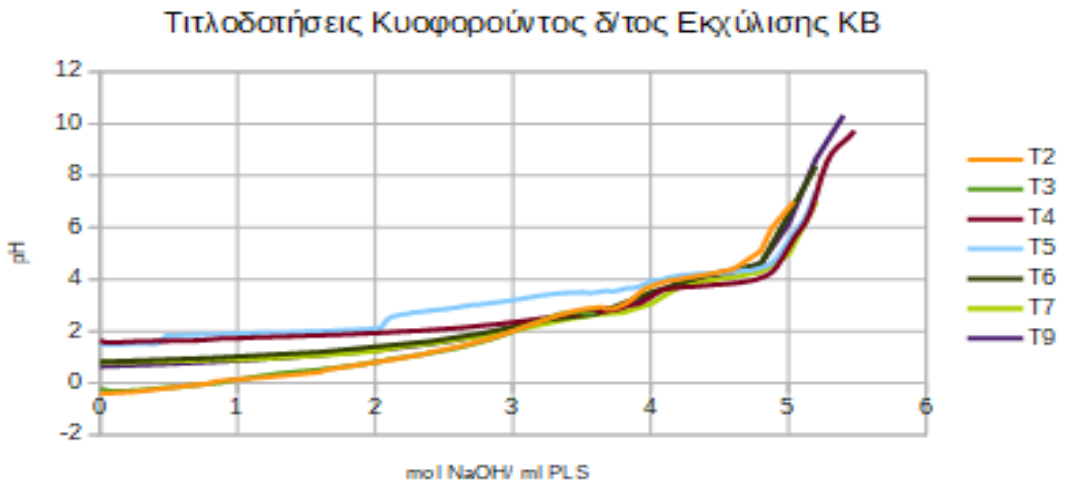
Για τις αναλύσεις των στερεών που καταβυθίστηκαν χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου ακτινοβολίας Spectrum 100 της εταιρείας Perkin Elmer ενώ η απεικόνιση του διαγράμματος έγινε αυτόματα από το λογισμικό του. Η ανάλυση των στερεών έγινε με την τεχνική ATR (Attenuated Total Reflection), χρησιμοποιώντας τον κρύσταλλο ZnSe. Τα φάσματα των στερεών ελήφθησαν στην περιοχή κυματαριθμών 4000cm^{-1} έως 650cm^{-1}.

.

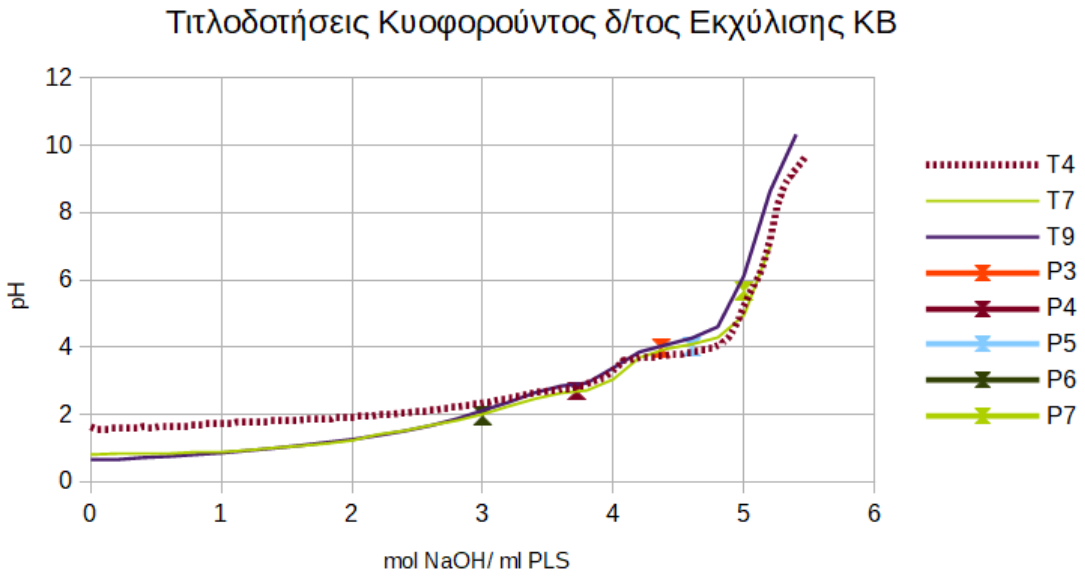
Κεφάλαιο 2^{ο}: Παρουσίαση Αποτελεσμάτων και Σχολιασμός

2.1. Καμπύλη Τιτλοδότησης

Στο Διάγραμμα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων τιτλοδότησης, χωρίς όμως να φαίνοντα τα πλατό όπου υποδεικνύουν την καταβύθιση μετάλλων. Για το λόγο αυτό δημιουργείται το Διάγραμμα 3 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων 4, 7 και 9 τα οποία σχεδόν συμπίπτουν και δίνουν μία ξεκάθαρη εικόνα των περιοχών pH όπου καταβυθίζονται μέταλλα του συστήματος. Το πρώτο πλατό διακρίνεται περίπου στην περιοχή των pH 2-2,8 όπου σύμφωνα με την βιβλιογραφία κοντά στο pH 2 ξεκινάει η καταβύθιση του Fe^{+3} ενώ το δεύτερο πλατό διακρίνεται περίπου στην περιοχή των pH 3,8-4,2 όπου έχει ολοκληρωθεί η καταβύθιση Fe^{+3} και ξεκινάει η καταβύθιση Al^{+3}. Επιπλέον στο Διάγραμμα 3 απεικονίζονται και τα πειράματα καταβυθίσεων P3, P4, P5, P6 και P7 στις αντίστοιχες τιμές pH 3.98, 2.7, 4, 1.96 και 5.68.



Διάγραμμα 2: Καμπύλες Τιτλοδοτήσεων 2-9



Διάγραμμα 3: Καμπύλες τιτλοδοτήσεων T4, T7 και T9 και Πειράματα καταβυθίσεων P3, P4, P5, P6, P7.

Οι συνθήκες των τιτλοδοτήσεων T4, T7 και T9 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος φαίνονται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5 Συνθήκες Πειραμάτων Τιτλοδοτήσεων

Πείραμα Τιτλοδότησης	Συγκέντρωση NaOH (M)	Αραίωση των 25ml PLS από το 1:1
T4	0,1	1:25
T7	1	1:10
T9	1	1:5

Επιπλέον, έπρεπε να αντιμετωπιστούν προβλήματα εξάτμισης του διαλύματος, μέτρησης του pH και ελέγχου της θερμοκρασίας στους 90°C που δεν επέτρεψαν να εξαχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα.

2.2. Πειράματα Καταβύθισης

Επιτυχημένη διήθηση με λήψη στερεού σημειώθηκε στα πειράματα καταβύθισης 3, 5 και 7. Όπως φαίνεται και από την καμπύλη τιτλοδότησης σε αυτά τα πειράματα έχει προστεθεί αρκετή βάση (109.2 ml, 115 ml και 125 ml αντίστοιχα) ώστε να έχει ολοκληρωθεί ήδη μεγαλό μέρος της καταβύθισης τρισθενούς σιδήρου και ένα ποσοστό αργιλίου όπως έχει υπολογιστεί στον Πίνακα 6. Αντίθετα στο πείραμα καταβύθισης 4 (Εικόνα 14) δεν μπόρεσε να πραγματοποιηθεί διήθηση καθώς προέκυψε ένα διάλυμα με υψηλό ιξώδες και στο πείραμα 6 δεν δημιουργήθηκε ίζημα καθώς μέχρι το pH 2 δεν ολοκληρώθηκε κάποια καταβύθιση.

Υπολογίζεται, στον Πίνακα 6, το ποσοστό επί τοις εκατό που απομακρύνθηκε από το διάλυμα από τις επιτυχείς διηθήσεις των πειραμάτων καταβύθισης P3, P5 και P7 του Fe και του Al καθώς δεν κατέστη δυνατή η χημική ανάλυση του Ti και του Sc από το χημείο και το Si βρέθηκε σε ποσότητα μικρότερη του κατώτερου ορίου ανίχνευσης του μηχανήματος:

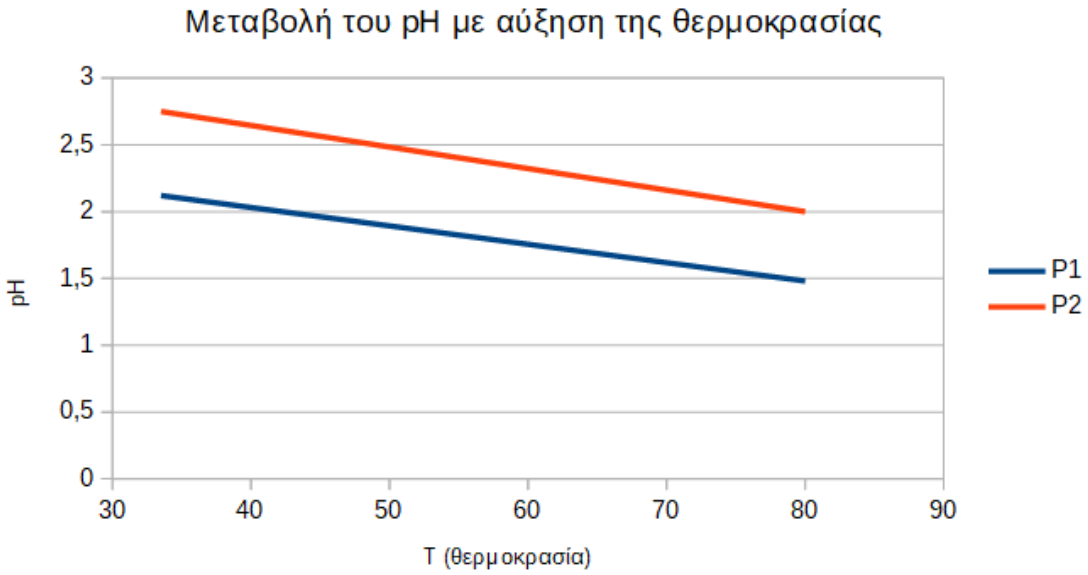
Πίνακας 6 Ποσοστά απομάκρυνσης Fe και Al από το κυοφορούν διάλυμα

Πείραμα Καταβύθισης	% Fe που απομακρύνθηκε	% Al που απομακρύνθηκε
P3	91,69	37,02
P5	96,15	65,64
P7	98,00	99,18

Στα δύο πειράματα καταβυθίσεων P1 και P2 που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 90 ^{o}C προστέθηκε βάση NaOH σε αναλογία 3 mol NaOH/ml PLS και 3,72 mol NaOH/ml PLS αντίστοιχα. Στο πείραμα P1 πραγματοποιήθηκε επιτυχής διήθηση σε μικρό χρονικό διάστημα αλλά δεν παρατηρήθηκε καταβύθιση στερεού

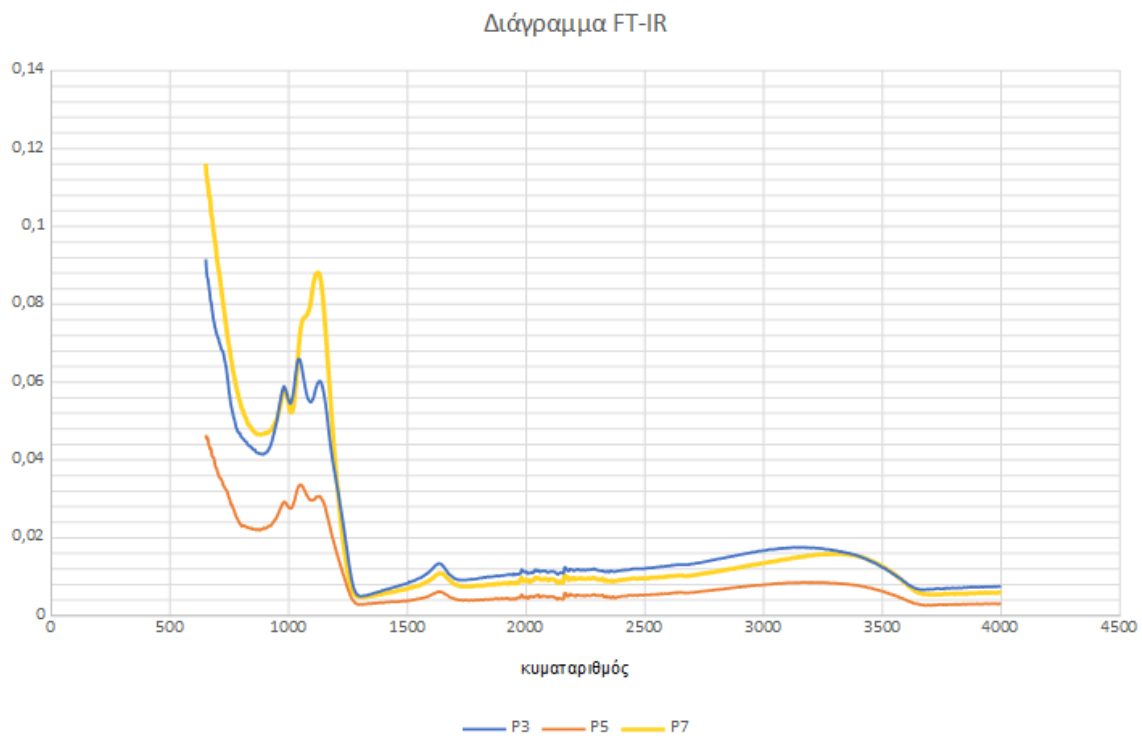
ιζήματος. Αντίθετα, στο πείραμα P2 δεν κατέστη εφικτή η διήθηση καθώς διαπιστώθηκε διάλυμα υψηλού ιξώδους (Εικόνα 14).

Εικόνα 14: Διάλυμα υψηλού ιξώδους



Διάγραμμα 4: Μεταβολή του pH με αύξηση της θερμοκρασίας

Ακόμη, παρατηρήθηκε η μεταβολή του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας για τα πειράματα καταβυθίσεων με θέρμανση στους 90 ^{o}C. Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται η μεταβολή του pH στο διάλυμα PLS σε σχέση με τη θερμοκράσια. Παρατηρείται γραμμική πτώση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο πειράματα.



Διάγραμμα 5: ΔιάγραμμαFT-IR των στερεών καταβυθισθέντων των πειραμάτων P3, P5, P7

Για την ταυτοποίηση των καταβυθισθέντων στερεών πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με φασματοσκοπία FT-IR. Στο Διάγραμμα 5 παρατηρείται πως οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα τρία στερεά των καταβυθίσεων P3, P5 και P7 είναι σχεδόν γραμμικά μετατοπισμένες προς τα πάνω και έχουν τις ίδιες κορυφές (ίδιους κυματαριθμούς).

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα FT-IR των καταβυθισθέντων στερεών εντοπίζονται τρεις περιοχές κορυφών. Στις μικρές κορυφές που σχηματίζουν οι καμπύλες μεταξύ των κυματαριθμών 3000-3500 cm^{-1} γνωρίζουμε ότι οφείλονται σε δονήσεις έκτασης των δεσμών των υδροξυλίων OH^- (14) των προσροφημένων μορίων νερού που επίσης εμφανίζουν και μία κορυφή περίπου στα 1646cm^{-1} και οφείλεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών του H_2O. Οι τρεις κορυφές, που είναι σε πολύ μικρή απόσταση η μία από την άλλη, ≈1135 cm^{-1}, ≈1052 cm^{-1}, ≈980 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών του SO_4 (33). Επομένως, τα παραπάνω αποτελέσματα αποδεικνύουν πως τα καταβυθισθέντα είναι υδροξώνιο-ζαροσίτης (15), (16).

Πιθανόν στα πειράματα που δεν επιτεύχθηκε διαχωρισμός στερεών-υγρών (και είναι ο λόγος για τον οποίο ήταν αδύνατη η λήψη δείγματος και η ανάλυση του) να έχει δημιουργηθεί γέλη πυριτίου όπως συνηθίζεται στις υψηλές πυκνότητες πολφού. Αυτό το πρόβλημα συνήθως περιορίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οξέος και υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης.

Συμπεράσματα

Από την παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία μελέτησε την απομάκρυνση του σιδήρου και του αλουμινίου από διαλύματα εκχύλισης ελληνικών καταλοίπων βωξίτη, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Η απομάκρυνση σιδήρου και αλουμινίου με την καταβύθισή τους, ως κρυσταλλικών ιζημάτων, από τα διαλύματα εκχύλισης επιτεύχθηκε σε ποσοστά ανώτερα του 91% και του 37 % , αντιστοίχως.

- Η απομάκρυνση σιδήρου και αργιλίου ήταν πιο επιτυχημένη στο pH 5,68 (98% και 99% αντίστοιχα) απ'ότι στο pH 4 και 3,98.

- Τα κρυσταλλικά ιζήματα που καταβυθίσθηκαν χαρακτηρίσθηκαν ως θειικά άλατα τύπου ζαροσίτη – αλουνίτη.

- Για τη βέλτιστη απομάκρυνση του σιδήρου και αργιλίου καταλήγουμε στο pH 5,86 για χρόνο πειράματος 2 ωρών σε αυτό.

Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Σύμφωνα με την παρούσα Διπλωματική Εργασία μπορούν να δοθούν προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

- Η επίδραση του χρόνου καταβύθισης στην απομάκρυνση βασικών μετάλλων δεν μελετήθηκε πειραματικά. Θα ήταν ενδιαφέρον να μελετηθεί κατά πόσο αυξάνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων σε χαμηλές περιοχές pH<2,8 σε πειράματα καταβύθισης χρονικής διάρκειας μεγαλύτερης των δύο ωρών.
- Σε πειράματα που θα πραγματοποιηθούν σε μεγαλύτερη θερμοκρασία καταβύθισης (π.χ. στους 100 ^{o}C) είναι πιθανό να αποφευχθεί το φαινόμενο του διαλύματος υψηλού ιξώδους και να επιτευχθεί διαχωρισμός στερεών-υγρών.

Βιβλιογραφία

1. Adams, J. W. (1973). The Rare Earth Elements Yttrium and Thorium, A Materials Survey. 22-39.
2. C. Klauber , M. Gräfe, G. Power. (2011). Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. 11-22.
3. Chenna Rao Borra, Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven. (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. 368.
4. Efthymios Balomenos, Panagiotis Davris, Yiannis Pontikes, Dimitrios Panias. (2016). Mud2Metal: Lessons Learned on the Path for Complete Utilization of Bauxite Residue Through Industrial Simbiosis.
5. Evans, K. (2016). The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue.
6. Gözde Alkan, Claudia Schier, Lars Gronen, Srecko Stopic, Bernd Friedrich. (2017). A Mineralogical Assessment on Residues after Acidic Leaching of Bauxite Residue (Red Mud) for Titanium Recovery. 1-2.
7. Konstantinos Hatzilyberis , Theopisti Lymperopoulou, Lamprini-Areti Tsakanika,Klaus-Michael Ochsenkühn, Paraskevas Georgiou, Nikolaos Defteraios, Fotios Tsopelas, Maria Ochsenkühn-Petropoulou . (2018). Process Design Aspects for Scandium-Selective Leaching of Bauxite Residue with Sulfuric Acid.
8. Das, G. K., Acharya, ., Anand, S. and Das R. P., “Jarosites: A Review”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 16:3, 1996, pp. 185-210.
9. Dutrizac, J. E. And Jambor, J. L., “Jarosites and their application in hydrometallurgy”, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, v. 40, pp. 405-452.
10. Dutrizac, J.E., “Factors affecting alkali jarosite precipitation”, Metallurgical Transactions B, 14B, 1983, pp. 531-539.
11. Teixeira, L.A. and Tavares, L.Y., “Precipitation of jarosite from manganese sulphate solutions”, Iron control in Hydrometallurgy, (published by Dutrizac J.E. and Monhemius A.J.), 1986, pp. 431-453.

12. Πάνιας Δ., (26/06/2020) , https://slideum.com/doc/5768096/presentation,
13. Αλουμίνιον της Ελλάδος : https://www.alhellas.com/el-gr/bauxite/aluminium-products ,(26/06/2020)
14. Jie Ren, Jidong Liu, Juan Chen, Xiaolian Liu, Fasheng Li, Ping Du. (2017). Effect of ferrous sulfate and nitrohumic acid neutralization on the leaching of metals from a combined bauxite residue. 5.
15. Ankita Bedi, Braj Raj Singh, Sunil K. Deshmukh, Nisha Aggarwal, Colin J. Barrow, Alok Adholeya.(2017). Development of a novel myconanomining approach for the recovery of agriculturally important elements from jarosite waste.8-9.
16. Liu Jin-yan, Tao Xiu-xiang, Cai Pei. (2009). Study of formation of jarosite mediated by thiobacillus ferrooxidans in 9K medium.708-709.
17. Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, Λαμπρινή –Αρετή Τσακανίκα, Κώστας Χατζηλυμπέρης, Αθήνα, 3-4 Δεκεμβρίου 2007, (26/06/2020) http://old.ntua.gr/temp_announce/170/parousiaseis170/files170/SYNEDRIA%20I/1108_presentation.pdf
18. Μαυρογιάννη Αδαμαντία.(2018). Χαρακτηρισμός καιι Διαχείριση-Αξιοποίηση Καταλοίπων Βωξίτη Βιομηχανίας Παραγωγής Αλουμινίου.18-20
19. http://www.omikronkappa.gr/22-Stuff/04-Erga/04-01-Ektelesmena/04-01-15gr-METALLEYTIKA.pdf (26/06/2020)
20. Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste. Vsévolod Mymrin, Kirill Alekseev, Otavio M. Fortini, Yelaman K. Aibuldinov, Cleber L. Pedroso, André Nagalli, Edgar Winter, Rodrigo E. Catai, Eliane B.C. Costa.(2017).376-181
21. Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud. (2011). Alex Lopez-Urionabarrenechea, Isabel Marco, M.F. Laresgoiti, B.M. Caballero 211-219
22. Recovery of Alumina and Alkali in Bayer Red Mud by the Formation of Andradite-Grossular Hydrogarnet in Hydrothermal Process, Ran Zhang, Shili Zheng, Shuhua Ma, Yi Zhang. (2011).827-835
23. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. Komnitsas Konstantinos, Bartzas G. , Paspaliaris I.(2004). 183-194

24. Removal of Pb(II) from aqueous solution by acid activated red mud. Kumar Sahu, Sandip Mandal Saswati S. Dash, Pranati Badhai, Raj Kishore Patel (2013). 1315-1324
25. Accelerated Crystallization of Magnetic 4A-zeolite Synthesized From Red Mud for Application in Removal of Mixed Heavy Metal Ions (2018).441-447 Wu-Ming Xie, Feng-Ping Zhou, Xiao-Lin Bi, Dong-Dong Chen, Jun Li, Shui-Yu Sun, Jing-Yong Liu, Xiang-Qing Chen
26. Retention mechanisms of ash compositions on toxic elements (Sb, Se and Pb) during fluidized bed combustion. Chuncai Zhou, Guijian Liu, Zhongyu Xu, Hao Sun, Paul Kwan Sing Lam (2018).98-105
27. Giovanni Garau, Paola Castaldi, Laura Santona, Pietrino Deiana, Pietro Melis Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil (2007)
28. Προσδιορισμός και Ανάκτηση Σπάνιων Γαιών από Βωξίτες και Ερυθρά Ιλύ (1996) Λυμπεροπούλου Θεοπίστη. Διδακτορική Διατριβή
29. Π. ΝΕΟΥ-ΣΥΓΚΟΥΝΑ. Εξαγωγική Μεταλλουργία Πυρομεταλλουργικές και Υδρομεταλλουργικές Διεργασίες.339
30. Βασιλική Ματθαίου. Ενεργοποίηση του Υπερθειικού Άλατος με Χρήση Ερυθράς Ιλύος για την Επεξεργασία Μικρορύπων στο Νερό.(2018). 12-13
31. B.I. Whittington. The chemistry of CaO and Ca(OH)2 relating to the Bayer process (1996)
32. Μαραμπούτης Πέτρος. Αποσιδήρωση Σιδηρονικελιούχων Διαλυμάτων με Καταβύθιση Γκαιτίτη ή Ζαροσίτη (1988).
33. Ουσταδάκης Πασχάλης Θ. Καθαρισμός Νικελιούχου Μεταλλοφόρου Διαλύματος από την Εκχύλιση Λατεριτών με Θειικό Οξύ.(2014).143.
34. Bauxite Residue Handling Practice and Valorisation Research in Aluminium of Greece (2018). Efthymios Balomenos, Panagiotis Davris, Yiannis Pontikes, Dimitrios Panias, Asterios Delipaltas
35. Precipitation Trends of Scandium in Synthetic Red Mud Solutions with Different Precipitation Agents (2016) Bengi Yagmurlu, Carsten Dittrich, Bernd Friedrich. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)
36. Iron oxidation and jarosite precipitation in a two-stage airlift bioreactor.(2014) Anna H. Kaksonen, Christina Morris, Felipe Hilarioc, Suzy M. Rea, Jian Li,

KayleyM. Usher,Jason Wylie, Maneesha P. Ginige, Ka Yu Cheng, Chris du Plessis .1.

37. Mineralogical and chemical characteristics of some natural Jarosites.(2010). George A. Desborough , Kathleen S. Smith, Heather A. Lowers, Gregg A. Swayze, Jane M. Hammarstrom, Sharon F. Diehl, Reinhard W. Leinz, Rhonda L. Driscoll
38. Characterisation and optimisation of the Zincor iron removal process. Johann Ockert Claassen (2002)
39. M.H. FRAÏCOMBE and H.P. RQOKSBY, "Structural Transformations Effected by the Dehydration of Diaspore, Goethite and Delta Ferric Oxide." Clay Min. Bull.. 4(21), 1959, pp. 1-14.
40. TT Chen, LJ Cabri - Iron control in hydrometallurgy, 1986, pdf: https://www.researchgate.net/profile/Louis_Cabri/publication/313080476_Mineralogical_overview_of_iron_control_in_hydrometallurgical_processing/links/590c81e70f7e9b2863a19b91/Mineralogical-overview-of-iron-control-in-hydrometallurgical-processing.pdf (26/06/20)
41. George A. Desborough , Kathleen S. Smith, Heather A. Lowers, Gregg A. Swayze, Jane M. Hammarstrom, Sharon F. Diehl, Reinhard W. Leinz, Rhonda L. Driscoll, 2010. Mineralogical and Chemical Characteristics of Some Natural Jarosites
42. ΑΓΓΛΟ-ΕΛΛΗΝΙΚΟΝ ΛΕΞΙΚΟΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΡΩΝ, Κ. ΚΑΝΝΑΒΑΣ, 1976, 129
43. https://geology.com/articles/rare-earth-elements/ (29/06/2020)
44. Rudnick, R.L. and Gao. S. (2003). Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry, Volume 3. Editor: Roberta L. Rudnick. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 659. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, p.1-64.
45. A. Agrawal, K.K Sahu, B. D. Pandey. Solid waste management in non-ferrous industries in India. Resources, Conservation and Recycling Volume 42. 99-120
46. Wang Qian-kun, Ma Rong-jun and Tan Zhi-zheng, "The Jarosite Process - Kinetic Study", Zinc : International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, Tokyo 1985, K. Tozawa, Ed., The Mining and Metallurgical Institute of Japan, Tokyo, 1985, 675 - 690.

47. Fursman, O.C., Mauser, J.E., Butler, M.O., Stickney, W.A., 1970. Utilization of Red Mud Residues from Alumina Production, p. 31.
48. http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/boxites.pdf (26/06/2020)