



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

<<Εκχυλισιμότητα Καταλοίπων Βωξίτη>>

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΥΘΥΜΙΟΣ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ

Επιβλέπων: ΠΑΝΙΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ,

Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

<<Εκχυλισιμότητα Καταλοίπων Βωξίτη>>

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΥΘΥΜΙΟΣ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ

Επιβλέπων: ΠΑΝΙΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, Καθηγητής

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

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Άνθιμος Ξενίδης, Καθηγητής, (Υπογραφή)

Σπυρίδων Παπαευθυμίου, Καθηγητής, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2020

Copyright © Ευθύμιος Χρηστίδης, 2020
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταλλουργία αλουμινίου παράγει ετησίως μεγάλες ποσότητες κατάλοιπων από την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer, γνωστών με το όρο ερυθρά ιλύς. Μέχρι σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος των καταλοίπων της παραγωγής αλουμινίου αποτίθεται σε συγκεκριμένους χώρους στην ξηρά ή απορρίπτεται στη θάλασσα. Η αυξανόμενη περιβαλλοντική ευαισθησία και η ανάγκη για ορθολογικό και ολοκληρωμένο κύκλο ζωής της πρώτης ύλης, έχει οδηγήσει πολλές καινοτόμες ιδέες που θα βοηθήσουν στην εύρεση οικονομικών αλλά και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνικών, για την αξιοποίηση των καταλοίπων. Οι διεργασίες αυτές αποβλέπουν στην εξαγωγή ιχνοστοιχείων, όπως οι σπάνιες και το σκάνδιο που είναι ιδιαίτερος χρήσιμα και θεωρούνται κρίσιμα μέταλλα για την ευρωπαϊκή βιομηχανία. Μία από τις εφαρμοσμένες τεχνικές που βελτιώνουν την ανάκτηση και την επιλεκτικότητα των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων στα Ελληνικά Κατάλοιπα βωξίτη είναι η εκχύλιση με τη χρήση θειικού οξέος και του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]. Δεδομένης της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης με τη χρήση των συγκεκριμένων εκχυλιστικών μέσων στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη από διαφορετικές χώρες εκτός της Ελλάδας, και συγκεκριμένα από τη Γερμανία, την Ιρλανδία και τη Ρουμανία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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 διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Κ Δημήτριο Πάνια για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την αμέριστη και άμεση βοήθεια που παρείχε σε κάθε πρόβλημα που αντιμετώπισα. Οι πολύπλευρες γνώσεις που διαθέτει πάνω στο αντικείμενο της Μεταλλουργίας του Αλουμινίου καθώς και η μεταδοτικότητα που διαθέτει, αποτέλεσαν το έναυσμα για την επιλογή του συγκεκριμένου θέματος. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τις εργαστηριακές μου υπευθύνους, την Αναστασία Πηλιχού και την Έλενα Μικέλη για την βοήθεια τους, την επιμονή και την υπομονή που έδειξαν τόσο στη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων όσο στην σύνταξη της διπλωματικής εργασίας. Εκφράζω απεριόριστη εκτίμηση για την προθυμία μετάδοσης θεωρητικών και πρακτικών γνώσεων πάνω στο συγκεκριμένο αντικείμενο μελέτης.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην αναφερθώ στην οικογένεια μου, στην κοπέλα μου και στους φίλους μου για την υποστήριξη τους αλλά και τη στήριξη τους σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισα όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υδρομεταλλουργική κατεργασία των καταλοίπων βωξίτη με σκοπό την βέλτιστη ανάκτηση σκανδίου από 4 διαφορετικά είδη καταλοίπων βωξίτη με τη χρήση του θειικού οξέος και του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]. Από έρευνες είναι γνωστή η αποτελεσματικότητα των συγκεκριμένων εκχυλιστικών μέσων στην ανάκτηση των μετάλλων ενδιαφέροντος από τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη. Από πειράματα που έχουν διεξαχθεί τόσο στη Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π όσο και στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π, έχει διαπιστωθεί πως η χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] στην εκχύλιση των ελληνικών καταλοίπων βωξίτη οδηγεί σε επιλεκτική ανάκτηση του σκανδίου έναντι του σιδήρου, ενώ η χρήση του θειικού οξέος επιφέρει υψηλότερες ανακτήσεις σκανδίου αλλά και βασικών μετάλλων όπως Fe, Al, Na. Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, βασικό στόχο αποτέλεσε η σύγκριση των 4 καταλοίπων βωξίτη ως προς την ανάκτηση και τη συγκέντρωση των βασικών μετάλλων Fe, Al, Si, Ti και του Sc σε κάθε εκχυλιστικό σύστημα, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων με σκοπό την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων που προκύπτουν. Για τον χαρακτηρισμό του υλικού (ποιοτικός και ποσοτικός) και του στερεού υπολείμματος εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες τεχνικές: 1) Η μέθοδος Φθορισμού με ακτίνες Χ (XRF), 2) Η περίθλαση ακτινών Χ (XRD), 3) Η μέθοδος σύντηξης του στερεού με μίγμα τετραβορικού λιθίου και νιτρικού καλίου (Li₂B₄O₇/KNO₃) και απευθείας διαλυτοποίηση με νιτρικό οξύ, ενώ για την μέτρηση των μετάλλων ενδιαφέροντος στο κυοφορούν διάλυμα έπειτα από την εκχύλιση χρησιμοποιήθηκαν: η φασματομετρία ICP-OES και η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS). Από τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η χρήση του ιοντικού υγρού ως εκχυλιστικό μέσο οδηγεί στην παραγωγή ενός διαλύματος με λιγότερες ακαθαρσίες συγκριτικά με τα διαλύματα που παράγονται στα 1 και 3M θειικού οξέος αντίστοιχα, καθώς επιφέρει ελάχιστη ανάκτηση σιδήρου και πυριτίου στο παραγόμενο διάλυμα. Κατά αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η υψηλή συνδιάλυση σιδήρου και η δημιουργία γέλης πυριτίου που αποτελούν φαινόμενα που παρατηρούνται κατά τη χρήση θειικού οξέος σε χαμηλές, κυρίως, συγκεντρώσεις και σε μικρούς χρόνους παραμονής. Ωστόσο, η χαμηλότερη ανάκτηση σκανδίου κατά τη χρήση του ιοντικού υγρού ως μέσο εκχύλισης συγκριτικά με την ανάκτηση κατά την εκχύλιση με το θειικό οξύ και το υψηλό κόστος της μεθόδου αποτελούν τροχοπέδη στην χρήση του στην εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη. Τα βέλτιστα αποτελέσματα κατά τη χρήση του θειικού οξέος παρατηρήθηκαν κατά την εκχύλιση των γερμανικών καταλοίπων βωξίτη σε συγκέντρωση οξέος 3M και θερμοκρασία εκχύλισης 85⁰C όπου η συγκέντρωση και ανάκτηση του σκανδίου άγγιζε τα 8.46 ppm και 63% αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση πυριτίου και σιδήρου στο κυοφορούν διάλυμα, άγγιζε τα 25 και 22970 ppm αντίστοιχα.

ABSTRACT

In the present diploma thesis, hydrometallurgical treatment of bauxite residues was performed in order to optimally recover scandium from 4 different types of bauxite residues, using sulfuric acid and hydrophobic ionic liquid [Hbet][Tf₂N]. Previous research has shown the effectiveness of these extractants in the recovery of the metals of interest from the Greek bauxite residue. From experiments that were conducted both at the School of Chemical Engineering at NTUA and at the Laboratory of Metallurgy at NTUA at the School of Mining and Metallurgical Engineering, it has been found that the use of the ionic liquid [Hbet][Tf₂N] in the extraction of the greek bauxite residue leads to the selective recovery of scandium against iron, while the use of sulfuric acid leads to higher recovery of both scandium and the other metals such as Fe, Na, Al. The main goal of this thesis was to compare the 4 different bauxite residues in terms of recovery and concentration of the basic metals Fe, Al, Si, Ti and Sc in each extractive system, while at the same time residues characterization was also performed to identify the mineralogical phases of the leaching residues. Techniques that were used for the material characterization(quantitative and qualitative) and the final residues after the leaching tests included: 1) X-ray fluorescence (XRF), 2) X-ray diffraction (XRD), 3) Determination of the metals of interest with ICP-OES spectrometry and the method of atomic absorption spectrometry (AAS), after fusion of the samples with a mixture of lithium borate and potassium nitrate (Li₂B₄O₇ / KNO₃) and direct dissolution of the melt with nitric acid. Experimental results have shown that the use of ionic liquid as an extractant leads to a solution with fewer impurities compared to solutions produced in 1 and 3M sulfuric acid, as it results in extremely low recovery of iron and silicon in the solution produced. In this way, the high iron dissolution and the silica gel formation are avoided. These phenomena are observed with the use of sulfuric acid in low concentrations and in short retention time. However, the lower scandium recovery with the use of ionic liquid,asa leaching agent, compared to the recovery during the extraction with the sulfuric acid and the high cost of the method reduce the effectiveness in the extraction of bauxite residue. Optimum results in the case of sulfuric acid were observed during the extraction of Greek bauxite residue at the concentration of 3M sulfuric acid and

at 85°C where the concentration and the recovery of scandium reached 8.46 ppm and 63% respectively, while the silicon and iron concentration reached 25 and 22970 ppm respectively.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	I
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	III
ABSTRACT	IV
ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ	VIII
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	X
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Βωξίτης	2
1.1.1 Κατηγορίες Βωξιτών	2
1.2 Μέθοδος Bayer	3
1.2.1 Προετοιμασία- Θραύση και Λειοτρίβηση του βωξίτη	4
1.2.2 Εκχύλιση	5
1.3 Ερυθρά Ιλύς-Κατάλοιπα Βωξίτη	6
1.3.1 Σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη	8
1.3.2 Χρήσεις Καταλοίπων Βωξίτη.....	9
1.3.3 Κρίσιμα μέταλλα στα Κατάλοιπα Βωξίτη	10
1.3.4 Σκάνδιο	12
2.ΕΞΑΓΩΓΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ	15
2.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σκάνδιο	15
2.2 Μέθοδοι εξαγωγής Σπανίων Γαιών και Σκανδίου	16
2.2.1 Εκχύλιση με ανόργανα οξέα.....	16
2.2.2 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά.....	18
2.2.3 Εξαγωγή σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N].....	19

3.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
3.1 Χαρακτηρισμός Υλικού.....	21
3.1.1 Χημική Ανάλυση(ποσοτική ανάλυση).....	21
3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση).....	23
3.2 Οργανολογία	25
3.3 Πειραματική Διαδικασία.....	26
3.3.1 Πειραματικά Αποτελέσματα.....	26
3.3.1.1 Ανακτήσεις και συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στα 4 διαφορετικά κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N] και του θειικού οξέος.....	26
3.4 Χαρακτηρισμός των στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης των 4 Καταλοίπων Βωξίτη.....	32
3.4.1 Σύγκριση των 4 στερεών υπολειμμάτων ως προς τις ορυκτολογικές φάσεις τους.....	33
3.5 Γύψος.....	34
3.6 Πυρίτιο	36
4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	38
Βιβλιογραφία	40

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Ακατέργαστος βωξίτης

Εικόνα 2. Τύποι βωξιτικών κοιτασμάτων στον κόσμο

Εικόνα 3. Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer

Εικόνα 4. Απόρριψη ερυθράς ιλύος σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στη Τζαμάικα

Εικόνα 5. Καταστροφή δεξαμενής απόρριψης καταλοίπων βωξίτη στην Ουγγαρία το 2010

Εικόνα 6. Φίλτρο ΒΟΚΕΛΑ στην Γερμανία

Εικόνα 7. Γενική σύσταση Καταλοίπων βωξίτη. Αριστερά ορυκτολογική σύσταση, δεξιά χημική

Εικόνα 8. Αριστερά οι χρήσεις των σπάνιων γαιών στις διάφορες εφαρμογές, δεξιά οι χρήσεις τους στα εξαρτήματα του αμαξίου

Εικόνα 9. Παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών (2010- 2013)

Εικόνα 10. Ορυχείο Zhovti Vody

Εικόνα 11. Εφαρμογή κράματος στο ρωσικό αεροσκάφος MiG 29

Εικόνα 12. Κυψέλη στερεού καυσίμου σωληνοειδούς διατομής

Εικόνα 13. Τίμη οξειδίου του σκανδίου με 99.99% καθαρότητα(2003-2018)

Εικόνα 14. Συγκεντρώσεις Σκανδίου σε διάφορα κατάλοιπα βωξίτη

Εικόνα 15. Κοινά κατιόντα και ανιόντα που σχηματίζουν τα ιοντικά υγρά

Εικόνα 16. Δομή του ιοντικού υγρού $[Hbet][Tf_2N]$

Εικόνα 17. Συγκέντρωση Σπανίων Γαιών στα Κατάλοιπα βωξίτη

Εικόνα 18. Ορυκτολογικές φάσεις στα κατάλοιπα βωξίτη. Αριστερά (Ελληνικά κατάλοιπα), δεξιά (Γερμανικά)

Εικόνα 19. Ορυκτολογικές φάσεις στα κατάλοιπα βωξίτη. Αριστερά (Ιρλανδικά), δεξιά (Ρουμάνικα)

Εικόνα 20. Διάταξη αντιδραστήρων για την πραγματοποίηση πειραμάτων εκχύλισης, Αριστερά λειτουργία μηχανικής ανάδευσης, Δεξιά λειτουργία μαγνητικής

Εικόνα 21,22. Ανάκτηση κύριων μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού $[Hbet][Tf_2N]$

Εικόνα 23. Ανακτήσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες

Εικόνα 24. Ανακτήσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση θειικού οξέος σε έντονες συνθήκες

Εικόνα 25. Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων

Εικόνα 26. Στάδια μετατροπής θειικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης οξέος¹

Εικόνα 17. Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης θειικού οξέος¹

Εικόνα 28. Διάγραμμα ροής σχηματισμού της γέλης πυριτίου²

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χημική Ανάλυση (wt%) και συγκέντρωση Sc (ppm) στα δείγματα καταλοίπων βωξίτη

Πίνακας 2: Ορυκτολογικές Φάσεις στα αρχικά δείγματα Καταλοίπων Βωξίτη

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις κύριων μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N])

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες)

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση θειικού οξέος σε έντονες συνθήκες)

Πίνακας 6: Σύγκριση των 3 συστημάτων εκχύλισης ως προς την αποδοτικότητα τους στην ανάκτηση και στην συγκέντρωση των βασικών μετάλλων και του σκανδίου

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ανάγκη εύρεσης κρίσιμων μετάλλων όπως το Sc, αποτελεί θέμα υψίστης σημασίας τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική. Η δυνατότητα χρήσης του σε πυλώνες προηγμένης τεχνολογίας όπως τα κράματα Al-Sc καθώς και σε άλλες εφαρμογές της πράσινης τεχνολογίας, έχει αυξήσει κατακόρυφα την ζήτηση του^{3,4}. Το μονοπώλιο της Κίνας για την παραγωγή Σπανίων Γαιών και Sc σε συνδυασμό με την μείωση των εξαγωγών της οδήγησε στην επιτακτική ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών πηγών Σπανίων Γαιών και Sc^{5,6}. Τα κατάλοιπα βωξίτη μπορούν να αποτελέσουν δευτερεύουσα πηγή Σπανίων γαιών και σκανδίου. Οι παγκόσμιες αποθέσεις καταλοίπων βωξίτη ανέρχονται σε 2.7 δις τόνους, ενώ εκτιμάται ότι η ετήσια παραγωγή καταλοίπων βωξίτη ανέρχεται στους 120 εκ.τόνους δημιουργώντας έτσι σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω της υψηλής αλκαλικότητάς τους⁷. Μέχρι σήμερα τα κατάλοιπα βωξίτη έχουν βρει περιορισμένη εφαρμογή, κυρίως στην τσιμεντοβιομηχανία, στην κατασκευή δρόμων και στα κεραμικά υλικά, με αποτέλεσμα να υπάρχει μηδαμινή μείωση του όγκου τους. Ωστόσο, με την απευθείας αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη στην τσιμεντοβιομηχανία και στα κατασκευαστικά έργα χάνεται μια σημαντική ποσότητα Σπανίων γαιών που περιέχεται σε αυτά. Για τον λόγο αυτό, η ανάκτηση των Σπανίων γαιών και του Sc από τα κατάλοιπα βωξίτη πριν αυτά οδηγηθούν στις βιομηχανίες τσιμέντου και κεραμικών υλικών θα συμβάλλει στην αύξηση της διάθεσής τους αυξάνοντας τους παγκόσμιους πόρους Σπανίων Γαιών.⁸

Πολλοί Έλληνες αλλά και ξένοι ερευνητές έχουν μελετήσει την ανάκτηση του σκανδίου από τα Ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό μέσο θειικό οξύ σε διάφορες συγκεντρώσεις και το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N]. Η ανάκτηση του σκανδίου στο πέρας της εκχύλισης με το ιοντικό υγρό άγγιζε το 35% ενώ υπήρχε ελάχιστη συνδιάλυση σιδήρου στο διάλυμα (2.7%). Αντίθετα, η ανάκτηση του σκανδίου με τη χρήση του θειικού οξέος σε συγκεντρώσεις 1 και 3M άγγιζε το 50% και 73% αντίστοιχα. Σε αντίθεση με την περίπτωση του ιοντικού υγρού, η συνδιάλυση του σιδήρου κυμαινόταν σε υψηλότερες τιμές ειδικά για συγκέντρωση οξέος 3M αγγίζοντας το 65%^{9,10}. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε χώρα μια προσπάθεια σύγκρισης των 3 συστημάτων εκχύλισης (ιοντικό υγρό, αραιό θειικό οξύ, πυκνό θειικό οξύ) ως προς την ανάκτηση και τη συγκέντρωση του σκανδίου και των βασικών μετάλλων σε 4 κατάλοιπα βωξίτη διαφορετικής προέλευσης (Ελλάδα, Γερμανία, Ρουμανία, Ιρλανδία), ενώ παράλληλα μελετήθηκε η επιλεκτικότητα κατά την ανάκτηση του σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων των καταλοίπων βωξίτη. Τέλος, πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός των υπολειμμάτων των εκχυλίσεων για την ταυτοποίηση των φάσεων.

1.1 Βωξίτης

Ο βωξίτης(εικόνα 1) αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά ως μέταλλευμα αλουμινίου στο χωρίο LesBaux που βρίσκεται στην νότια Γαλλία, από τον γάλλο γεωλόγο P. Berthier το 1821. Αποτελείται κυρίως από τα ορυκτά Γιββσίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Μπαγιερίτης [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})_3$], Βαιμίτης [$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$], Διάσπορο [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] καθώς και από φάσεις οξειδίων του σιδήρου^{11,12}. Όλοι οι βωξίτες ανεξαρτήτως των αλουμινούχων ορυκτών που αποτελούνται, περιέχουν προσμήξεις¹³. Ένας τυπικός βωξίτης περιέχει 35-65% Al_2O_3 , 2-20% Fe_2O_3 , 10-30% H_2O , 2-10%, SiO_2 , 1-3% TiO_2 . Η συγκεκριμένη όμως σύσταση δεν είναι η ίδια για όλους τους βωξίτες καθώς εξαρτάται από την χημική σύσταση του αρχικού πετρώματος και από το γεωλογικό περιβάλλον στο οποίο έχουν σχηματιστεί.¹⁴



Εικόνα 1 Ακατέργαστος Βωξίτης

1.1.1 Κατηγορίες Βωξιτών

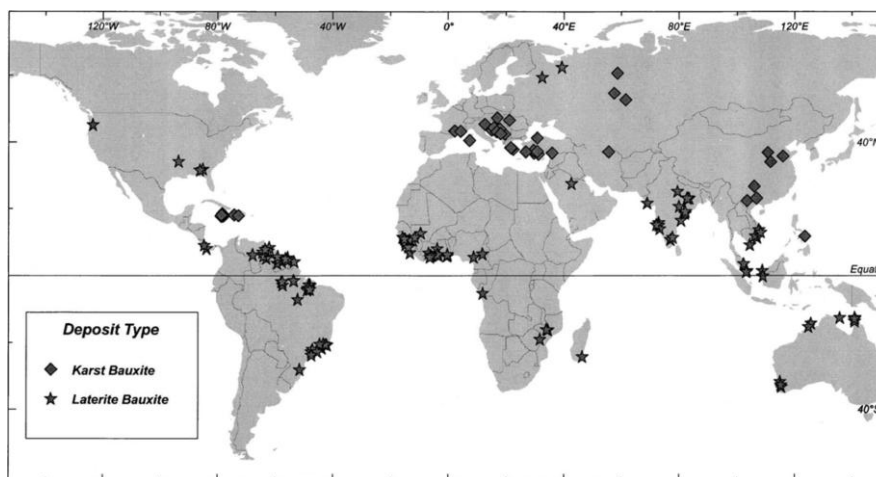
Όπως προαναφέρθηκε η σύσταση του εκάστοτε βωξίτη εξαρτάται από το γεωλογικό περιβάλλον στο οποίο έχει σχηματιστεί. Ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, οι βωξίτες κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες, στους λατεριτικούς και στους καρστικούς.

Οι λατεριτικοί βωξίτες οφείλουν τον σχηματισμό τους στην χημική αποσάρθρωση υπερβασικών, βασικών αλλά και όξιων πετρωμάτων, η οποία λαμβάνει χώρα σε τροπικά ή υποτροπικά κλίματα. Ο γιββσίτης είναι το πιο κοινό οξείδιο του αλουμινίου που επικρατεί στους λατεριτικούς βωξίτες. Ωστόσο, σε ορισμένες αποθέσεις, έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη βαιμιτών και σε μικρότερο βαθμό διασπόρων. Μεγάλα κοιτάσματα λατεριτικών βωξιτών βρίσκονται στην Αυστραλία, τη Γουινέα, την Ινδία, τη Βραζιλία, τη Βόριο Ιρλανδία και τις ΗΠΑ.^{14,15}

Οι καρστικοί βωξίτες αποτελούνται κυρίως από βαιμίτη και διάσπορο. Απαντώνται σε κενά καρστικοποιημένων ασβεστολίθων, τα οποία γεμίζουν με καθίζηση ιλούς

πλούσια σε αργίλιο. Εμφανίζονται συνήθως ως θύλακες ή φακοί. Είναι πιο διαδεδομένοι στις χώρες της Μεσογείου (Γαλλία, Ισπανία, Ελλάδα, Τουρκία) καθώς και στην Ουγγαρία και Ρουμανία και αποτελούν το 14% των συνολικών αποθεμάτων βωξίτη^{14,16}

Οι τύποι των βωξιτικών κοιτασμάτων που απαντώνται παγκοσμίως απεικονίζονται στην Εικόνα 2.



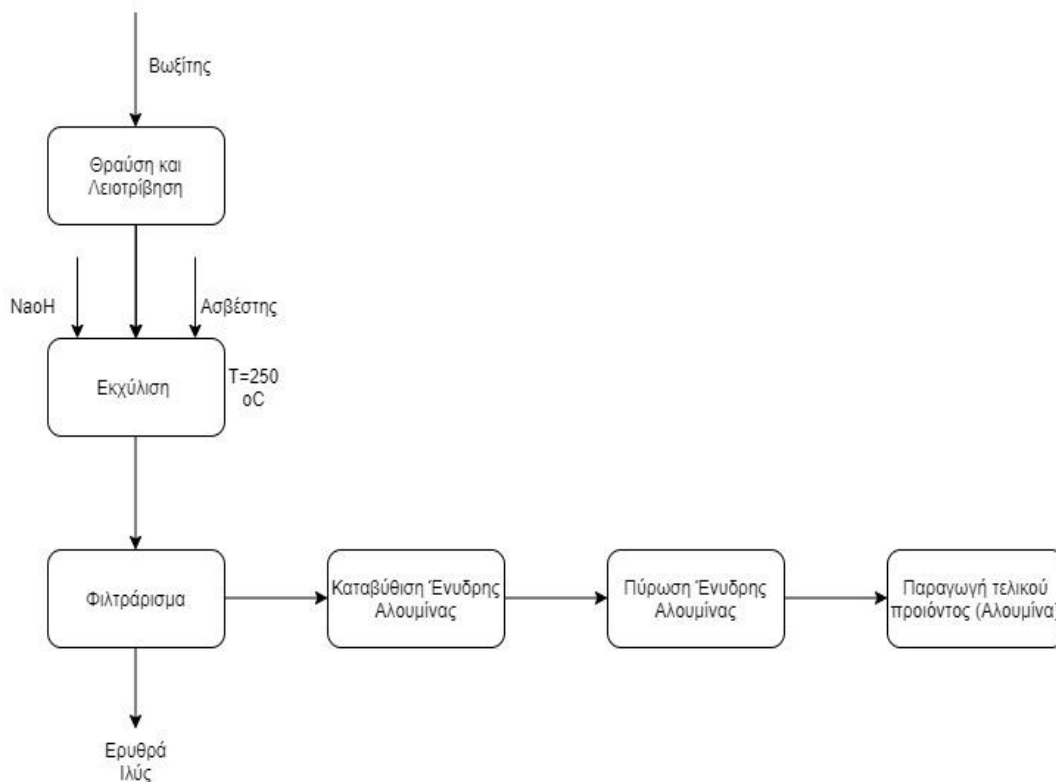
Εικόνα 2 Τύποι βωξιτικών κοιτασμάτων στον κόσμο¹⁷

Στην Ελλάδα οι βωξίτες είναι κυρίως καρστικού τύπου με μεγάλη περιεκτικότητα σε διάσπορο και χαμηλή περιεκτικότητα γιββσίτη. Τα αποθέματα που υπάρχουν στην Ελλάδα είναι μεταξύ των πιο σημαντικών πηγών μη μεταλλουργικού βωξίτη στον κόσμο, ενώ αυτά που μπορούν να υποστούν εκμετάλλευση συναντώνται στις περιοχές του Παρνασσού, τις Γκιώνας και στο όρος Ελικώνα που βρίσκεται στην κεντρική Ελλάδα. Μία μέθοδος που συμβάλει θετικά στην ανάκτηση του αλουμινίου χρησιμοποιώντας τους βωξίτες ως πρώτη ύλη είναι η μέθοδος Bayer η οποία αναλύεται παρακάτω^{18,19}

1.2 Μέθοδος Bayer

Σήμερα η πρωτογενής παραγωγή του αλουμινίου πραγματοποιείται σε δύο διαφορετικά στάδια: 1) με τη μέθοδο Bayer όπου πραγματοποιείται παραγωγή καθαρής μεταλλουργικής αλουμίνας και 2) με την μέθοδο Hall-Herult όπου λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση της αλουμίνας και παράγεται καθαρό αλουμίνιο²⁰. Το διάγραμμα ροής της μεθόδου (εικόνα 3) καθώς και τα βασικά στάδια που την απαρτίζουν φαίνονται παρακάτω:

- Προετοιμασία του βωξίτη για την εισαγωγή του στα αυτόκλειστα
- Εκχύλιση των ορυκτών του βωξίτη με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH)
- Καταβύθιση ένυδρης αλουμίνας από το αργιλικό διάλυμα
- Πύρωση ένυδρης αλουμίνας και παραγωγή τελικού προϊόντος



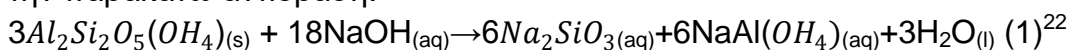
Εικόνα 3 Διάγραμμα ροής μεθόδου Bayer

1.2.1 Προετοιμασία- Θραύση και Λειοτριβήση του βωξίτη

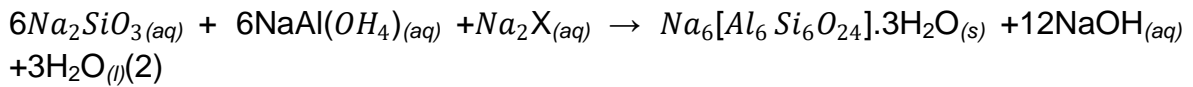
Ο βωξίτης που τροφοδοτείται στο εργοστάσιο πρέπει να είναι ομοιόμορφος και αρκετά λεπτόκοκκος έτσι ώστε η εξαγωγή της αλουμίνης και οι άλλες λειτουργίες του κύκλου Bayer να στεφθούν με επιτυχία. Η επίτευξη ομοιομορφίας στην χημική σύσταση των βωξιτών επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

1. Με ανάμειξη μεταλλευμάτων βωξίτη από διάφορα ορυχεία
2. Με προσθήκη βωξίτη από συγκεκριμένους αποθηκευτικούς χώρους (σωρούς)²¹

Κατά την διάρκεια της παραμονής του πολφού μέσα στις δεξαμενές, ο καολινίτης που υπάρχει στον βωξίτη αρχίζει να διαλύεται στο υδατικό διάλυμα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το ποσοστό της ενεργής πυριτίας που υπάρχει στον βωξίτη κυμαίνεται από 0.1 - 7wt%. Βωξίτες υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, δηλαδή αν ο λόγος Al/Si είναι μεγαλύτερος του 6.25, περνούν από την διεργασία της αποπυριτίωσης ώστε να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν περισσότερο πυρίτιο γίνεται από το διάλυμα πριν εισαχθεί στα αυτόκλειστα. Το στάδιο της αποπυριτίωσης η αλλιώς pre-desilication stage, συμπεριλαμβάνει τον σχηματισμό του σοδαλίτη, ο οποίος καταβυθίζεται, όταν ο βωξίτης έρθει σε επαφή με το διάλυμα της διεργασίας Bayer, σύμφωνα με την εξίσωση:

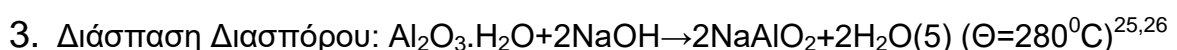
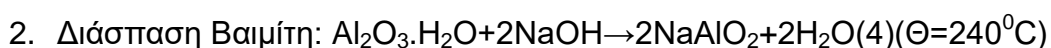


Στην παραπάνω εξίσωση το X αντιπροσωπεύει διάφορα ανόργανα ανιόντα, όπως SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, $2Al(OH)_4^-$, $2Cl^-$, $2OH^-$. Κατά τη διάρκεια παραμονής του πολφού μετατρέπεται το 80-90% της πυριτίας σε σοδαλίτη, ενώ η μετατροπή της απομένουσας πυριτίας σε σοδαλίτη συμβαίνει κατά το στάδιο της εκχύλισης. Ο σοδαλίτης απομακρύνεται από τον κύκλο Bayer, μετά το πέρας της εκχύλισης και καταλήγει στα κατάλοιπα βωξίτη. Ο σχηματισμός του προϊόντος αποπυριτίωσης βοηθά στην απομάκρυνση του ενεργού πυριτίου, ενώ παράλληλα οδηγεί σε απώλεια καυστικού νατρίου και αλουμινίου. Για τον λόγο αυτό προστίθεται μια μικρή ποσότητα ασβέστη (CaO) στην διεργασία της αποπυριτίωσης. Με την προσθήκη αυτή επιτυγχάνεται:

- Η βελτίωση εξαγωγής της αλούμινας από διασπορικούς και βαιμιτικούς βωξίτες
- Ο σχηματισμός του περοβσκίτη ($CaTiO_3$), ενός ισχυρά αδιάλυτου οξειδίου το οποίο δυσχεραίνει την εξαγωγή του τιτανίου κατά την αντίδραση με τον βαιμίτη.
- Ο σχηματισμός του κανκρινίτη [$3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1.8SiO_2) \cdot 1.4CaCO_3 \cdot 2.4H_2O$], μίας δυσδιάλυτης φάσης η οποία μειώνει τις απώλειες σε καυστικό νάτριο.²²⁻²⁴

1.2.2 Εκχύλιση

Μετά το πέρας της αποπυριτίωσης ο πολφός εισάγεται στα αυτόκλειστα όπου και πραγματοποιείται η εκχύλιση του. Στο στάδιο αυτό αντιδρούν τα οξείδια του αργιλίου (γιββσίτης, βαιμίτης και διάσπορο) με το καυστικό νάτριο κάτω από υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μορφή με την οποία βρίσκεται το αλουμίνιο μέσα στον βωξίτη επηρεάζει την θερμοκρασία της εκχύλισης αλλά και την ευκολία εξαγωγής της αλουμίνας. Οι γιββσιτικοί βωξίτες διασπώνται σε χαμηλές θερμοκρασίες ($140^\circ C$), ενώ οι βαιμιτικοί και οι διασπορικοί απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες και συνεπώς υψηλότερη κατανάλωση ενέργειας. Ο σίδηρος και το τιτάνιο δεν διαλύονται όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες η αλουμίνα που υπάρχει στον γκαιτίτη (μορφή που απαντάται ο σίδηρος στους βωξίτες) μπορεί να εξαχθεί μέσα από τη μετατροπή του σε αιματίτη. Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την διάρκεια της εκχύλισης απεικονίζονται παρακάτω:



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 10μm. Η άμμος διαχωρίζεται πρώτα μέσα σε υδροκυκλώνες, μετά πλένεται με νερό κατά αντιστροφή για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα που τυχόν έχει συγκρατηθεί και τελικά απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης στερεών παραπροϊόντων.²⁵ 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 αποτεθεί σε κατάλληλα σχεδιασμένους χώρους.

1.3 Ερυθρά Ιλύς-Κατάλοιπα Βωξίτη

Τα κατάλοιπα βωξίτη είναι ένα στερεό παραπροϊόν που παράγεται κατά την εκχύλιση του βωξίτη η οποία λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της χημικής διεργασίας Bayer. Λόγω της χρήσης καυστικού νατρίου το pH του πολφού είναι υψηλά αλκαλικό (10-13), με περιεκτικότητα σε στερεά 15-30%²⁶. Αναλόγως της ποιότητας του βωξίτη, έχει διαπιστωθεί ότι η παραγωγή 1 tn αλουμίνας οδηγεί στην παραγωγή 1-1,5 tn καταλοίπων βωξίτη. Παγκοσμίως υπολογίζεται πως περισσότεροι από 150 εκατομμύρια τόνοι καταλοίπων βωξίτη παράγονται από τα 80 ενεργά εργοστάσια παραγωγής αλουμίνας, ενώ 66 εκατομμύρια τόνοι εναποτίθενται ετησίως. Μέχρι το 2015 η ποσότητα των καταλοίπων βωξίτη που είχε εναποτεθεί παγκοσμίως ανερχόταν στα 4 δισεκατομμύρια τόνους^{8,26,27}. Εξαιτίας της υψηλής αλκαλικότητάς των καταλοίπων, δημιουργείται μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα το οποίο αποτελεί τεράστια πρόκληση για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου²⁸.

Η διαχείριση και οι τρόποι απόθεσης της ερυθράς ιλύος αναπτύχθηκαν σε μεγάλο βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες. Παλαιότερα η απόρριψη της ερυθράς ιλύος γινόταν είτε απευθείας στις θάλασσες και στις λίμνες, είτε με απόθεση σε ειδικές λεκάνες (Εικόνα 4). Η μέθοδος απόρριψης των καταλοίπων κατ' αυτό τον τρόπο απαγορεύθηκε λόγω του αρνητικού αντίκτυπου που είχε στην οικολογική ισορροπία των θαλασσών και των λιμνών. Εκτός από τα παραπάνω, η απόρριψη των καταλοίπων βωξίτη προκαλεί, επίσης, μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Το 2010 κατέρρευσε μια δεξαμενή στην Ουγγαρία (Εικόνα 5) απελευθερώνοντας 1 εκατομμύριο κυβικά μέτρα ερυθράς ιλύος προκαλώντας τον θάνατο σε 10 ανθρώπους, τραυματίζοντας παράλληλα ακόμα 150^{27,29}.



Εικόνα 4 Απόρριψη ερυθράς ιλύος σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στη Τζαμάικα (Evans 2016)



Εικόνα 5 Καταστροφή δεξαμενής απόρριψης καταλοίπων βωξίτη στην Ουγγαρία το 2010

Σήμερα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της ξηρής απόθεσης καταλοίπων βωξίτη κατά την οποία απομακρύνεται όσο το δυνατόν περισσότερο νερό με αποτέλεσμα η περιεκτικότητα της πάστας σε στερεά να φτάνει το 65% και να είναι κατάλληλη για απόθεση. Για την δημιουργία της ξηρής πάστας απαιτείται φιλτράρισμα της ερυθράς ιλύος με σκοπό την απομάκρυνση των υγρών από τα στερεά. Αρχικά το φιλτράρισμα γινόταν με χρήση τυμπάνων κενού, ωστόσο η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε μη αποδοτική καθώς δεν μπορεί να εφαρμοστεί κατάλληλη πίεση σε όλη την επιφάνεια της πάστας με αποτέλεσμα να είναι αδύνατον να απομακρυνθεί όλο το νερό που περιέχει. Η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι το φιλτράρισμα υπό πίεση. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου ασκούνται διαφορετικές πιέσεις σε όλη την επιφάνεια της πάστας και κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μεγαλύτερη απομάκρυνση υγρών, περιεκτικότητα σε στερεά που αγγίζει το 75% και μεγάλη ανάκτηση καυστικού νατρίου. Η μέθοδος αυτή τέθηκε σε εφαρμογή για

πρώτη φορά στη Γερμανία και πιο συγκεκριμένα στην πιλοτική μονάδα AluminiumoxidStade. Για το φιλτράρισμα της ερυθράς ιλύος χρησιμοποιήθηκε το φίλτρο BOKELA (Εικόνα 6)^{30,31}.



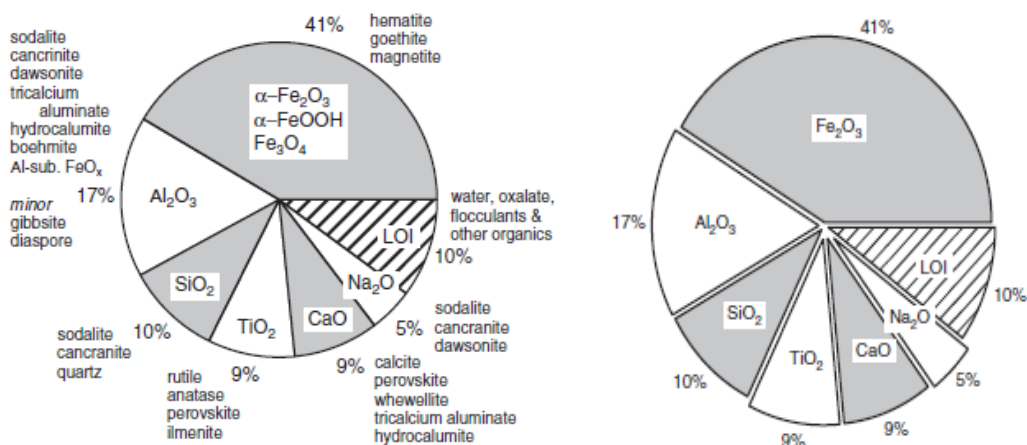
Εικόνα 6 Φίλτρο BOKELA στην Γερμανία

Στην Ελλάδα, η παραγωγή των καταλοίπων βωξίτη από το Αλουμίνιο της Ελλάδος εκτιμάται στους 750-800.000 τόνους ετησίως. Μέχρι και το 2007 η εταιρία ακολουθούσε τους υπάρχοντες κανονισμούς απορρίπτοντας την ερυθρά ιλύ μέσω ειδικών σωλήνων στον πυθμένα της θάλασσας σε βάθος 100 μέτρων. Όμως από το 2007 σταμάτησε σταδιακά αυτόν τον τρόπο απόρριψης καθώς ο όμιλος Μυτιληναίος Α.Ε επένδυσε στην αγορά 4 φιλτρόπρεσσεων και στην δημιουργία κατάλληλα διαμορφωμένων χώρων για την απόθεση των καταλοίπων³².

1.3.1 Σύσταση Καταλοίπων Βωξίτη

Τα ορυκτά τα οποία απαρτίζουν τα κατάλοιπα βωξίτη είναι σύνθετα και περιλαμβάνουν ορισμένα που προϋπήρχαν στο αρχικό πέτρωμα του βωξίτη και άλλα που σχηματίστηκαν κατά την διεργασία της εκχύλισης και της αποπυριτίωσης²⁷. Οι πρωτογενείς ορυκτολογικές φάσεις που προϋπάρχουν στο αρχικό πέτρωμα του βωξίτη περιλαμβάνουν τον αιματίτη, το διάσπορο, τον γκαιτίτη και το βαιμίτη ενώ οι δευτερογενείς φάσεις που σχηματίστηκαν κατά την διεργασία Bayer περιλαμβάνουν τον κανκρινίτη, τον γιββσίτη, και τον περοβσκίτη. Το είδος του μητρικού πετρώματος του βωξίτη, οι κλιματικές συνθήκες και η τοπογραφία επηρεάζουν την σύσταση της ερυθράς ιλύος. Ο αιματίτης (Fe_2O_3) είναι το πιο συνηθισμένο ορυκτό σιδήρου που επικρατεί στα κατάλοιπα βωξίτη με τη σύσταση του σιδήρου να κυμαίνεται από 7-29%. Επιπλέον, παράγοντες που επηρεάζουν τη σύσταση των καταλοίπων είναι η ποσότητα του καυστικού νατρίου που κυκλοφορεί κατά την διάρκεια της διεργασίας Bayer και οι συνθήκες πίεσης

και θερμοκρασίας που επικρατούν. Μια γενική ορυκτολογική και χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος απεικονίζεται στην (Εικόνα 7)³³.



Εικόνα 7 Γενική σύσταση Καταλοίπων βωξίτη. Αριστερά ορυκτολογική σύσταση, δεξιά χημική⁷

1.3.2 Χρήσεις Καταλοίπων Βωξίτη

Η διεργασία Bayer αποτέλεσε καινοτόμο ανακάλυψη στην επεξεργασία των ορυκτών του βωξίτη προωθώντας την εξαγωγή της αλουμίνας σε μεγάλη κλίμακα. Παρόλα αυτά η παραγωγή μεγάλων όγκων καταλοίπων βωξίτη παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα που χρήζει αντιμετώπισης από τις βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου³⁰.

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές προσπάθειες ώστε να βρεθούν πρακτικές εφαρμογές που θα χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες καταλοίπων βωξίτη οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στην ελάττωση του όγκου των αποθέσεων τους. Σε αντίθεση με άλλα απόβλητα, όπως η ιπτάμενη τέφρα και οι μεταλλουργικές σκωρίες, η ερυθρά ιλύς δεν έχει καταφέρει να βρει κάποια βιομηχανική εφαρμογή με εξαίρεση την μικρή χρήση της στις βιομηχανίες τσιμέντου. Ωστόσο, από το 1950 έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για την χρήση των καταλοίπων βωξίτη ως δευτερογενή πηγή σε διάφορες εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προετοιμασία οικοδομικών και κατασκευαστικών υλικών (τσιμέντα, γεωπολυμερή και τούβλα), για την δημιουργία ανεπτυγμένων κεραμικών (Ζιρκονία) και για την εξαγωγή πολύτιμων μετάλλων και στοιχείων (Fe, Al, Na, Ti, V, Sc) Η χρήση τους στην παραγωγή κατασκευαστικών υλικών είναι ικανή να οδηγήσει στη μείωση του προβλήματος που δημιουργείται κατά την απόθεσή τους, καθώς θα καταναλώνεται μεγάλη ποσότητα καταλοίπων η οποία μέχρι σήμερα παραμένει ανεκμετάλλευτη.^{6,8,30,34}

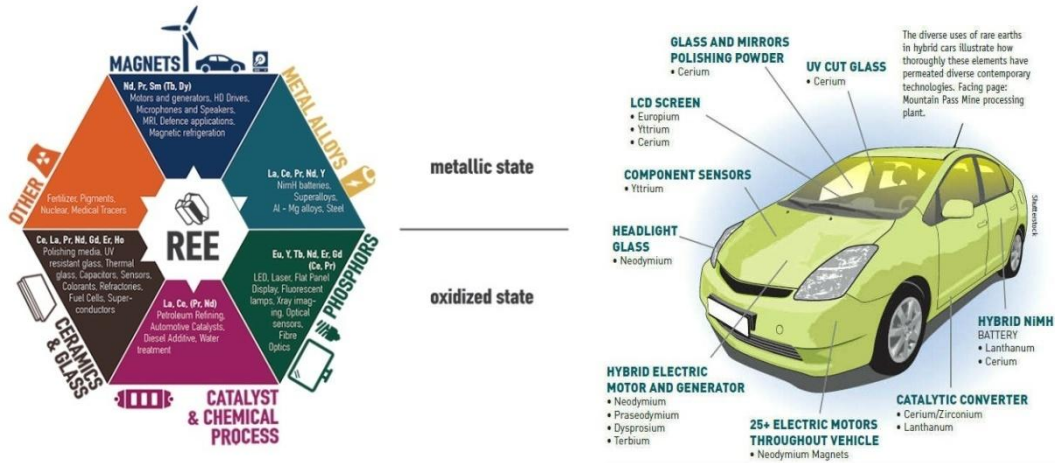
Μία κατηγοριοποίηση των χρήσεων της ερυθράς ιλύος είναι η παρακάτω:

- Κατασκευαστικές και χημικές εφαρμογές
 - i) Αστικές και οικοδομικές κατασκευές
 - ii) Καταλύτες και απορροφητικά μέσα
 - iii) Κεραμικά, πλαστικά και χρωστικές ουσίες
- Περιβαλλοντικές και αγρονομικές εφαρμογές
 - iv) Επεξεργασία υδατικών αποβλήτων και λυμάτων
 - v) Επεξεργασία αέριων αποβλήτων
 - vi) Αγροτικές εφαρμογές (βελτίωση της ποιότητας τους εδάφους μειώνοντας το ποσοστό του φωσφόρου)
- Μεταλλουργικές εφαρμογές
 - vii) Ανάκτηση κυρίων μετάλλων (Fe, Al, Na)
 - viii) Παραγωγή μεταλλουργικής σκωρίας και χυτοσιδήρου
 - ix) Ανάκτηση δευτερευόντων πολύτιμων μετάλλων(σπάνιες γαίες, βανάδιο, γάλλιο)^{4,7,34}.

1.3.3 Κρίσιμα μέταλλα στα Κατάλοιπα Βωξίτη

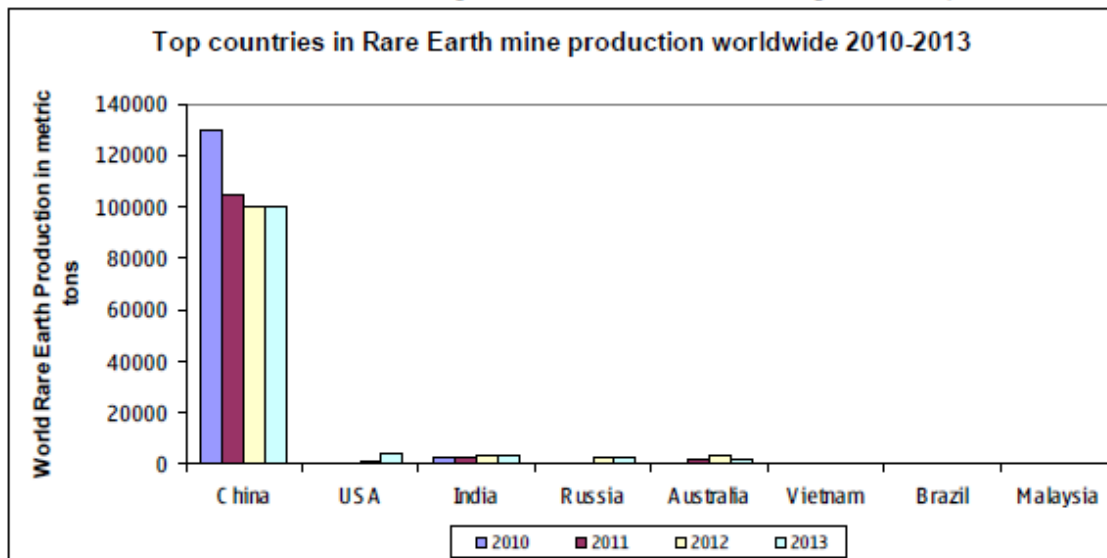
Όπως προαναφέρθηκε τα Κατάλοιπα Βωξίτη περιέχουν σημαντικές ποσότητες κρίσιμων μετάλλων τα οποία χαρακτηρίζονται ως 'κρίσιμα' εξαιτίας της αυξημένης παγκόσμιας ζήτησης τους η οποία έχει δημιουργηθεί λόγω της χρήσης τους κυρίως στην πράσινη τεχνολογία³⁵. Στα κρίσιμα μέταλλα συγκαταλέγονται και οι Σπάνιες Γαίες, δηλαδή τα 15 μεταλλικά στοιχεία της σειράς των λανθανιδών (La-Lu) που ανήκουν στην 3^η ομάδα του περιοδικού πίνακα, μαζί με το σκάνδιο και το ύτριο^{17,36}. Στη σειρά αυτή, τα στοιχεία από το λανθάνιο μέχρι το ευρώπιο ανήκουν στην κατηγορία των ελαφριών σπανίων γαίων (LREE_s), ενώ τα στοιχεία από το γαδολίνιο (Gd) μέχρι το λουτέσιο (Lu), συμπεριλαμβανομένου και του υτρίου, ανήκουν στην κατηγορία των βαρέων σπανίων γαίων (HREE_s). Το σκάνδιο δεν ανήκει σε καμία από τις δύο κατηγορίες¹⁷. Τα κύρια ορυκτά τα οποία περιέχουν τις σπάνιες γαίες είναι ο Βασναιζίτης, ο Μοναζίτης και το Ξενότιμο^{4,37}. Οι Σπάνιες Γαίες βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή μόνιμων μαγνητών, λαμπτήρων φθορισμού και επαναφορτιζόμενων μπαταριών NiMH. Ακόμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή καταλυτών, στη μεταλλουργία και στην κατασκευή κεραμικών υλικών (Εικόνα 8). Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν περίπου 100 εκατομμύρια τόνοι σπανίων γαίων σε περισσότερες από 30 διαφορετικές

χώρες. Παρόλα αυτά αν και υπάρχουν αποθέματα είναι δύσκολο να βρεθούν τα ορυκτά τους σε οικονομικές συγκεντρώσεις^{17,38}.



Εικόνα 8 Αριστερά οι χρήσεις των σπάνιων γαιών στις διάφορες εφαρμογές, δεξιά οι χρήσεις τους στα εξαρτήματα του αμαξιού

Η Κίνα, τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει χαρακτηριστεί ως η κυρίαρχη πηγή σπανίων γαιών στον κόσμο (Εικόνα 9). Σχεδόν το 100% από τα κρίσιμα μέταλλα που υπάρχουν στον κόσμο και πάνω από το 95% των σπανίων γαιών προέρχονται από την Κίνα⁵. Επιπλέον, η ανακύκλωση τους κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Μόλις το 1% των σπανίων γαιών που υπάρχουν στον κόσμο ανακυκλώνεται. Οι προαναφερθέντες παράγοντες κατέστησαν επιτακτική την ανάγκη να βρεθούν νέες εναλλακτικές πηγές σπανίων γαιών από άλλες χώρες του κόσμου^{4,35}. Στην Ελλάδα το Αλουμίνιο της Ελλάδος παράγει 700-800.000 τόνους καταλοίπων βωξίτη ετησίως τα οποία περιέχουν σημαντικές ποσότητες σπανίων γαιών³⁹.



Εικόνα 9 Παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών (2010- 2013)

1.3.4 Σκάνδιο

Το σκάνδιο (Sc) είναι το 31^ο στοιχείο στον φλοιό της Γης με αφθονία 22 ppm, τιμή λίγο μεγαλύτερη από αυτή των κοινών μετάλλων μόλυβδου και κασσιτέρου ^{4,40}. Ορυκτά με περιεκτικότητα σε οξείδιο του σκανδίου της τάξεως του 0.002-0.005% θεωρούνται αποθέματα κατάλληλα προς εκμετάλλευση. Ορισμένα ορυκτά που περιέχουν το σκάνδιο ως κύριο συστατικό είναι, ο Θορτβειίτης (Thortveitite), ο Γαδολινίτης (Gadolinite) και ο Ευξενίτης (Euxenite). Υπάρχουν επίσης πολλά ορυκτά που περιέχουν σκάνδιο ως δευτερεύον στοιχείο ή ιχνοστοιχείο όπως πυριτικά ορυκτά (πυρόξενοι, μαρμαρυγίες κλπ) και φωσφορικά ορυκτά (απατίτης, ξενότιμο κλπ)⁶⁰. Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις το περιεχόμενο σκάνδιο δεν ξεπερνάει το 0.002% ως οξείδιο του σκανδίου ενώ στην περίπτωση του ουρανίου, τα ραδιενεργά απόβλητα καθιστούν την εξαγωγή του σκανδίου επικίνδυνη για το περιβάλλον ⁴¹.

Τα μόνα ορυχεία που επεξεργάζονται και εξορύσσουν σκάνδιο βρίσκονται στο Zhovti Vody (Εικόνα 10) της Ουκρανίας και στο Houston-Mitchel North, Port Macquarie στην Αυστραλία⁴¹. Άλλες χώρες που περιέχουν μεγάλα αποθέματα σκανδίου είναι η Ρωσία και η Κίνα. Μάλιστα η Κίνα είναι η μεγαλύτερη παραγωγός σκανδίου παγκοσμίως⁴².



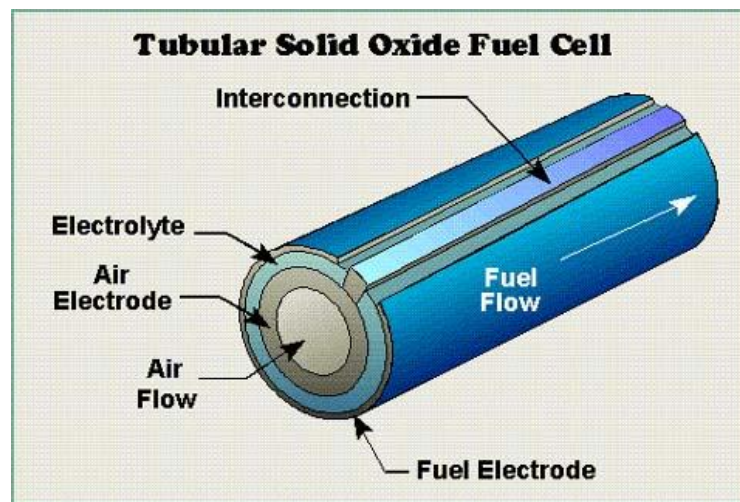
Εικόνα 10 Ορυχείο ZhovtiVody

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην επιστήμη των υλικών καθώς και η χαμηλή πυκνότητα σε συνδυασμό με το υψηλό σημείο τήξης του σκανδίου έχουν δημιουργήσει μεγάλη ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο. Πιο συγκεκριμένα, το οξείδιο του σκανδίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα κράματα Al-Sc. Τα κράματα αυτά λόγω της προσθήκης του σκανδίου αποκτούν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό μίας σημαντικής μηχανικής ιδιότητας που ενδιαφέρει όλες τις αυτοκινητοβιομηχανίες και τις βιομηχανίες αεροσκαφών⁴². Η χρήση τέτοιου είδους κραμάτων ξεκίνησε κατά την δεκαετία του 1980 στην Σοβιετική Ένωση όπου και κατασκευάστηκαν ορισμένα τμήματα των στρατιωτικών αεροσκαφών MiG 29 (Εικόνα 11). Υποστηρίζεται επίσης ότι ορισμένα τμήματα του διεθνούς διαστημικού σταθμού είναι φτιαγμένα

από κράματα Al-Sc⁴³. Επιπλέον τα κράματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή των σκελετών των ποδηλάτων καθώς και για αθλητικό εξοπλισμό^{4,44}. Παρόλα αυτά η χρησιμοποίησή τους δεν συνίσταται λόγω της υψηλής τιμής του σκανδίου και της περιορισμένης διαθεσιμότητάς του. Μία ακόμα εφαρμογή του οξειδίου του σκανδίου είναι στα κελιά στερεού καυσίμου (SOFC) (Εικόνα 12) ως σταθεροποιητικό μέσο στη ζirkονία αντί του υτρίου. Μια μικρή προσθήκη σκανδίου στον ηλεκτρολύτη βελτιώνει την αγωγιμότητα μειώνοντας παράλληλα την θερμοκρασιακή λειτουργία του ηλεκτροχημικού κελιού από τους 1000°C στους 700°C με αποτέλεσμα να επεκτείνεται η διάρκεια ζωής της κυψέλης⁴⁵.

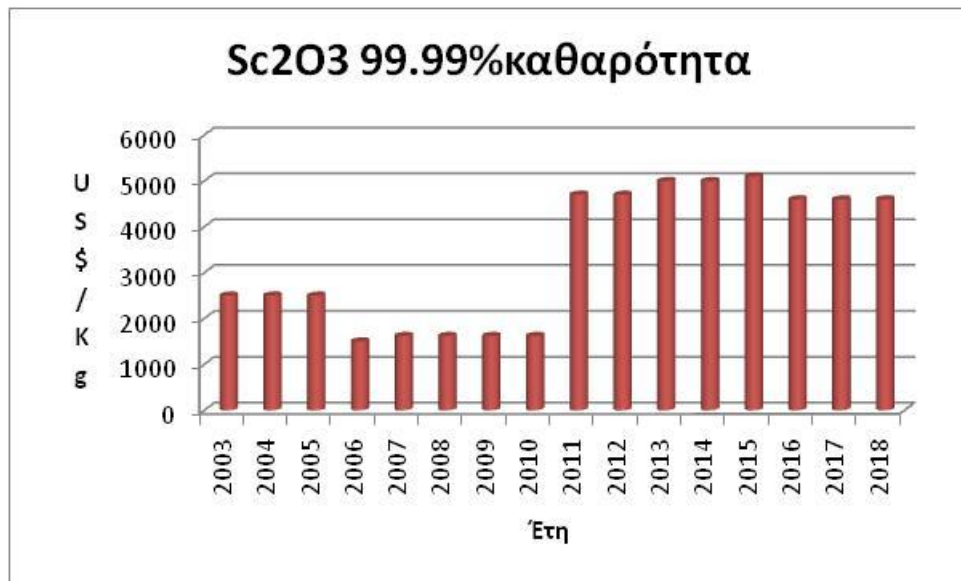


Εικόνα 11 Εφαρμογή κράματος στο ρωσικό αεροσκάφος MiG 29



Εικόνα 12 Κυψέλη στερεού καυσίμου σωληνοειδούς διατομής

Το 2009 οι τιμές του οξειδίου του σκανδίου καθαρότητας 99% και 99.9% ήταν 900US\$/Kg και 1400US\$/Kg αντίστοιχα⁴⁰. Σήμερα, η τιμή του οξειδίου του σκανδίου (Εικόνα 13) καθαρότητας 99.99% εκτιμάται στα 4600\$/Kg (Mindy Wu,2019).



Εικόνα 13 Τίμη οξειδίου του σκανδίου με 99.99% καθαρότητα(2003-2018)

2.ΕΞΑΓΩΓΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΤΑ ΚΑΤΑΛΟΙΠΑ ΒΩΞΙΤΗ

2.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σκάνδιο

Τα κατάλοιπα βωξίτη αποτελούν το στερεό παραπροϊόν που προκύπτει από την παραγωγή της αλουμίνας μέσω της μεθόδου Bayer. Εκτός από τα κύρια συστατικά (οξειδία του σιδήρου, χαλαζία, οξειδία του αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο, διοξείδιο του τιτανίου), περιέχουν και χρήσιμα δευτερεύοντα συστατικά σε μικρότερες ποσότητες, όπως οι Σπάνιες Γαίες και ειδικότερα το Σκάνδιο⁴⁶.

Το σκάνδιο είναι το πολυτιμότερο οικονομικά στοιχείο που εμπεριέχεται στα κατάλοιπα βωξίτη συγκριτικά με τις υπόλοιπες Σπάνιες Γαίες καθώς αντιπροσωπεύει το 95% της συνολικής οικονομικής αξίας τους. Για να θεωρηθεί ότι υπάρχουν αποθέματα σκανδίου, θα πρέπει η συγκέντρωσή τους σε σκάνδιο να υπερβαίνει τα 50 ppm. Σύμφωνα με τον Laverenchuk το 70% των συνολικών αποθεμάτων σκανδίου βρίσκεται στους βωξίτες και η συγκέντρωσή του είναι διαφορετική στον εκάστοτε βωξίτη, καθώς εξαρτάται από το είδος του μητρικού πετρώματος από το οποίο προήλθε. Οι συγκεντρώσεις του σκανδίου (Εικόνα 14) στα διάφορα κατάλοιπα βωξίτη παγκοσμίως, ποικίλουν από 41 μέχρι 254 ppm. Πιο συγκεκριμένα, στην Ελλάδα, η εταιρία Αλουμίνιο της Ελλάδος παράγει ετησίως 90 τόνους καταλοίπων βωξίτη με περιεκτικότητα σε σκάνδιο που κυμαίνεται μεταξύ 105-156 ppm^{17,47}.

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

Εικόνα 14 Συγκεντρώσεις Σκανδίου σε διάφορα κατάλοιπα βωξίτη¹⁷

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες έχει διαπιστωθεί πως το σκάνδιο είναι άμεσα συνδεδεμένο με τις ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου τόσο στον γκαιτίτη όσο και στον αιματίτη. Επίσης σε ορισμένα αποθέματα βωξίτη (Ιταλία), το σκάνδιο συναντάται και στις φάσεις της ζirkονίας αλλά σε μικρότερο ποσοστό έναντι του σιδήρου^{49,50}.

2.2 Μέθοδοι εξαγωγής Σπανίων Γαιών και Σκανδίου

Τα κατάλοιπα βωξίτη αποτελούν μείζον ζήτημα για όλες τις βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου λόγω του μεγάλου όγκου που απορρίπτεται ως απόρριμμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χάνεται μία σημαντική ποσότητα σκανδίου που περιέχεται στα κατάλοιπα, η οποία είναι ικανή να χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη πολλών εφαρμογών που συμβάλλουν στην ανάπτυξη της πράσινης τεχνολογίας. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες που αποσκοπούν στην ανάκτηση του από τα κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους.

Οι βασικές μέθοδοι εκχύλισης που εφαρμόζονται για την ανάκτηση του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη ανήκουν στην κατηγορία της άμεσης εκχύλισης και περιλαμβάνουν την:

- Εκχύλιση με χρήση ανόργανων οξέων (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) και οργανικών οξέων(π.χ Κιτρικό οξύ)
- Εκχύλιση με ανθρακικά άλατα αλκαλίων ($NaHCO_3$)
- Βιοεκχύλιση
- Εκχύλιση με τη χρήση ιοντικών υγρών¹⁷

Κατά την διάρκεια της άμεσης εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη εκτός από τις σπάνιες γαίες και το σκάνδιο, συνδιαλύονται και άλλα μέταλλα με πιο σημαντικό τον σίδηρο, η διάλυση του οποίου δημιουργεί προβλήματα στην περαιτέρω διεργασία και στον εξευγενισμό του διαλύματος. Εξαιτίας αυτού, έχει αποδειχθεί σύμφωνα με έρευνες, ότι με την άμεση εκχύλιση η επιλεκτική ανάκτηση του σκανδίου στην πλειονότητα των περιπτώσεων δεν μπορεί να ξεπεράσει το 50%^{10,48}. Ωστόσο, σύμφωνα με τον SebastiaanPeelman⁴⁹, μπορεί να υπάρξει επιλεκτική ανάκτηση σκανδίου μέχρι 80% χρησιμοποιώντας αραιό νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 0,5M σε συνδυασμό με διαλυμένο SO_2 το οποίο διατηρεί ένα μεγάλο ποσοστό σιδήρου αδιάλυτο κατά την διάρκεια της εκχύλισης. Το πρόβλημα με την προαναφερθείσα διεργασία είναι η μεγάλη κατανάλωση των χημικών αντιδραστηρίων και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων στερεών και υγρών αποβλήτων μετά το πέρας της διεργασίας⁴⁹. Όσον αφορά την βιοεκχύλιση και την εκχύλιση με την χρήση ιοντικών υγρών, η εφαρμογή τους στην εξαγωγή των σπανίων γαιών και του σκανδίου, βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο λόγω της χαμηλής ανάκτησης των μετάλλων ενδιαφέροντος, του υψηλού κόστους χρήσης τους ως εκχυλιστικά μέσα και της αδυναμίας προσαρμογής τους σε υψηλές πυκνότητες πολφών⁵⁰.

2.2.1 Εκχύλιση με ανόργανα οξέα

Εφαρμόζοντας την εκχύλιση με ανόργανα οξέα για την εξαγωγή του σκανδίου αυξάνεται η πιθανότητα διάλυσης ορισμένων μετάλλων και κυρίως του σιδήρου,

που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα κατάλοιπα βωξίτη. Τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο είδος εκχύλισης είναι κυρίως το θειικό το νιτρικό και το υδροχλωρικό οξύ.¹⁶ Τα ανόργανα οξέα προτιμώνται σε σύγκριση με τα οργανικά λόγω των υψηλών ποσοστών ανάκτησης των σπανίων γαιών και του σκανδίου.

Η Ochsenkühn-Petropulu διερεύνησε την ανάκτηση του σκανδίου, του υτρίου και των λανθανιδών από τα κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιώντας αραιό νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό και θειικό οξύ ως εκχυλιστικά μέσα σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς να λάβει χώρα προεπεξεργασία των καταλοίπων. Τα αποτελέσματά της έδειξαν υψηλότερες ανακτήσεις του σκανδίου και του υτρίου με τη χρήση νιτρικού οξέος, οι οποίες αγγίζουν το 80% και 96% αντίστοιχα. Ωστόσο, η αποδοτικότητα του νιτρικού οξέος στην ανάκτηση των ελαφριών λανθανιδών δεν είναι τόσο υψηλή καθώς η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 30% και 50%^{8,51}.

Παρόμοια έρευνα πραγματοποίησε και ο Borra μελετώντας την αποδοτικότητα των τριών ανόργανων οξέων (HCl, HNO₃, H₂SO₄) ως προς την ανάκτηση των σπανίων γαιών και κυρίως του σκανδίου στα Ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος και ύστερα σε υψηλότερες. Το συμπέρασμα στο οποίο οδηγήθηκε ο συγκεκριμένος ερευνητής ήταν ότι οι ανακτήσεις των σπανίων γαιών και του σκανδίου κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα για τα τρία εκχυλιστικά μέσα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, μεγαλύτερη ανάκτηση επιτεύχθηκε με τη χρήση του υδροχλωρικού οξέος. Η ανάκτηση των σπανίων γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη στις υψηλές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος ξεπερνούσε το 70%, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε διάλυση του σιδήρου σε ποσοστό 60% μειώνοντας την επιλεκτικότητά τους⁴⁶

Μία ακόμα έρευνα πάνω στην ανάκτηση του σκανδίου με τη χρήση ανόργανων οξέων πραγματοποίησε ο Π. Δάβρης, στο εργαστήριο Μεταλλουργίας του ΕΜΠ. Τα πειράματα αποσκοπούσαν στην ανάκτηση του σκανδίου από τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιώντας θειικό οξύ ως εκχυλιστικό μέσο σε διάφορες συγκεντρώσεις (1-5M), χρόνο παραμονής 1-24h, θερμοκρασία εκχύλισης 30-95°C και πυκνότητα πολφού (10-20%w/v). Τα βέλτιστα αποτελέσματα των πειραμάτων αναφορικά με την ανάκτηση του σκανδίου επιτεύχθηκαν στις ακόλουθες συνθήκες εκχύλισης:

- Θερμοκρασία εκχύλισης: 95°C
- Συγκέντρωση θειικού οξέος: 1-2M
- Πυκνότητα πολφού: 20%
- Χρόνο παραμονής: 4 ώρες

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν υπό τις παραπάνω συνθήκες έδειξαν ότι μπορεί να ανακτηθεί το 50% του σκανδίου με ελάχιστη διάλυση σιδήρου στο υδατικό διάλειμμα, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκε

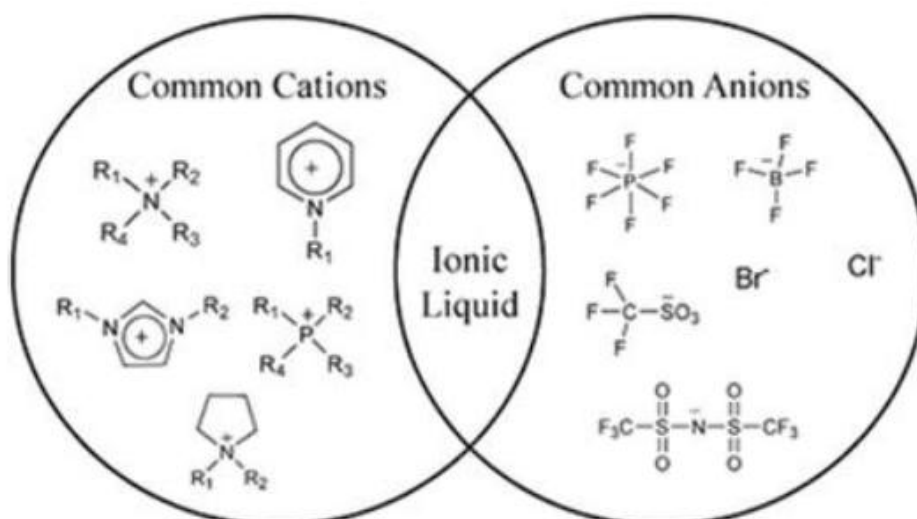
υψηλή συνδιάλυση πυριτίου. Γενικότερα, με τη συγκεκριμένη έρευνα, παρατηρήθηκε αύξηση στην ανάκτηση του σκανδίου και πλήρης συνδιάλυση σιδήρου όταν η εκχύλιση πραγματοποιούνταν σε υψηλές θερμοκρασίες (95°C), σε υψηλές συγκεντρώσεις οξέος (5M) και σε πυκνότητα πολφού 20% ενώ δεν παρατηρήθηκε διάλυση πυριτίου στο διάλυμα. Η ανάκτηση του σκανδίου υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης άγγιξε το 85% ¹⁰.

Δοκιμές εκχύλισης με χρήση ανόργανων οξέων πραγματοποίησε και η Maria Ochsenkuehn-Petropoulou στο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ όπου μελέτησε τη συγκέντρωση του σκανδίου στο εκχυλιζόμενο διάλυμα χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό μέσο θειικό οξύ. Τα πειράματα των εκχυλίσεων διεξήχθησαν μέσα σε αυτόκλειστο. Η συγκέντρωση του οξέος κυμάνθηκε μεταξύ 1-3M και η πυκνότητα του πολφού μεταξύ 2-30%. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων έγινε αντιληπτό ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση σκανδίου στο διάλυμα (8mg/L) επιτυγχάνεται με τη χρήση H₂SO₄ συγκέντρωσης 2M, πυκνότητα πολφού 20% και θερμοκρασία εκχύλισης 230 °C. Επίσης, στις συγκεκριμένες συνθήκες η ανάκτηση του σκανδίου αγγίζει το 40% με ταυτόχρονη υψηλή συνδιάλυση σιδήρου (1700mg/L) ενώ δεν παρατηρήθηκε δημιουργία γέλης πυριτίου ⁵⁰.

Από τα προαναφερθέντα ανόργανα οξέα που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς σε έρευνες που ασχολούνται με την ανάκτηση του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη, γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση του θειικού οξέος αποτελεί την πιο επιθυμητή επιλογή καθώς εμφανίζει μεγαλύτερη ανάκτηση και επιλεκτικότητα των μετάλλων ενδιαφέροντος έναντι του σιδήρου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ανόργανα οξέα, διαθέτει χαμηλότερο κόστος και έχει διαπιστωθεί ότι είναι το πιο φιλικό προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τα υπόλοιπα οξέα ⁴⁸

2.2.2 Εκχύλιση με ιοντικά υγρά

Ως ιοντικά υγρά ορίζονται οργανικά άλατα αποτελούμενα από ένα οργανικό κατιόν και τις περισσότερες φορές, αλλά όχι πάντα, από ένα ανόργανο ανιόν (Εικόνα 15), τα οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το σύνολο των ιοντικών υγρών χαρακτηρίζονται από βασικές ιδιότητες όπως: χαμηλή πτητικότητα, έλλειψη τάσης για ανάφλεξη, αμελητέα πίεση ατμών και υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, οι οποίες καθιστούν τη χρήση τους ελκυστική σε πολλές εφαρμογές. Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι τα ιοντικά υγρά έχουν μεγάλες δυνατότητες στην χρήση τους στην εξαγωγική μεταλλουργία είτε ως μέσα εκχύλισης, είτε ως μέσα εξαγωγής μετάλλων από διαλύματα, είτε ως ηλεκτρολύτες για την ηλεκτραπόθεση μετάλλων ^{9,52,53}.



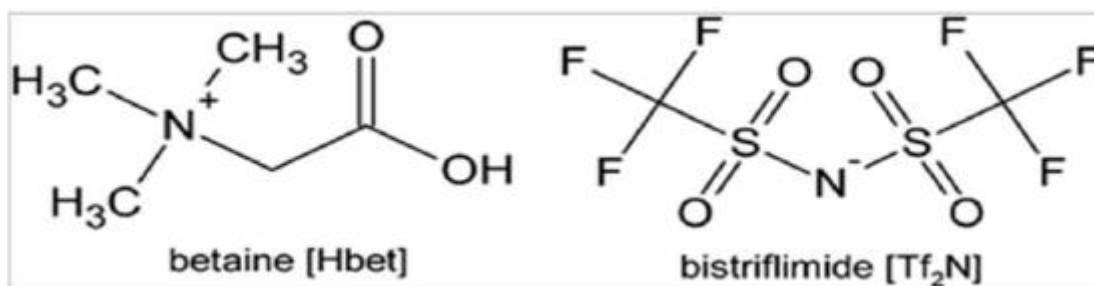
Εικόνα 15 Κοινά κατιόντα και ανιόντα που σχηματίζουν τα ιοντικά υγρά⁹

Τα ιοντικά υγρά έχουν αρχίσει να προσελκύουν έντονα το ερευνητικό ενδιαφέρον ως μέσο εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη με σκοπό την εξαγωγή του σκανδίου και των υπόλοιπων Σπανίων γαιών. Πιο συγκεκριμένα, σε έρευνα που έλαβε χώρα στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών στο ΕΜΠ, πραγματοποιήθηκαν πειράματα εκχύλισης χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά ιοντικά υγρά, το [Emim][HSO₄] και το [Hbet][Tf₂N] με σκοπό την σύγκριση τους ως προς την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου. Τα αποτελέσματα της εκχύλισης έδειξαν ότι με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Emim][HSO₄] σε θερμοκρασία 200⁰C, χρόνο παραμονής 12h και πυκνότητα πολφού 5%, η ανάκτηση του σκανδίου αγγίζει το 78% ενώ παρατηρήθηκε πλήρης συνδιάλυση σιδήρου. Από την άλλη μεριά, με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] σε θερμοκρασία 180⁰C, χρόνο παραμονής 4h, προσθήκη νερού 40% και πυκνότητα πολφού 5%, η ανάκτηση του σκανδίου κυμαινόταν σε χαμηλότερα επίπεδα αγγίζοντας το 39%. Ένα βασικό πλεονέκτημα της χρήσης του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού είναι η υψηλή επιλεκτικότητα στην ανάκτηση των Σπανίων Γαιών έναντι του σιδήρου (3%)⁵⁴.

2.2.3 Εξαγωγή σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]

Το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] είναι ένα ιοντικό υγρό το οποίο αποτελείται από ένα κατιόν[Hbet]⁺ και ένα ανιόν[Tf₂N]⁻. (Εικόνα 16). Μία χαρακτηριστική ιδιότητα που εμφανίζει το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό είναι ο θερμομορφισμός. Σε θερμοκρασίες ανώτερες των 55⁰C παρουσιάζει υδροφιλία, ενώ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της συγκεκριμένης θερμοκρασίας, παρουσιάζει υδροφοβία. Λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα και της λειτουργίας του καρβοξυλίου στο κατιόν, το συγκεκριμένο υγρό καθίσταται κατάλληλο εκχυλιστικό μέσο για διάφορα μεταλλοίοντα χωρίς να απαιτείται επιπλέον διαλύτης. Επιπρόσθετα, διευκολύνει στην διάλυση

μεταλλικών οξειδίων, συμπεριλαμβανομένων των Σπανίων γαιών, διατηρώντας τον σίδηρο, το αλουμίνιο και το θείο αδιάλυτα^{7,51}.



Εικόνα16 Δομή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N](Davris et al., 2015)

Η αποδοτικότητα του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] αναφορικά με την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη έχει απασχολήσει πολλούς ερευνητές την τελευταία δεκαετία. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας ΕΜΠ μελετήθηκε η ανάκτηση των Σπανίων γαιών και του σκανδίου χρησιμοποιώντας ως εκχυλιστικό μέσο το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό λαμβάνοντας ως πρώτη ύλη, ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη από την εταιρία Αλουμίνιον της Ελλάδος. Έπειτα από πειραματική διερεύνηση διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη νερού αποτελεί ένα βασικό παράγοντα στην βελτίωση της εξαγωγής μετάλλων. Με προσθήκη 40% v/v νερού μεγιστοποιείται η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών σε σύγκριση με τα βασικά μέταλλα που υπάρχουν στην ερυθρά ιλύ. Μία αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης, διατηρώντας σταθερή την πυκνότητα του πολφού, ενισχύει επίσης την επιλεκτικότητα των Σπανίων γαιών ως προς τον σίδηρο.

Σύμφωνα με την προαναφερθείσα έρευνα έγινε γνωστό πως όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται στους 150⁰C, με πυκνότητα πολφού 5%, προσθήκη νερού 40%, με ταχύτητα ανάδευσης 400 rpm και χρόνο παραμονής 24 ώρες, η μέγιστη ανάκτηση του σκανδίου και των υπολοίπων Σπανίων γαιών αγγίζει το 45% και >70% αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει πλήρης ανάκτηση του ασβεστίου και του νατρίου. Επίσης, με τη χρήση του [Hbet][Tf₂N] ως μέσο εκχύλισης δεν ανακτώνται το πυρίτιο και το τιτάνιο, η ανάκτηση του αλουμινίου κυμαίνεται σε μέτρια επίπεδα (<30%), ενώ η ανάκτηση του σιδήρου δεν ξεπερνάει το 5%⁵³.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η επίτευξη της βέλτιστης ανάκτησης του σκανδίου επιλεκτικά έναντι των βασικών μετάλλων Fe, Al, Ti, Si από τέσσερα διαφορετικά κατάλοιπα βωξίτη. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση των 3 διαφορετικών συστημάτων εκχύλισης στην αποτελεσματικότητα της ανάκτησης και της συγκέντρωσης των μετάλλων ενδιαφέροντος. Στα πειράματα εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν 4 δείγματα καταλοίπων βωξίτη προερχόμενα από 4 διαφορετικές χώρες. Πιο συγκεκριμένα από την Ελλάδα (AoG), την Γερμανία (AoS), τη Ρουμανία (ALUM) και την Ιρλανδία (AAL). Για την επίτευξη του βέλτιστου αποτελέσματος ανάκτησης χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια: 1) ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] και 2)θειικό οξύ υπό συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης. Συνολικά έγιναν 12 πειράματα, από τα οποία τα 4 με χρήση κορεσμένου ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] και τα υπόλοιπα με χρήση H₂SO₄ συγκέντρωσης 1 και 3M αντίστοιχα. Τα αρχικά δείγματα αφού πρώτα υπέστησαν ξήρανση, οδηγήθηκαν για θραύση, λειοτριβήση και κοσκίνιση ώστε το μέγεθός τους να είναι μικρότερο από 200μm.

Το είδος των ορυκτών που απαρτίζουν την ερυθρά ιλύ εξαρτάται κατά ένα μεγάλο ποσοστό από την προέλευση του εξορυσσόμενου βωξίτη της εκάστοτε χώρας. Οι βωξίτες που προέρχονται από την Ελλάδα και την Ρουμανία είναι καρστικού τύπου ενώ οι βωξίτες που ελήφθησαν από τη Γερμανία και την Ιρλανδία είναι λατεριτικοί. Οι Ελληνικοί βωξίτες περιέχουν σε μικρό ποσοστό διοξείδιο του αλουμινίου με τη μορφή του διασπόρου και σε μεγάλο ποσοστό οξειδίου του σιδήρου με τη μορφή του γκαιίτη και του αιματίτη. Σε αντίθεση με τους Ελληνικούς, οι Ρουμανικοί βωξίτες περιέχουν σε υψηλότερο ποσοστό διοξείδιο του αλουμινίου με τη μορφή του γιββσίτη ενώ το οξείδιο του σιδήρου βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα. Ένα μεγάλο μειονέκτημα των βωξιτών της Ρουμανίας είναι η μεγάλη περιεκτικότητα σε SiO₂ γεγονός που καθιστά δύσκολη την επεξεργασία τους. Οι Γερμανικοί βωξίτες περιέχουν σε μεγάλο ποσοστό διοξείδιο του αλουμινίου με τη μορφή του γιββσίτη, ενώ ο σίδηρος που περιέχεται, βρίσκεται με τη μορφή του αιματίτη και του γκαιίτη. Τέλος, οι Ιρλανδικοί βωξίτες περιέχουν σε χαμηλό ποσοστό οξείδιο του αλουμινίου με τη μορφή του γιββσίτη, ενώ ο σίδηρος απαντάται κυρίως με τη μορφή του μαγνητίτη⁵⁵⁻⁵⁷.

3.1 Χαρακτηρισμός Υλικού

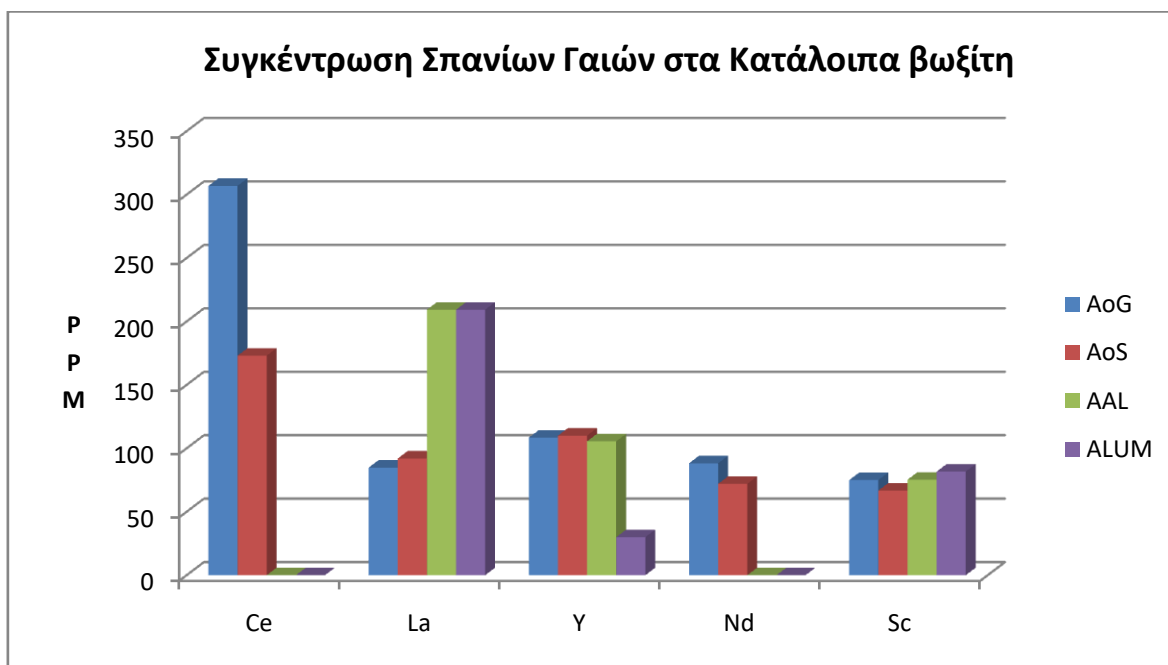
3.1.1 Χημική Ανάλυση(ποσοτική ανάλυση)

Η χημική ανάλυση των αντιπροσωπευτικών δειγμάτων καταλοίπων βωξίτη πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο σύντηξης (fusion) χρησιμοποιώντας Li₂B₄O₇ με διάλυση σε 10% HNO₃ σε συνδυασμό με την μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF). Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS)

και η φασματομετρία ατομικής εκπομπής (ICP-OES) για την χημική ανάλυση των διαλυμάτων εκχύλισης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα κύρια μέταλλα και τις Σπάνιες Γαίες στα αρχικά δείγματα καταλοίπων βωξίτη παρουσιάζονται στον (Πίνακα 1) και στην (Εικόνα 17).

Πίνακας1 Χημική Ανάλυση (wt%) και συγκέντρωση Sc (ppm) στα δείγματα καταλοίπων βωξίτη

	Οξειδία	AoG	AoS	ALUM	AAL
% κ.β	Fe ₂ O ₃	40.04	40.69	41.36	44.91
	Al ₂ O ₃	21.57	14.24	12.32	11.24
	SiO ₂	7.99	9.42	15.08	11.59
	CaO	6.76	3.04	5.07	5.85
	Na ₂ O	3.43	4.87	5.62	4.31
	TiO ₂	4.92	11.22	2.55	7.49
	TREE	0.07	0.05	0.03	0.04
	LOI	9.00	10.00	12.41	9.94
	TOTAL	93.78	93.53	94.44	95.37
	Others	6.22	6.47	5.56	4.63
ppm	Sc	75	66.77	81.67	75.28



Εικόνα 17 Συγκέντρωση Σπανίων Γαιών στα Κατάλοιπα βωξίτη

Από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από την Εικόνα 17 γίνεται αντιληπτό ότι το οξείδιο του σιδήρου κυριαρχεί σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη συγκριτικά με τα

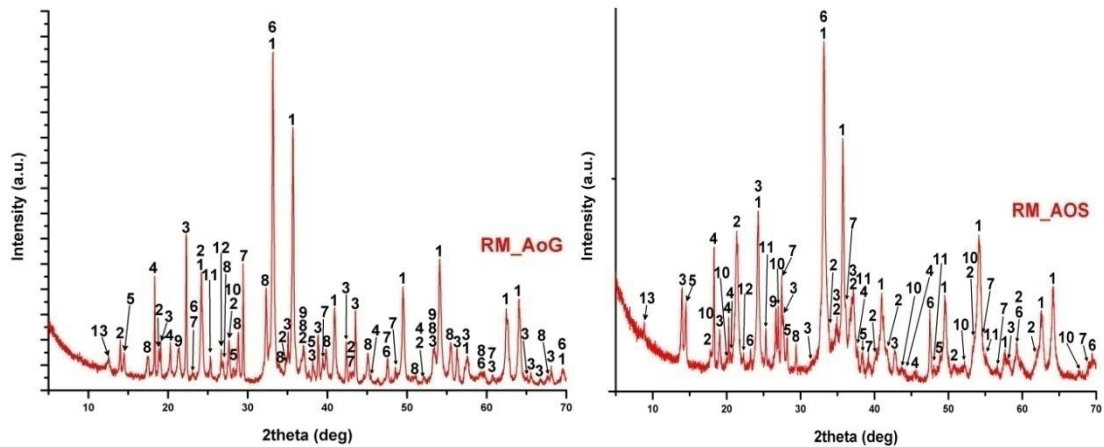
υπόλοιπα οξείδια. Στο δείγμα των ελληνικών καταλοίπων παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οξείδιο του αλουμινίου (21.57%). Μεταξύ των 4 δειγμάτων καταλοίπων βωξίτη, το υψηλότερο ποσοστό σε πυρίτιο και τιτάνιο παρατηρήθηκε στα Ρουμάνικα και στα Γερμανικά κατάλοιπα 15,08% και 11,22% αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του σκανδίου σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη κυμαίνεται μεταξύ 67-82 ppm, με την υψηλότερη να παρατηρείται στα ρουμάνικα κατάλοιπα(81.67), ακολουθούμενη από τα Ιρλανδικά (75.28 ppm). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την υψηλή οικονομική σημασία του σκανδίου αλλά και της χρήσης του στα κράματα (Al-Sc), καθιστούν την μελέτη εξαγωγής του ιδιαίτερα χρήσιμη.

3.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση)

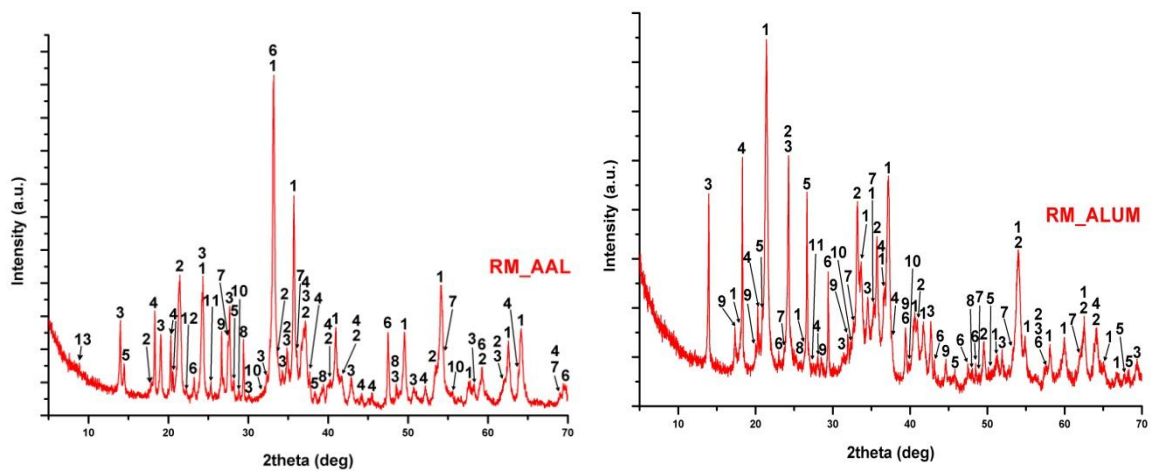
Η μέθοδος της περίθλασης ακτινών Χ χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων των αρχικών δειγμάτων καταλοίπων βωξίτη. Οι κύριες φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στα 4 δείγματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2 Ορυκτολογικές Φάσεις στα αρχικά δείγματα Καταλοίπων Βωξίτη

	AoSG	AoS	ALUM	AAL
Ορυκτολογικές φάσεις	Αιματίτης (Fe ₂ O ₃) (1)	Αιματίτης (Fe ₂ O ₃) (1)	Al-Γκαϊτίτης (1) Fe _{0.90} Al _{0.10} O(OH)	Αιματίτης (Fe ₂ O ₃) (1)
	Κανκρινίτης (2) (H _{0.88} Na ₈ Al ₆ (SiO ₄) ₆ (CO ₃) _{1.44} (H ₂ O) ₂)	Al-Γκαϊτίτης (2) Fe _{0.90} Al _{0.10} O(OH)	Αιματίτης (Fe ₂ O ₃) (2)	Al-Γκαϊτίτης (2) Fe _{0.90} Al _{0.10} O(OH)
	Διάσπορο AlO(OH) (3)	Κανκρινίτης (3) (H _{0.88} Na ₈ Al ₆ (SiO ₄) ₆ (CO ₃) _{1.44} (H ₂ O) ₂)	Σοδαλίτης (3) Na _{7.6} Al ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) ₆ (CO ₃) _{0.93} (H ₂ O) _{2.93}	Κανκρινίτης (3) (H _{0.88} Na ₈ Al ₆ (SiO ₄) ₆ (CO ₃) _{1.44} (H ₂ O) ₂)
	Γιββσίτης Al(OH) ₃ (4)		Χαλαζίας SiO ₂ (5)	Γιββσίτης Al(OH) ₃ (4)
	Περοβσκίτης (6) Ca(TiO ₃)	Γιββσίτης Al(OH) ₃ (4)	Καλσίτης Ca(CO ₃) (6)	Γιββσίτης Al(OH) ₃ (4)
	Βαιμίτης Al(OH) (5)	Βαιμίτης Al(OH) (5)	Καλσίτης Ca(CO ₃) (6)	Βαιμίτης Al(OH) (5)
	Καλσίτης Ca(CO ₃) (7)	Περοβσκίτης Ca(TiO ₃) (6)	Γιββσίτης Al(OH) ₃ (4)	Περοβσκίτης (6) Ca(TiO ₃)
	Κατοίτης (8) Ca ₃ Al _{3.5} O _{4.5} (OH) _{7.5}			Ρουτίλιο (TiO ₂) (7)
	Γκαϊτίτης FeO(OH)			



Εικόνα 18 Ορυκτολογικές φάσεις στα κατάλοιπα βωξίτη. Αριστερά (Ελληνικά κατάλοιπα), δεξιά (Γερμανικά)



Εικόνα 19 Ορυκτολογικές φάσεις στα κατάλοιπα βωξίτη. Αριστερά (Ιρλανδικά), δεξιά (Ρουμάνικα)

Από την ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων καταλοίπων βωξίτη που αναπαρίστανται στα ακτινοδιαγράμματα των εικόνων 18,19 και τον πίνακα 2, γίνεται αντιληπτό ότι η κύρια φάση του σιδήρου που αναγνωρίζεται στα ελληνικά, γερμανικά και ιρλανδικά κατάλοιπα βωξίτη είναι ο αιματίτης, ενώ αντίστοιχα ο αλουμινογκαιίτης αντιπροσωπεύει την κύρια φάση του σιδήρου στα ρουμάνικα κατάλοιπα βωξίτη. Όσον αφορά τα αλουμινούχα ορυκτά που απεικονίζονται στις συγκεκριμένες εικόνες, ο γιββσίτης, ο βαιμίτης και το διάσπορο είναι οι κύριες φάσεις που αναπαρίστανται στο δείγμα των ελληνικών καταλοίπων. Επίσης, ο γιββσίτης και ο βαιμίτης εμφανίζονται τόσο τα γερμανικά όσο και στα ιρλανδικά κατάλοιπα βωξίτη, με εξαίρεση τα ρουμάνικα όπου παρατηρείται μόνο η ύπαρξη του γιββσίτη. Αναφορικά με τις φάσεις των τιτανιούχων ορυκτών, ο περοβσκίτης $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$ είναι η κύρια φάση που εμφανίζεται στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη ακολουθούμενη από την φάση του ανατάση και του ρουτιλίου (TiO_2). Οι κύριες φάσεις του τιτανίου (περοβσκίτης, ρουτίλιο), λαμβάνουν χώρα και στα γερμανικά

και ιρλανδικά κατάλοιπα βωξίτη, ενώ στα ρουμάνικα κατάλοιπα η κορυφή του ρουτιλίου είναι μειωμένη συγκριτικά με τα υπόλοιπα κατάλοιπα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από το χαμηλό ποσοστό τιτανίου στην χημική ανάλυση του αρχικού δείγματος (Πίνακας 1).

Άλλες δευτερεύουσες φάσεις που παρουσιάστηκαν στα συγκεκριμένα ακτινοδιαγράμματα, ήταν ο κανκρινίτης ($\text{H}_{0.88}\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{CO}_3)_{1.44}(\text{H}_2\text{O})_2$), η παρουσία του οποίου γίνεται αντιληπτή στα ελληνικά, γερμανικά και ιρλανδικά κατάλοιπα βωξίτη, ο σοδαλίτης ($\text{Na}_{7.6}\text{Al}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})_6(\text{CO}_3)_{0.93}(\text{H}_2\text{O})_{2.93}$), ο οποίος εμφανίστηκε μόνο στα ρουμάνικα κατάλοιπα, ο κατοίτης ($\text{Ca}_3\text{Al}_3.5\text{O}_{4.5}(\text{OH})_{7.5}$), αναγνωριζόμενος σε όλα τα κατάλοιπα εξαιρούμενου των γερμανικών, ο ασβεστίτης (CaCO_3), ο χαλαζίας (SiO_2) και ο αλλοϋσίτης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4.2}(\text{H}_2\text{O})$), με τον τελευταίο να παρατηρείται μόνο στα γερμανικά και ιρλανδικά κατάλοιπα.

3.2 Οργανολογία

Για τα πειράματα με το κορεσμένο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ και με το θειικό οξύ, χρησιμοποιήθηκαν δύο γυάλινοι σφαιρικοί αντιδραστήρες όγκου 50ml και 200ml αντίστοιχα. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα με το ιοντικό υγρό λειτουργεί με μηχανική ανάδευση ενώ ο αντίστοιχος για τα πειράματα με το θειικό οξύ, με μαγνητική (Εικόνα 20). Η θερμοκρασία των δύο αντιδραστήρων ελέγχεται με την εισαγωγή θερμοστοιχείου μέσα στον πολφό. Παράλληλα, τοποθετείται ψήκτρα, με σκοπό να περιοριστούν στο ελάχιστο οι απώλειες υγρών που προκαλούνται λόγω εξάτμισης όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 20 Διάταξη αντιδραστήρων για την πραγματοποίηση πειραμάτων εκχύλισης, Αριστερά λειτουργία μηχανικής ανάδευσης, Δεξιά λειτουργία μαγνητικής

3.3 Πειραματική Διαδικασία

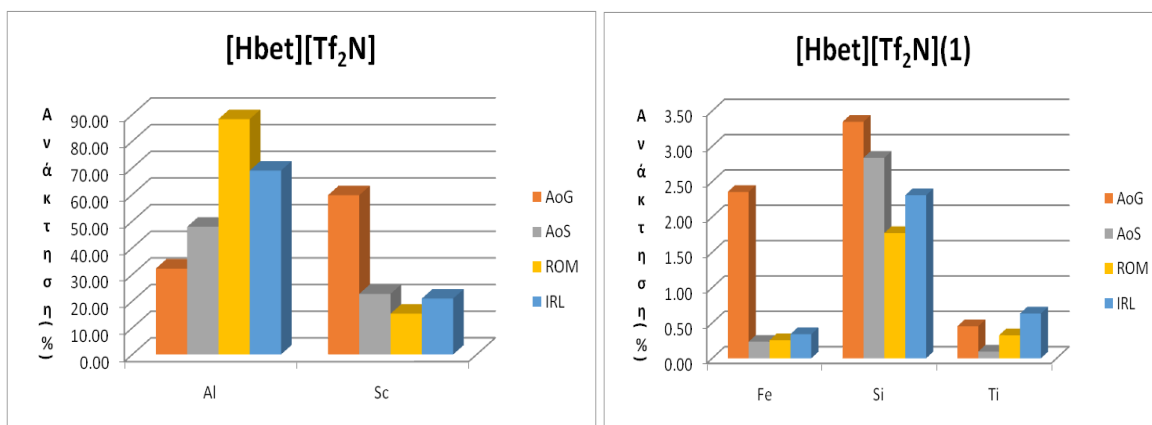
Για την επίτευξη των πειραμάτων εκχύλισης, αρχικά παρασκευάζονται τα διαλύματα του θειικού οξέος σε συγκεντρώσεις 1-3M και του ιοντικού υγρού. Στη συνέχεια τα διαλύματα εισάγονται στους αντιδραστήρες. Ρυθμίζεται κατάλληλα η θερμοκρασία και η ανάδευση ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης. Όταν το διάλυμα φθάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία εισάγεται ποσότητα καταλοίπων βωξίτη στον αντιδραστήρα και ξεκινά η χρονομέτρηση μέχρι το πέρας των τεσσάρων ωρών. Η θερμοκρασία της εκχύλισης των πειραμάτων με το θειικό οξύ συγκέντρωσης 1M και 3M ρυθμίστηκε στους 25⁰C και 85⁰C αντίστοιχα, ενώ η πυκνότητα του πολφού ήταν 10% και 20% αντίστοιχα. Τα πειράματα εκχύλισης με το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 90⁰C, με πυκνότητα πολφού 10% και προσθήκη H₂O 40% v/v. Ο χρόνος παραμονής των πειραμάτων εκχύλισης ορίστηκε στις 4 ώρες. Μετά το πέρας της εκχύλισης ο πολφός οδηγείται για διήθηση με σκοπό τον διαχωρισμό στερεών-υγρών. Η διήθηση του πολφού πραγματοποιείται με φίλτρο fiberglass μεγέθους πόρων 0.6μm. Τέλος, το κυοφορούν διάλυμα της διήθησης οδηγείται για ανάλυση στη φλόγα (AAS) και στο ICP-OES με σκοπό τη μέτρηση των βασικών μετάλλων και του σκανδίου, ενώ το στερεό υπόλειμμα ξεπλένεται με νερό και τοποθετείται στο πυραντήριο για ξήρανση με σκοπό να οδηγηθεί για περαιτέρω ανάλυση στο XRD.

3.3.1 Πειραματικά Αποτελέσματα

Στα αποτελέσματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα δεδομένα από τις ανακτήσεις και τις συγκεντρώσεις των βασικών μετάλλων (Fe, Al, Si, Ti) και του σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] και του θειικού οξέος σε ήπιες και έντονες συνθήκες εκχύλισης.

3.3.1.1 Ανακτήσεις και συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στα 4 διαφορετικά κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] και του θειικού οξέος

Στις εικόνες 21,22 καθώς και στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάκτησης και της συγκέντρωσης των βασικών μετάλλων και του σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού στα 4 κατάλοιπα βωξίτη, ενώ στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων στοιχείων στο υδατικό διάλυμα.



Εικόνα 21,22 Ανάκτηση κύριων μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]

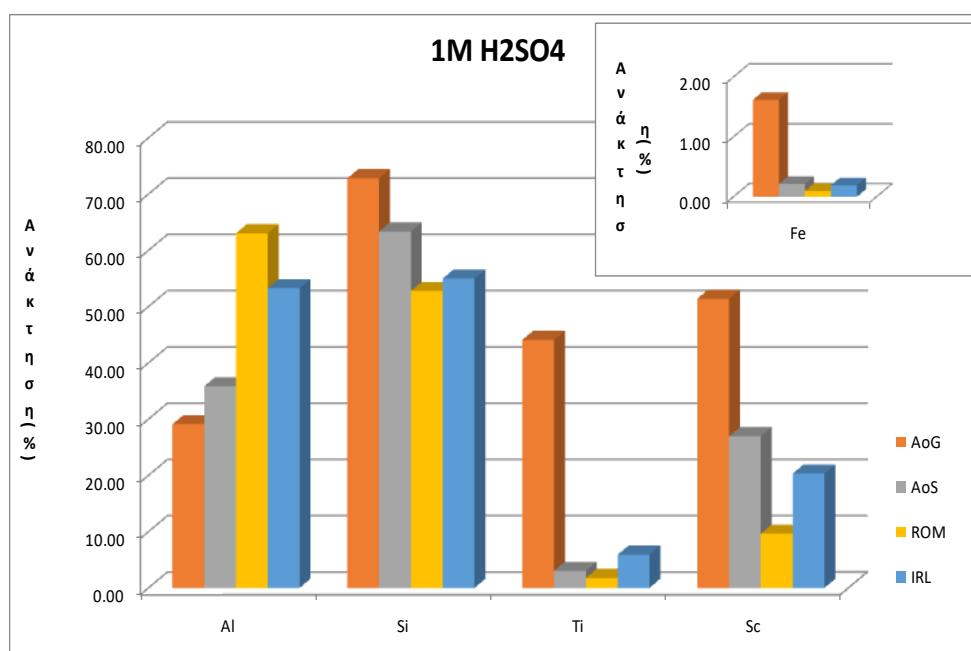
Πίνακας 3 Συγκεντρώσεις κύριων μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N])

[Hbet][Tf ₂ N](ppm)				
Στοιχεία	AoG	AoS	ALUM	AAL
Fe	659.75	67	74	107.25
Al	3680	3612.5	5757.5	4105
Si	125	125	125	125
Ti	13.38	6.43	5	28.45
Sc	4.5	1.52	1.25	1.58

Από τις εικόνες 21, 22 καθώς και από τον πίνακα 3 γίνεται αντιληπτό ότι η χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] στην εκχύλιση των 4 καταλοίπων βωξίτη, παρουσιάζει διακυμάνσεις στις ανακτήσεις των βασικών μετάλλων και του σκανδίου. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται από τις εικόνες 21,22 η ανάκτηση του αλουμινίου κυμαίνεται σε ενδιάμεσα έως χαμηλά επίπεδα στα Ελληνικά και Γερμανικά Κατάλοιπα βωξίτη ενώ αντίθετα παρατηρείται υψηλή ανάκτηση του συγκεκριμένου μετάλλου στα Ιρλανδικά και Ρουμάνικα Κατάλοιπα, με την υψηλότερη να παρατηρείται στα Ρουμάνικα Κατάλοιπα, αγγίζοντας το 88%. Αναφορικά με τη συμπεριφορά του σιδήρου κατά την εκχύλιση, παρατηρείται χαμηλή ανάκτηση σε όλα τα κατάλοιπα, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την χαμηλή συγκέντρωση του στα υδατικά διαλύματα(67-660 ppm). Επιπλέον, σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη παρατηρήθηκαν χαμηλές ανακτήσεις πυριτίου και τιτανίου. Οι χαμηλότερες ανακτήσεις τιτανίου παρατηρούνται στα γερμανικά και ρουμάνικα κατάλοιπα βωξίτη (0.10 και 0.33%), ενώ του πυριτίου στα ρουμάνικα και ιρλανδικά κατάλοιπα (1.77 και 2.31%). Όσον αφορά την ανάκτηση του σκανδίου,

παρατηρώντας την εικόνα 21, γίνεται αντιληπτό ότι η ανάκτηση του σκανδίου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (<25%), με εξαίρεση τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη στα οποία η ανάκτηση του αγγίζει το 60%. Η χαμηλή ανάκτηση του σιδήρου σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη επιβεβαιώνει την επιλεκτική εξαγωγή του σκανδίου κατά την εκχύλιση με τη χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]⁹. Επιπλέον, η χαμηλή ανάκτηση πυριτίου που επικρατεί με τη χρήση του συγκεκριμένου ιοντικού υγρού δηλώνει την αποφυγή γέλης πυριτίου μετά το πέρας της εκχύλισης.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάκτησης και συγκέντρωσης των βασικών μετάλλων και του σκανδίου με τη χρήση του θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες εκχύλισης.



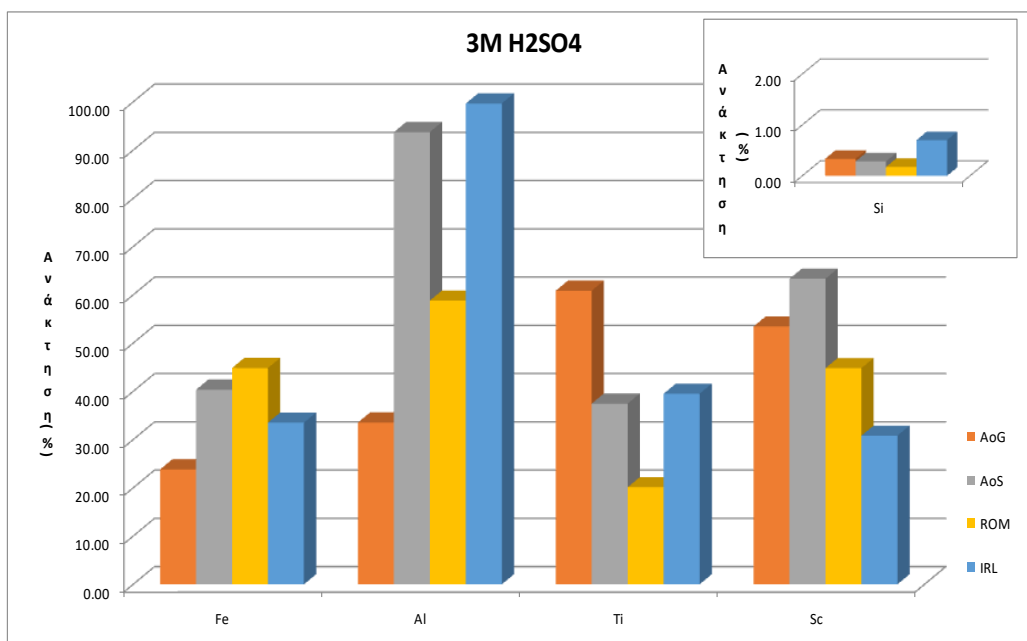
Εικόνα 23 Ανακτήσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες

Πίνακας 4 Συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες)

1M H ₂ SO ₄ (ppm)				
Στοιχεία	AoG	AoS	ALUM	AAL
Fe	453.3	60.9	27.8	60.3
Al	3320	2700	4110	3170
Si	2720	2790	3720	2980
Ti	1300	203.6	26.9	265.2
Sc	3.87	1.8	0.79	1.53

Σύμφωνα με την εικόνα 23 και τον πίνακα 4 γίνεται αντιληπτό ότι με την χρήση του θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες, επέρχεται αύξηση στην ανάκτηση των Ti, Si. Πιο συγκεκριμένα, συγκριτικά με τα αποτελέσματα του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] ως προς την ανάκτηση του αλουμινίου, παρατηρείται μικρή μείωση σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη. Όσον αφορά το σίδηρο, η χρήση του θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες στα ελληνικά κατάλοιπα μειώνει την διαλυτότητα του στο τελικό διάλυμα, ενώ η ανάκτηση του συνεχίζει να κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα με μέγιστο το 1.62% στα ελληνικά κατάλοιπα. Το τιτάνιο παρουσιάζει χαμηλές ανακτήσεις σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη, υψηλότερες βέβαια από αυτές του ιοντικού υγρού, με εξαίρεση αυτή των Ελληνικών στα οποία παρατηρήθηκε ανάκτηση 44%. Επιπλέον, από τον πίνακα 4 γίνεται αντιληπτό ότι το θειικό οξύ σε ήπιες συνθήκες ευνοεί την διάλυση του πυριτίου στο κυοφορούν διάλυμα. Οι συγκεντρώσεις του πυριτίου στα υδατικά διαλύματα των καταλοίπων βωξίτη παρουσίασαν σημαντική αύξηση συγκριτικά με αυτές που παρατηρήθηκαν στα υδατικά διαλύματα μετά το πέρας της εκχύλισης με το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των ανακτήσεων του συγκεκριμένου μετάλλου που παρουσιάζονται στην εικόνα 23. Όπως φαίνεται, η ανάκτηση του πυριτίου σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη ξεπερνάει το 52% με την υψηλότερη να παρατηρείται στα ελληνικά κατάλοιπα, αγγίζοντας το 73%. Η υψηλή συγκέντρωση του πυριτίου σε όλα τα υδατικά διαλύματα επιβεβαιώνει το σχηματισμό γέλης πυριτίου μετά το πέρας της εκχύλισης η οποία θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα. Όσον αφορά την ανάκτηση του σκανδίου όπως φαίνεται στην εικόνα 23 κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (<30%) στα γερμανικά, ιρλανδικά και ρουμάνικα κατάλοιπα βωξίτη με την χαμηλότερη να παρουσιάζεται στα ρουμάνικα κατάλοιπα (<10%). Αντίθετα, στα ελληνικά κατάλοιπα παρατηρείται η υψηλότερη ανάκτηση του συγκεκριμένου στοιχείου, αγγίζοντας το 51% και η συγκέντρωσή του 3.87ppm.

Εν συνεχεία, παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάκτησης και συγκέντρωσης με τη χρήση του θειικού οξέος σε ισχυρές συνθήκες εκχύλισης.



Εικόνα 24 Ανακτήσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου με τη χρήση θειικού οξέος σε έντονες συνθήκες

Πίνακας 5 Συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων και σκανδίου στο υδατικό διάλυμα(Εκχύλιση με τη χρήση θειικού οξέος σε έντονες συνθήκες)

3M H ₂ SO ₄ (ppm)				
Στοιχεία	AoG	AoS	ALUM	AAL
Fe	13350	22970	25950	21060
Al	7660	14130	7670	11860
Si	25	25	25	76.15
Ti	3590	5040	615.5	3548
Sc	8.05	8.46	7.32	4.64

Παρατηρώντας την εικόνα 24 και τον πίνακα 5 γίνεται φανερό πως όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται σε έντονες συνθήκες, επιφέρει αύξηση στις ανακτήσεις και τις συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων με εξαίρεση το πυρίτιο όπου η ανάκτηση και η συγκέντρωση του σε όλα τα κατάλοιπα κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (<2%) και <76 ppm αντίστοιχα. Η εκχύλιση των Ιρλανδικών, Ρουμάνικων και Γερμανικών καταλοίπων υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες, συγκριτικά με τα αποτελέσματα των πειραμάτων εκχύλισης σε ήπιες συνθήκες, οδήγησε σε αύξηση της ανάκτησης του σκανδίου κατά 10.5, 35.18 και 36.39 ποσοστιαίες μονάδες, ενώ για τα Ελληνικά κατάλοιπα παρατηρήθηκε ελάχιστη αύξηση της ανάκτησης του σκανδίου κατά 2.06 ποσοστιαίες μονάδες. Επιπλέον, η υψηλότερη ανάκτηση

σκανδίου σε έντονες συνθήκες εκχύλισης, παρατηρήθηκε στα ελληνικά και τα γερμανικά κατάλοιπα βωξίτη αγγίζοντας 53 και 63 % αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος δεν επιφέρει σημαντική διαφορά στην ανάκτηση του σκανδίου στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, ενώ ταυτόχρονα οδηγεί σε χαμηλότερη συνδιάλυση σιδήρου στο κυοφορούν διάλυμα (13350 ppm) συγκριτικά με τα υπόλοιπα κατάλοιπα στα οποία παρατηρείται υψηλότερη συνδιάλυση του συγκεκριμένου μετάλλου. Οι ανακτήσεις του αλουμινίου στις συγκεκριμένες συνθήκες εκχύλισης κυμαίνονται σε ενδιάμεσα επίπεδα στα ελληνικά και ρουμάνικα κατάλοιπα, ενώ σύμφωνα με την εικόνα 24 στα ιρλανδικά και γερμανικά κατάλοιπα το αλουμίνιο ανακτάται σχεδόν εξολοκλήρου. Επιπρόσθετα παρατηρείται αύξηση στην ανάκτηση του τιτανίου σε όλα τα κατάλοιπα, με την υψηλότερη να παρατηρείται στα ελληνικά κατάλοιπα αγγίζοντας το 61%. Σύμφωνα με τον πίνακα 5 η διάλυση του πυριτίου στα υδατικά διαλύματα των καταλοίπων κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποφυγή γέλης πυριτίου στο διάλυμα.

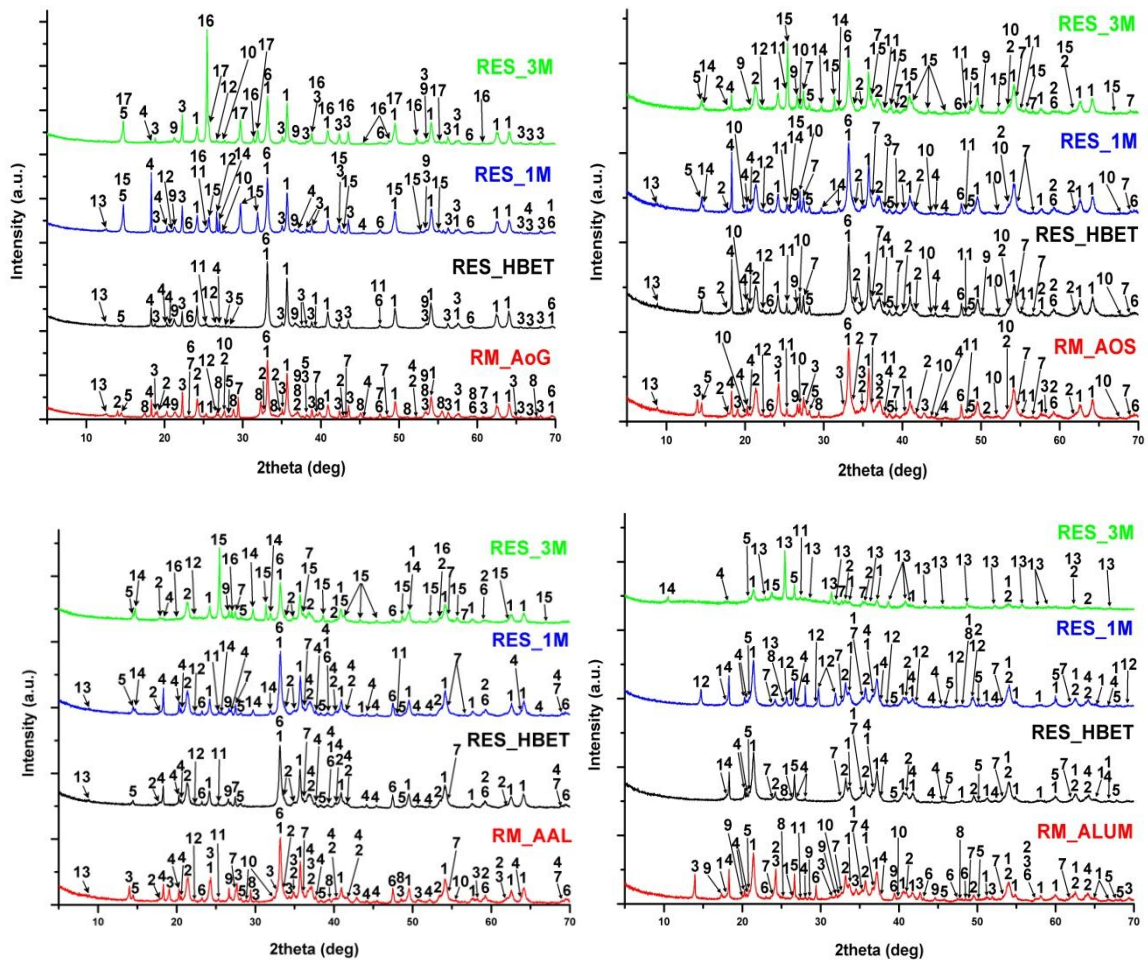
Σύμφωνα με τις εικόνες 21,22,23 και 24, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα ως προς την ανάκτηση και την συγκέντρωση των βασικών μετάλλων και του σκανδίου στα 3 διαφορετικά συστήματα εκχύλισης γίνεται αντιληπτή η αυξημένη ανάκτηση του σκανδίου σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση του θειικού οξέος σε έντονες συνθήκες εκχύλισης. Πιο συγκεκριμένα οι ανακτήσεις του σκανδίου σε συγκέντρωση οξέος 3M, πυκνότητα πολφού 20%, θερμοκρασία εκχύλισης 85°C, διάρκεια παραμονής 4 ώρες, αγγίζουν το 31,45, 53 και 63% στα Ιρλανδικά, Ρουμάνικα, Ελληνικά και Γερμανικά κατάλοιπα βωξίτη αντίστοιχα. Επιπλέον, σε έντονες συνθήκες εκχύλισης θειικού οξέος παρατηρείται αυξημένη συνδιάλυση σιδήρου σε όλα τα υδατικά διαλύματα των καταλοίπων βωξίτη, γεγονός που δυσχεραίνει την μετέπειτα εξαγωγή του σκανδίου και τον εξευγενισμό του διαλύματος. Ωστόσο, παρά την υψηλή συνδιάλυση, τα ελληνικά κατάλοιπα εμφανίζουν την χαμηλότερη ανάκτηση σιδήρου (23%) συγκριτικά με τα υπόλοιπα κατάλοιπα στα οποία η ανάκτηση του σιδήρου κυμαίνεται σε υψηλότερα επίπεδα. Σχετικά με την χρήση του θειικού οξέος σε ήπιες συνθήκες εκχύλισης, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στην εικόνα 23 παρατηρήθηκε χαμηλότερη ανάκτηση σκανδίου συγκριτικά με το προηγούμενο εκχυλιστικό σύστημα στο οποίο επικρατούσαν εντονότερες συνθήκες. Παρατηρήθηκε ελάχιστη συνδιάλυση σιδήρου σε όλα τα διαλύματα των καταλοίπων, ενώ αξίζει να σημειωθεί η αυξημένη συγκέντρωση του πυριτίου που έλαβε χώρα σε όλα τα διαλύματα, επιβεβαιώνοντας την δημιουργία γέλης πυριτίου μετά το πέρας της εκχύλισης.

Όσον αφορά το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N], με την χρήση του στην εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη ως μέσο εκχύλισης, επιτυγχάνονται χαμηλά ποσοστά ανάκτησης σκανδίου. Εξαίρεση αποτελούν τα Ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη στα οποία η ανάκτηση του σκανδίου αγγίζει το 60%. Επιπλέον παρατηρήθηκε ελάχιστη συνδιάλυση πυριτίου και σιδήρου στο τελικό διάλυμα, γεγονός που ευνοεί την εξαγωγή του σκανδίου δημιουργώντας ένα διάλυμα με λιγότερες ανεπιθύμητες

προσμίξεις. Τέλος, στην εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με τη χρήση του θειικού οξέος σε ήπιες και έντονες συνθήκες, η βέλτιστη ανάκτηση τιτανίου παρατηρήθηκε στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, ενώ αναφορικά με την ανάκτηση του αλουμινίου στις έντονες συνθήκες εκχύλισης παρατηρήθηκε η χαμηλότερη ανάκτηση αλουμινίου (33%) επίσης στα ελληνικά κατάλοιπα.

3.4 Χαρακτηρισμός των 4 στερεών υπολειμμάτων εκχύλισης

Ο προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων των υπολειμμάτων εκχύλισης μετά το πέρας της διήθησης και μετά την ξήρανση και λειοτρίβησή τους και η σύγκρισή τους με τα αρχικά δείγματα, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του XRD.



ΦΑΣΗ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	AOG	AOS	AAL	ALUM
Αιματίτης	Fe ₂ O ₃	1	1	1	2
Al-Γκαϊτίτης	Fe _{0.90} Al _{0.10} O(OH)	-	2	2	1
Κανκρινίτης	H _{0.88} Na _{0.12} Al ₆ (Si ₂) ₆ (CO ₃) _{1.44} (H ₂ O) ₂	2	3	3	-
Γιββσίτης	Al(OH) ₃	4	4	4	4
Βαμιτίτης	AlO(OH)	5	5	5	-
Περοβοκίτης	Ca(TiO ₃)	6	6	6	
Ρουτίλιο	TiO ₂	10	7	7	11
Ασβεστίτης	Ca(CO ₃)	7	8	8	6
Χαλαζίας	SiO ₂	12	9	9	5
Κατοίτης	Ca ₃ Al _{3.5} O _{4.5} (OH) _{7.5}	8		10	10
Ανατάσης	TiO ₂	11	11	11	8
Διάσπορο	AlO(OH)	3	12	12	
Άλλοισίτης-10Å	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·2(H ₂ O)		13	13	
Βασσανίτης	Ca ₂ (SO ₄) ₂ (H ₂ O)	17	14	14	
Ανυδρίτης	CaSO ₄	16	15	15	13
Ζιρκόνιο	ZrSiO ₄		10	16	
Ένυδρο θειικό ασβέστιο	Ca(SO ₄)(H ₂ O) _{0.5}	15	-	-	12
Ένυδρο σιδηρούχο θειικό ασβέστιο	Ca ₄ Fe ₆ O ₆ (SO ₄) ₁₂ (H ₂ O)	-	-	-	14
Χαμοσίτης	(Mg _{1.5} Fe _{7.9} Al _{2.6})(Si _{6.2} Al _{1.8} O ₂₀)(OH) ₁₆	13	-	-	-
Σοδαλίτης-(CO ₃)(ένυδρος)	Na _{7.6} Al ₆ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) ₆ (CO ₃) _{0.93} (H ₂ O) _{2.93}				3
Ιλμενίτης	FeTiO ₃				7
Κατοίτης (1)	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃ (H ₂ O) ₆				9
Θειικό τιτανιούχο νάτριο	NaTi ₂ (SO ₄) ₃				15
Γκαϊτίτης	FeO(OH)	9			
Μετασταθής φάση ζιρκονίου	ZrSiO ₄	14			

Εικόνα 25 Ορυκτολογική ανάλυση στερεών υπολειμμάτων

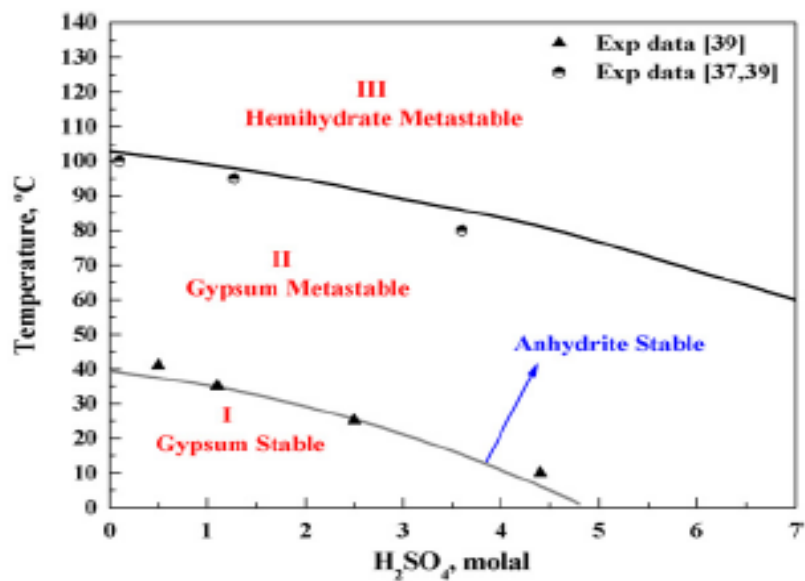
3.4.1 Σύγκριση των 4 στερεών υπολειμμάτων ως προς τις ορυκτολογικές φάσεις τους

Τα ακτινοδιαγράμματα από την ορυκτολογική ανάλυση των αρχικών δειγμάτων καταλοίπων βωξίτη καθώς και τα αποτελέσματα των στερεών υπολειμμάτων μετά την εκχύλιση, παρουσιάζονται στην εικόνα 25. Σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη αναγνωρίστηκαν θειικά άλατα μετά το πέρας της εκχύλισης με το θειικό οξύ. Επίσης, προϊόντα αποπυριτίωσης όπως ο κανκρινίτης και ο σοδαλίτης που σχηματίζονται κατά τη μέθοδο Bayer, διαλύονται πλήρως σε όλα τα συστήματα εκχύλισης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος (3M) και της θερμοκρασίας εκχύλισης (85°C) παρατηρήθηκε μείωση έντασης στην κύρια κορυφή που απαντάται ο αιματίτης (33°2θ) στα ελληνικά, γερμανικά και ιρλανδικά κατάλοιπα ενώ αντίστοιχα στα ρουμανικά κατάλοιπα παρατηρήθηκε αισθητή μείωση στην κύρια κορυφή του Al-γκαϊτίτη (21.3°2θ). Αντίθετα στα ιρλανδικά και γερμανικά κατάλοιπα βωξίτη, η φάση του Al-γκαϊτίτη παρέμεινε αδιάλυτη. Στα ελληνικά, γερμανικά, ιρλανδικά και ρουμανικά κατάλοιπα βωξίτη, η εκχύλιση σε ήπιες συνθήκες διατηρεί τον γιββσίτη αδιάλυτο, ενώ σε πιο έντονες συνθήκες

συγκέντρωσης οξέος και θερμοκρασίας εκχύλισης, ο γιββσίτης διαλυτοποιείται πλήρως. Το διάσπορο, που κυρίως εμφανίζεται στα Ελληνικά και Γερμανικά κατάλοιπα, παραμένει σχεδόν αδιάλυτο σε όλα τα συστήματα εκχύλισης. Η συμπεριφορά του περοβσκίτη αναφορικά με την διαλυτότητά του παρουσιάζει διακυμάνσεις. Στα ελληνικά κατάλοιπα, ακόμα και σε ήπιες συνθήκες διαλυτοποιείται μερικώς, ενώ στα γερμανικά και ιρλανδικά κατάλοιπα, η διαλυτοποίηση του επιτυγχάνεται σε εντονότερες συνθήκες. Ο χαλαζίας και το ρουτίλιο παραμένουν αδιάλυτα σε όλα τα πειράματα εκχύλισης, αφού ακόμα και στις πιο έντονες συνθήκες εκχύλισης μπορούν να αναγνωριστούν στα ακτινοδιαγράμματα. Τέλος, στα στερεά υπολείμματα των γερμανικών και ιρλανδικών καταλοίπων βωξίτη ανιχνεύτηκε μικρή ποσότητα ορυκτού ζirkονίου, η οποία δεν ήταν ανιχνεύσιμη στα αρχικά δείγματα.

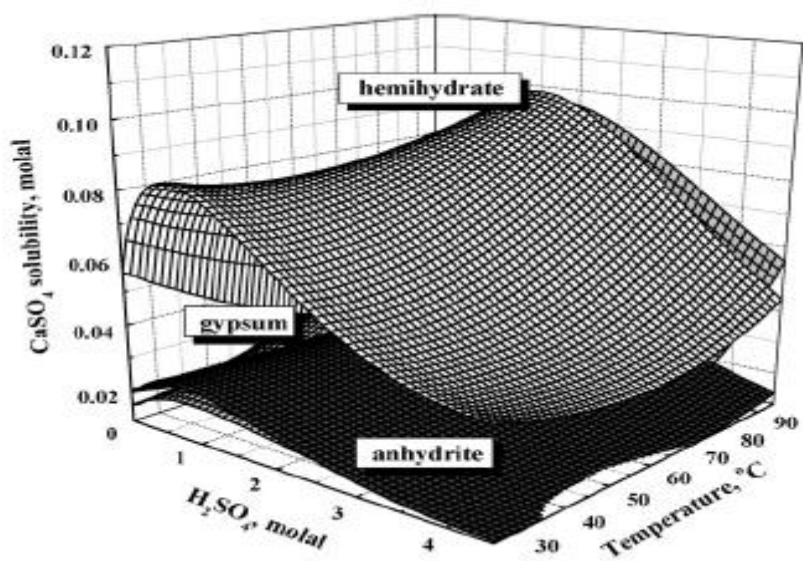
3.5 Γύψος

Στα πειράματα της εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη με τη χρήση του θειικού οξέος, σχηματίζεται θειικό ασβέστιο (CaSO_4), η διαλυτότητα του οποίου κυμαίνεται σε πολύ χαμηλές τιμές. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων στα 4 κατάλοιπα βωξίτη παρατηρήθηκε καταβύθιση ιζήματος για θερμοκρασία 90°C , συγκέντρωση οξέος 3M και πυκνότητα πολφού 20%. Ύστερα από το πέρασμα αρκετών ημερών έγινε αντιληπτή, μετά την ψύξη του κυοφορούντος διαλύματος, η παρουσία του ιζήματος. Από μελέτες που έχουν διεξαχθεί, έχει διαπιστωθεί η ικανότητα του θειικού ασβεστίου να κρυσταλλώνεται σε κρυσταλλικές μορφές όπως γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ημιένυδρο θειικό ασβέστιο ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) και ανυδρίτη (CaSO_4). Η διαλυτότητα του εξαρτάται από την κρυσταλλική μορφή, τη θερμοκρασία και το είδος του θειικού οξέος⁵⁸. Σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις θειικού οξέος, η γύψος όταν έρχεται σε επαφή με το διάλυμα μετατρέπεται εύκολα σε λιγότερο διαλυτό ανυδρίτη και αντίστροφα σε χαμηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις. Η καταβύθιση του θειικού ασβεστίου είναι αποτέλεσμα της διαλυτότητάς του η οποία ανέρχεται στα 0.2gr/100 ml H_2O , της εξουδετέρωσης του θειικού οξέος και της προσθήκης ασβέστη ή ασβεστόλιθου σε υδατικά διαλύματα με σκοπό την απομάκρυνση των θειικών αλάτων που παράγονται σε διεργασίες απομάκρυνσης σιδήρου. Μελέτες σχετικά με την δημιουργία του θειικού ασβεστίου έχουν δείξει ότι όταν η γύψος έρχεται σε επαφή με διάλυμα θειικού οξέος σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 40°C , βρίσκεται σε μετασταθή κατάσταση και μετατρέπεται σε ανυδρίτη (Εικόνα 26). Αντίθετα η μετατροπή της γύψου σε ημιένυδρο θειικό ασβέστιο πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 99°C ενώ σε θερμοκρασίες κάτω από 40°C , η γύψος βρίσκεται σε θερμοδυναμικά σταθερή φάση¹.



Εικόνα26 Στάδια μετατροπής θειικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης οξέος¹

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (25⁰C-60⁰C), η προσθήκη θειικού οξέος ευνοεί την αύξηση της διαλυτότητας του συστήματος CaSO₄.2H₂O, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις οξέος η διαλυτότητα μειώνεται. Ωστόσο, ο συνδυασμός υψηλής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης οξέος, επιφέρει αύξηση στη διαλυτότητα ¹.



Εικόνα27 Διαλυτότητα θειικού ασβεστίου συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης θειικού οξέος¹

Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες ο ανυδρίτης είναι η κυρίαρχη φάση που καταβυθίζεται στο κυοφορούν διάλυμα με το φαινόμενο της καταβύθισης να παρατηρείται εντονότερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος.

3.6 Πυρίτιο

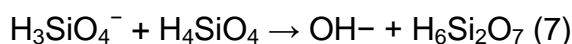
Ο τρόπος συμπεριφοράς του πυριτίου κατά την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη αποτελεί ιδιαίτερη περίπτωση, λόγω του σχηματισμού γέλης πυριτίου (εικόνα 28).

Ο σχηματισμός αυτός αποτελεί σοβαρό μειονέκτημα στην ανάκτηση μετάλλων από το κυοφορούν διάλυμα και στην επεξεργασία υπολειμμάτων χρησιμοποιώντας υδρομεταλλουργικές μεθόδους, διότι τα διαλύματα που περιέχουν γέλη πυριτίου δεν μπορούν να φιλτραριστούν κατάλληλα οδηγώντας στον τερματισμό της υδρομεταλλουργικής διεργασίας.

Η διεργασία σχηματισμού της γέλης πυριτίου ξεκινάει με την διάλυση πυριτικών ενώσεων που υπάρχουν στα κατάλοιπα βωξίτη, δημιουργώντας μονομερείς ομάδες ορθοπυριτικού οξέος σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



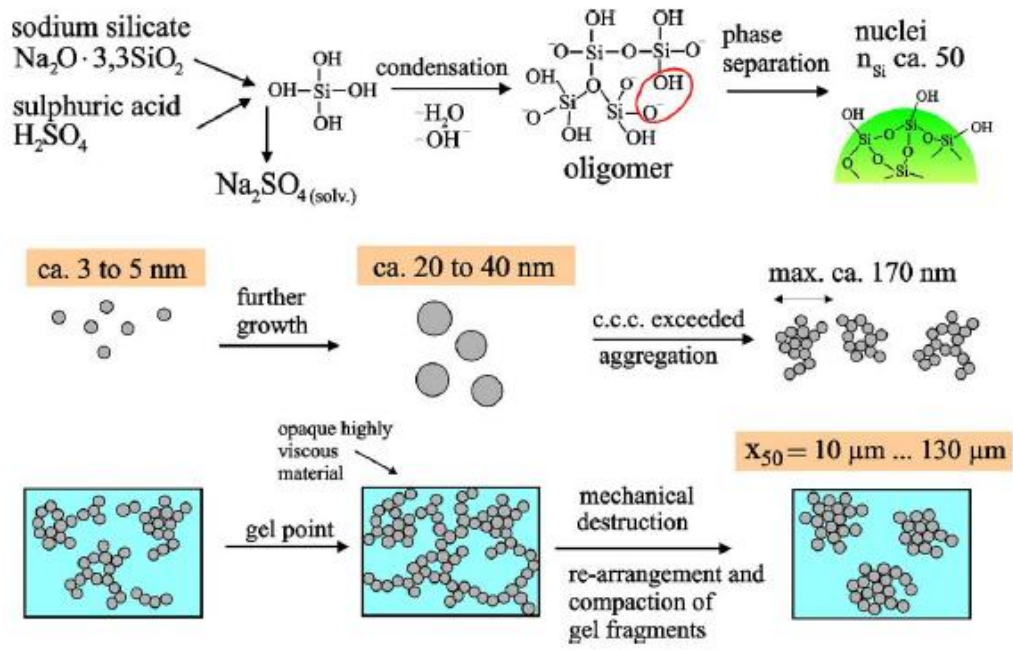
Στη συνέχεια τα μονομερή χημικά είδη που έχουν σχηματιστεί, συνενώνονται με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ολιγομερή. Η αντίδραση σχηματισμού των ολιγομερών χημικών ειδών είναι η εξής:



Μετάπειτα, τα ολιγομερή συσσωματώνονται σύμφωνα με την αντίδραση



σχηματίζοντας πολυμερή. Οι ομάδες των πολυμερών που έχουν αναπτυχθεί περισσότερο σε μέγεθος, αποχωρίζονται σχηματίζοντας πυρήνες οι οποίοι περιέχουν 50 άτομα πυριτίου. Οι πυρήνες που έχουν μέγεθος 3-5 nm υφίστανται αύξηση του μεγέθους τους φτάνοντας τα 20-40nm. Στη συνέχεια συσσωματώνονται, αυξάνονται περαιτέρω σε μέγεθος έως 170nm δημιουργώντας ταυτόχρονα νέες ομάδες. Οι νέες ομάδες πυρήνων συνενώνονται σχηματίζοντας τη γέλη πυριτίου, η οποία αρχικά έχει ανοιχτή δομή και αποτελεί αδιαφανές υλικό με υψηλό ιξώδες. Τέλος, με την εφαρμογή μηχανικής ανάδευσης πραγματοποιείται αναδιάταξη της γέλης, αποκτά συνεκτική δομή και καταβυθίζεται².



Εικόνα 28 Διάγραμμα ροής σχηματισμού της γέλης πυριτίου²

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μεγάλος όγκος των αποθεμάτων καταλοίπων βωξίτη σε συνδυασμό με την υψηλή αλκαλικότητά τους, αποτελεί μείζον ζήτημα για όλες τις βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου. Κρίσιμα μέταλλα όπως οι Σπάνιες Γαίες που περιέχονται στο μέταλλευμα βωξίτη υφίστανται επεξεργασία μέσω της μεθόδου Bayer και τελικά εμπλουτίζονται στα κατάλοιπα του⁴. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα Ελληνικά, Γερμανικά, Ιρλανδικά και Ρουμάνικα Κατάλοιπα βωξίτη έδειξαν περιεκτικότητα Σπανίων Γαιών 0.07%wt, 0.05%wt, 0.04%wt και 0.03%wt ενώ η συγκέντρωση του σκανδίου στα αρχικά δείγματα άγγιζε τα 75, 66.77, 81.67 και 75.28ppm. Στις δοκιμές εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του θειικού οξέος και του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N], έγινε σύγκριση των δύο εκχυλιστικών μέσων αναφορικά με την αποτελεσματικότητά τους στην ανάκτηση του σκανδίου από τα 4 κατάλοιπα βωξίτη.

Πιο συγκεκριμένα:

- Οι εκχυλίσεις των 4 καταλοίπων βωξίτη που πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του θειικού οξέος παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την ανάκτηση του σκανδίου συγκριτικά με το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N]
- Τα αποτελέσματα των εκχυλίσεων σε ήπιες συνθήκες έδειξαν τη βέλτιστη ανάκτηση σκανδίου να παρατηρείται στα Ελληνικά κατάλοιπα με ποσοστό 51%.
- Σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος, παρατηρήθηκε σε όλα τα κατάλοιπα, αυξημένη συγκέντρωση πυριτίου στο κυοφορούν διάλυμα, γεγονός που επιβραδύνει τη δημιουργία γέλης πυριτίου μετά την παρέλευση αρκετών ημερών.
- Σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη το σκάνδιο μπορεί να εκχυλιστεί μη επιλεκτικά σε ποσοστό 50-70% σε έντονες συνθήκες εκχύλισης θειικού οξέος, ωστόσο μόνο στην περίπτωση των ελληνικών καταλοίπων μπορούν να επιτευχθούν αντίστοιχα ποσοστά ανάκτησης στα υπόλοιπα συστήματα εκχύλισης.
- Η εκχύλιση του τιτανίου στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη είναι υψηλότερη συγκριτικά με τα υπόλοιπα λόγω της συσχέτισής του, κυρίως, με τις ευδιάλυτες φάσεις του περοβσκίτη.
- Η εκχύλιση σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις οξέος, εμποδίζει το σχηματισμό γέλης πυριτίου.
- Σε έντονες συνθήκες εκχύλισης, το αλουμίνιο παρουσίασε αυξημένη διαλυτότητα στα Γερμανικά, Ιρλανδικά και Ρουμάνικα κατάλοιπα βωξίτη

λόγω των φάσεων του γιββσίτη οι οποίες είναι πλήρως διαλυτές σε αυτές τις συνθήκες, ενώ αντίθετα η διαλυτότητά του αλουμινίου στα Ελληνικά κατάλοιπα κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα λόγω της ορυκτολογικής φάσης του διασπύρου που είναι η κύρια φάση αλουμινίου στους ελληνικούς καρστικούς βωξίτες.

- Τα Γερμανικά και Ιρλανδικά κατάλοιπα βωξίτη, τα οποία προέρχονται από τροπικούς βωξίτες, εμφανίζουν παρόμοια ορυκτολογική δομή, ενώ παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά αναφορικά με την ανάκτηση του σκανδίου και του αλουμινίου κατά τη διάρκεια της εκχύλισης με το ιοντικό υγρό και το θειικό οξύ σε ήπιες συνθήκες εκχύλισης.
- Σε αντίθεση με το θειικό οξύ, το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] είναι το μόνο σύστημα εκχύλισης το οποίο οδηγεί σε ταυτόχρονες χαμηλές ανακτήσεις σιδήρου και πυριτίου σε όλα τα κατάλοιπα βωξίτη οδηγώντας στην παραγωγή διαλύματος με λιγότερες ακαθαρσίες.
- Η χρήση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] οδήγησε στην υψηλότερη ανάκτηση σκανδίου από τα Ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη αγγίζοντας το 60%

Βιβλιογραφία

1. AzimiG, PapangelakisVG, DutrizacJE. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilib.* 2007;260(2):300-315. doi:10.1016/j.fluid.2007.07.069
2. Schlomach J, Kind M. Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *J Colloid Interface Sci.* 2004;277(2):316-326. doi:10.1016/j.jcis.2004.04.051
3. Binnemans K, Pontikes Y, Jones PT, Van T, Blanpain B. RECOVERY OF RARE EARTHS FROM INDUSTRIAL WASTE RESIDUES : A CONCISE REVIEW.
4. Αναστασια Π. « Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών από Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την επίδραση μικροκυμάτων » « Εκχύλιση Σπάνιων Γαιών από Κατάλοιπα Βωξίτη υπό την επίδραση μικροκυμάτων ». 2018.
5. Dent PC. Rare earth elements and permanent magnets (invited). *J Appl Phys.* 2012;111(7):1-7. doi:10.1063/1.3676616
6. Binnemans K, Pontikes Y, Jones PT, Van T, Blanpain B. Recovery of Rare Earths From Industrial Waste Residues : a Concise Review. *3rd Int Slag Valoriz Symp.* 2013:191-205.
7. Klauber C, Gräfe M, Power G. Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy.* 2011;108(1-2):11-32. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.007
8. Zhang N, Li HX, Liu XM. Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review. *Rare Met.* 2016;35(12):887-900. doi:10.1007/s12598-016-0805-5
9. Davris P, Balomenos E, Panias D, Paspaliaris I. Leaching of bauxite residue using task specific ionic liquid HbetTf2N . 2015;(June 2016).
10. Davris P, Marinos D, Balomenos E. Hydrometallurgical Extraction of Scandium from Bauxite Residue based on Sulfuric Acid Process. 2018;(March 2019):1-7.
11. Geology FOF. M g b p - g m i o d. 2014.
12. Samouhos M, Angelopoulos P, Pilatos G, Taxiarchou M, Papageorgiou S. Kinetic study of non-isothermal decomposition of a composite diasporic-boehmitic bauxite. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2016;123(1). doi:10.1088/1757-899X/123/1/012048
13. America S. is known mainly as the ore from which aluminum is smelted but it has large use also in the manufacture of artificial abrasives and as a basis for certain chemical industries. A small amount is used for refractories and for other purposes. 1930.
14. ΧρηστίδηςΔΓ. Πολυτεχνειοκρητησ. 2012.
15. Bird MI, Chivas AR, Andrew AS. A stable-isotope study of lateritic bauxites. *Geochim Cosmochim Acta.* 1989;53(6):1411-1420. doi:10.1016/0016-7037(89)90073-2

16. Borra CR, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner Eng.* 2015;76:20-27. doi:10.1016/j.mineng.2015.01.005
17. Borra CR, Blanpain B, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T. Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *J Sustain Metall.* 2016;2(4):365-386. doi:10.1007/s40831-016-0068-2
18. Laskou M, Economou-Eliopoulos M. The role of microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos-Ghiona bauxite deposits, Greece. *J Geochemical Explor.* 2007;93(2):67-77. doi:10.1016/j.gexplo.2006.08.014
19. Tsirambides A, Filippidis A. Metallic mineral resources of Greece. *Open Geosci.* 2012;4(4):641-650. doi:10.2478/s13533-012-0110-2
20. Balomenos E, Gianopoulou I, Panias D, Paspaliaris I, Nikolaos A, Perry K. +03_03_Panias.pdf. :745-758.
21. handbook_of_extractive_metallurgy_IIseI296.pdf.
22. Smith P. The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy.* 2009;98(1-2):162-176. doi:10.1016/j.hydromet.2009.04.015
23. Whittington B, Fallows T. Formation of lime-containing desilication product (DSP) in the Bayer process: Factors influencing the laboratory modelling of DSP formation. *Hydrometallurgy.* 1997;45(3):289-303. doi:10.1016/s0304-386x(96)00085-0
24. Vaughan J, Peng H, Seneviratne D, et al. The Sandy Desilication Product Process Concept. *Jom.* 2019;71(9):2928-2935. doi:10.1007/s11837-019-03617-2
25. Jones BEH, Haynes RJ. Bauxite processing residue: A critical review of its formation, properties, storage, and revegetation. *Crit Rev Environ Sci Technol.* 2011;41(3):271-315. doi:10.1080/10643380902800000
26. Tsakiridis PE, Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker. *J Hazard Mater.* 2004;116(1-2):103-110. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.002
27. Evans K. The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *J Sustain Metall.* 2016;2(4):316-331. doi:10.1007/s40831-016-0060-x
28. Mesgari Abbasi S, Rashidi A, Ghorbani A, Khalaj G. Synthesis, processing, characterization, and applications of red mud/carbon nanotube composites. *Ceram Int.* 2016;42(15):16738-16743. doi:10.1016/j.ceramint.2016.07.146
29. Akcil A, Akhmadiyeva N, Abdulvaliyev R, Abhilash, Meshram P. Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium. *Miner Process Extr Metall Rev.* 2018;39(3):145-151. doi:10.1080/08827508.2017.1288116
30. Xue S, Zhu F, Kong X, et al. A review of the characterization and

- revegetation of bauxite residues (Red mud). *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23(2):1120-1132. doi:10.1007/s11356-015-4558-8
31. Power G, Gräfe M, Klauber C. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy.* 2011;108(1-2):33-45. doi:10.1016/j.hydromet.2011.02.006
 32. Gamaletsos PN, Godelitsas A, Kasama T, et al. The role of nano-perovskite in the negligible thorium release in seawater from Greek bauxite residue (red mud). *Sci Rep.* 2016;6(August 2015):1-13. doi:10.1038/srep21737
 33. Ujaczki É, Feigl V, Molnár M, et al. Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. *J Chem Technol Biotechnol.* 2018;93(9):2498-2510. doi:10.1002/jctb.5687
 34. Cablik V. Characterization and applications of red mud from bauxite processing. *Gospod Surowcami Miner.* 2007;23(4):27-38.
 35. Mouchos E, Wall F, Williamson BJ, Palumbo-Roe B. Easily Leachable Rare Earth Element Phases in the Parnassus-Giona Bauxite Deposits, Greece. *Bull Geol Soc Greece.* 2017;50(4):1952. doi:10.12681/bgsg.14245
 36. Chakhmouradian AR, Wall F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements.* 2012;8(5):333-340. doi:10.2113/gselements.8.5.333
 37. Binnemans K, Jones PT. Rare Earths and the Balance Problem. *J Sustain Metall.* 2015;1(1):29-38. doi:10.1007/s40831-014-0005-1
 38. Charalampides G, Vatalis KI, Apostoplos B, Ploutarch-Nikolas B. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Econ Financ.* 2015;24(15):126-135. doi:10.1016/s2212-5671(15)00630-9
 39. « Τεχνολογική και Οικονομική Αποτίμηση της Τεχνολογίας Αξιοποίησης του Βιομηχανικού Καταλοίπου της Ερυθράς Ιλύος για Παραγωγή Χυτοσιδήρου και Ορυκτοβάμβακα » ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ Λιβανίου Βασιλική Επιβλέπων : Δημήτριος Πάνιας. 2012.
 40. Wang W, Pranolo Y, Cheng CY. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy.* 2011;108(1-2):100-108. doi:10.1016/j.hydromet.2011.03.001
 41. Ochsenkühn-Petropoulou MT, Hatzilyberis KS, Mendrinou LN, Salmas CE. Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. *Ind Eng Chem Res.* 2002;41(23):5794-5801. doi:10.1021/ie011047b
 42. Williams-Jones AE, Vasyukova O V. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter. *Econ Geol.* 2018;113(4):973-988. doi:10.5382/econgeo.2018.4579
 43. Aluminium H. Scandium In Aluminium Alloys: Physical Metallurgy, Properties And Applications. 2013;25(2):11-21.
 44. Røyset J, Ryum N. Scandium in aluminium alloys. *Int Mater Rev.* 2005;50(1):19-44. doi:10.1179/174328005X14311

45. Chassé M, Griffin WL, O'Reilly SY, Calas G. Scandium speciation in a world-class lateritic deposit. *Geochemical Perspect Lett.* 2017;3(2):105-114. doi:10.7185/geochemlet.1711
46. Roosen J, Van Roosendael S, Borra CR, Van Gerven T, Mullens S, Binnemans K. Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan-silica hybrid materials. *Green Chem.* 2016;18(7):2005-2013. doi:10.1039/c5gc02225h
47. Vind J, Malfliet A, Bonomi C, et al. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Miner Eng.* 2018;123(December 2017):35-48. doi:10.1016/j.mineng.2018.04.025
48. Borra CR, Blanpain B, Pontikes Y, Binnemans K, Van Gerven T. Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery. *J Sustain Metall.* 2016;2(1):28-37. doi:10.1007/s40831-015-0026-4
49. Peelman S, Sun ZHI, Sietsma J, Yang Y. *Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies.* Elsevier Inc.; 2015. doi:10.1016/B978-0-12-802328-0.00021-8
50. Ochsenkuehn-Petropoulou M, Tsakanika LA, Lympelopoulou T, et al. Efficiency of sulfuric acid on selective scandium leachability from bauxite residue. *Metals (Basel).* 2018;8(11). doi:10.3390/met8110915
51. Ochsenkühn-Petropulu M, Lyberopulu T, Ochsenkühn KM, Parissakis G. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. *Anal Chim Acta.* 1996;319(1-2):249-254. doi:10.1016/0003-2670(95)00486-6
52. Makanyire T, Sanchez-Segado S, Jha A. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Adv Manuf.* 2016;4(1):33-46. doi:10.1007/s40436-015-0132-3
53. Davris P, Balomenos E, Panias D, Paspaliaris I. Developing new process for selective extraction of rare earth elements from bauxite residue based on functionalized ionic liquids. *Miner Met Mater Ser.* 2018;Part F4:149-156. doi:10.1007/978-3-319-72284-9_20
54. Bonomi C, Davris P, Balomenos E, Giannopoulou I. Ionometallurgical Leaching Process of Bauxite Residue: a Comparison between Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids. *Proc 35th Int ICSOBA Conf Hamburg, Ger 2 – 5 Oct.* 2017;(636876):1-8.
55. Dragastan O, Damian R, Csiki Z, Lazăr I, Marinescu M. Review of the bauxite-bearing formations in the northern Apuseni Mts. area (Romania) and some aspects of the environmental impact of the mining activities. *Carpathian J Earth Environ Sci.* 2009;4(2):5-24.
56. Schwarz T. Lateritic bauxite in central Germany and implications for Miocene palaeoclimate. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol.* 1997;129(1-2):37-50. doi:10.1016/S0031-0182(96)00065-X
57. Hill IG, Worden RH, Meighan IG. Geochemical evolution of a palaeolaterite: The Interbasaltic formation, Northern Ireland. *Chem Geol.* 2000;166(1-2):65-

84. doi:10.1016/S0009-2541(99)00179-5
58. Wang W, Zeng D, Chen Q, Yin X. Experimental determination and modeling of gypsum and insoluble anhydrite solubility in the system CaSO₄-H₂SO₄-H₂O. *Chem Eng Sci.* 2013;101:120-129. doi:10.1016/j.ces.2013.06.023
59. Rivera RM, Ulenaers B, Ounoughene G, Binnemans K. Behaviour of Silica during Metal Recovery from Bauxite Residue by Acidic Leaching. *35th Int ICSOBA Conf Hamburg, Ger 2 – 5 October, 2017.* 2017;(547):547-556.
60. Wedepohl K.H, Scandium, Handbook of Geochemistry, Vol.II.2