



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

*"Προσδιορισμός και ανάκτηση σκανδίου (Sc), από
βιομηχανικό παραπροϊόν επεξεργασίας βωξίτη"*



Παναγιωτάτος Γεώργιος

Συνεπιβλέπων Καθηγητής: *Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών
Μεταλλείων Μεταλλουργών*

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

Οκτώβριος 2020, Αθήνα



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ
(SC), ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΩΞΙΤΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Σ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΤΟΥ

Διπλωματούχου Χημικού Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2020

Copyright © Παναγιωτάτος Γεώργιος, 2020
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών “Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών υπό την συνεπίβλεψη των Καθηγητών κ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών και κας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, Ομότιμης Καθηγήτριας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Η συγκεκριμένη μελέτη ,αποτελεί συνέχεια της μακροχρόνιας έρευνας της ερευνητικής ομάδας της Καθηγήτριας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου στο πλαίσιο της ανάκτησης σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ, ερευνητικό πεδίο το οποίο προσελκύει ιδιαίτερα το επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας των σημαντικών περιβαλλοντικών και οικονομικών προεκτάσεων διεθνώς.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να απευθύνω στους Καθηγητές μου κύριο Ηλία Χατζηθεοδωρίδη και κυρία Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν εξ’ αρχής, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα ,την επιστημονική τους καθοδήγηση, τις υποδείξεις τους, τη συμπαράστασή τους, και το αμείωτο ενδιαφέρον τους από την αρχή μέχρι το τέλος της εργασίας, όπως και την οικονομική υποστήριξη που μου προσέφεραν μέσω του Ευρωπαϊκού προγράμματος Horizon Scale: Production of scandium and compounds from European metallurgical by-products , το οποίο συντονίζει η Ομότιμη Καθηγήτρια κα. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου. Επίσης ευχαριστώ, την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών κα. Κωνσταντίνα Κόλλια, η οποία ήταν μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής ,για τις υποδείξεις της και την εξέταση της μεταπτυχιακής εργασίας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην Δρ. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ ,η οποία ήταν μέλος της ομάδας ανάθεσης και επίβλεψης της εργασίας, για την εξαιρετική συνεργασία και την εκτεταμένη εκπαίδευση που μου παρείχε στο πλαίσιο του Μεταπτυχιακού Προγράμματος. Επιπλέον ευχαριστώ την Δρ. Βέρα Λυμπεροπούλου, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για την βοήθεια της και τις χρήσιμες συμβουλές της στον πειραματικό σχεδιασμό, καθώς και το προσωπικό των Σχολών Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών για την συνεργασία τους.

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν οι εξής δημοσιεύσεις στα διεθνή συνέδρια BR2020 και ERES2020:

1. George Panagiotatos, Lamprini-Areti Tsakanika, Theopisti Lymperopoulou, Elias Chatzitheodoridis, Maria Ochsenkuehn- Petropoulou “Investigation of phosphoric acid for scandium extraction from bauxite residue”, 3 rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference (BR2020),29 September – 1 October, 2020, Virtual Conference (Προσωπική Παρουσίαση)
2. Lamprini-Areti Tsakanika, Theopisti Lymperopoulou, George Panagiotatos, Elias Chatzitheodoridis, Maria Ochsenkuehn- Petropoulou “Comparison study of Sc extraction from bauxite residue using phosphoric and sulphuric acid” 3 rd Conference on European Rare Earth Resources (ERES 2020), 6-9 October 2020, Virtual Conference

Τέλος, θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και σε όλους τους φίλους μου, οι οποίοι με υπομονή και κουράγιο πρόσφεραν την απαραίτητη ηθική συμπαράσταση για την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παραγωγή του μεταλλικού αλουμινίου διεθνώς, προϋποθέτει την επεξεργασία βωξίτη σύμφωνα με την διαδικασία Bayer, η οποία οδηγεί στην παραγωγή του λεπτόκκοκου, υψηλής αλκαλικότητας παραπροϊόντος, την ερυθρά ιλύ. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή της ανέρχεται στους 120 εκατομμύρια τόνους, προξενώντας δυσκολία στην αποθήκευση και διαχείριση του αποβλήτου αυτού, υψηλό οικονομικό κόστος στις βιομηχανίες καθώς και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα τελευταία χρόνια έχει αξιοποιηθεί με ποικίλους τρόπους σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως τα οικοδομικά υλικά, η κατάλυση, τα προσροφητικά υλικά όμως το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάκτηση μετάλλων, ιδιαίτερα οικονομικού ενδιαφέροντος. Η ερυθρά ιλύς είναι πλούσια σε σπάνιες γαίες σε σχέση με άλλες πηγές, μία κατηγορία μετάλλων η οποία έχει χαρακτηριστεί ως κρίσιμη πρώτη ύλη από την Ευρωπαϊκή ένωση λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας τους και της υψηλής οικονομικής τους σημασίας. Η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος εξαρτάται από την ποιότητα του βωξίτη και από τις συνθήκες όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία Bayer. Κατά κανόνα αποτελείται από οξείδια και ορυκτά Fe,Si,Al,Ti,Ca,Na ενώ εντοπίζονται ίχνη V,Zr,Ta,Nb και σπανίων γαιών (Sc,Y,λανθανίδες). Στην Ελλάδα η βιομηχανία 'ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε' παράγει ετησίως 750.000 τόνους ερυθράς ιλύος, η οποία χαρακτηρίζεται ως χημικά σταθερή με υψηλή περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες και ειδικότερα σε σκάνδιο. Έχει βρεθεί ότι περιέχονται περίπου 112,9 +/- 13 g Sc/τόνο ξηράς ερυθράς ιλύος (0.02% Sc₂O₃), ποσότητα αντίστοιχη με αυτή των κύριων πηγών του μετάλλου και σχεδόν σταθερή τα τελευταία 25 χρόνια. Η παρούσα μελέτη έχει ως σκοπό την μελέτη της έκπλυσης του Sc από ερυθρά ιλύ με εκχυλιστικό μέσο το φωσφορικό οξύ. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η μεμονωμένη επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην ανάκτηση του μετάλλου (μοριακότητα, αναλογία στερεού/υγρού), αλλά και η συνεργιστική δράση παραμέτρων βάσει στατιστικού μοντέλου (θερμοκρασία, χρόνος, μοριακότητα, αναλογία στερεού/υγρού) για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης του μετάλλου. Η ποσοτική μέτρηση του σκανδίου από το υπερκείμενο υγρό έκπλυσης πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ICP-OES. Τέλος, έλαβε χώρα χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά την διαδικασία της έκπλυσης με τις τεχνικές XRF και XRD. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι ως βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης σκανδίου προτείνονται οι ακόλουθες: C_{οξ}=5M, S/L=10%, T=25 °C, t=1h, με την ανάκτηση σκανδίου να ανέρχεται σε ~ 50%.

Λέξεις-Κλειδιά: Ερυθρά ιλύς, έκπλυση, φωσφορικό οξύ, σκάνδιο

ABSTRACT

Worldwide the production of metallic aluminum, indicates the processing of bauxite according to Bayer process, which leads to the production of a fine-grained , and of a highly alkaline by-product , the red mud. Its global annual production is estimated in 120 million tones, causing deposition and management problems, a high cost for the aluminum industry and serious environmental impact. In the recent years, red mud has been used, in various ways, in technological applications such as construction materials, adsorptive materials, catalysts, while the most interesting utilisation is the recovery of various metals. Red mud contains significant amounts of rare earth elements compared to other resources, a group of metals which is classified as critical raw materials from the European Union because of their limited availability and their high financial importance. The chemical composition of red mud depends on the quality of the bauxite and the conditions of the Bayer process. Generally, it is consisted of oxides and minerals of Fe,Si,Al,Ti,Ca,Na, traces of elements such as V,Zr,Ta,Nb and rare earth elements (Sc,Y,lanthanides). In Greece “MYTILINEOS A.E.” produces annually about 750.000 tons of BR (Bauxite Residue), which is characterized as chemically stable and highly concentrated in REES, especially in scandium. It was found to contain 112,9 +/- 13 g Sc /t of dry BR (0.02% Sc_2O_3), quantity close to Sc main resources which remains approximately constant for over 25 years.. The present study investigates the leachability of Sc from bauxite residue using phosphoric acid as a leaching agent. For this purpose, the effect of the single parameters (molarity, solid-to-liquid ratio) in scandium recovery was studied, as well as the synergistic effect of parameters based on a statistical evaluation (temperature ,time, molarity, solid-to-liquid ratio) in order to find the optimum conditions for the scandium recovery. Quantitative analysis of the leachate for scandium was conducted via the ICP-AES method .In conclusion chemical and mineral analysis of the red mud before and after the leaching process was conducted as well, using the XRF and XRD methods respectively. According to the results, it was found that the optimum conditions for scandium recovery are the following $C_{acid}=5M$, $S/L=10\%$, $T=25\text{ }^\circ C$, $t=1h$, in which the scandium recovery was approximately ~ 50%.

Keywords : red mud, leaching, phosphoric acid, scandium

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	6
Abstract	7
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	14-18
Κεφάλαιο 2 Βωξίτης και παράγωγη αλουμινας	19-20
2.1 Γεωλογία και Γεωχημεία Βωξιτών	20-22
2.2 Ταξινόμηση βωξιτών	22-24
2.3 Ορυκτολογία και χημική σύσταση βωξίτη	25-27
2.4 Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη	28-29
2.5 Βωξιτικά κοιτάσματα στην Ελλάδα	29-31
2.6 Διαδικασία Bayer	31-39
2.7 Διαδικασία Hall-Hérault	39-41
2.8 Βιομηχανικό απόβλητο επεξεργασίας βωξίτη	41-42
Κεφάλαιο 3 Η ερυθρά ιλύς	43-44
3.1 Σύσταση ερυθράς ιλύος	44-47
3.2 Αποθήκευση, διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ερυθράς ιλύος	47-51
3.3 Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος	51-58
Κεφάλαιο 4 : Σπάνιες γαίες	59-60
4.1 Αποθέματα σπάνιων γαιών	60-62
4.2 Εφαρμογές σπανίων γαιών	62-63
4.3 Το σκάνδιο: μία πολύτιμη σπάνια γαία	63-67
Κεφάλαιο 5 :Ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ	68
5.1 Έκπλυση με χρήση οξέων (Leaching)	68-70
5.2 Άλλες τεχνικές ανάκτησης σκανδίου	70-71
5.3 Μέθοδος ιοντοεναλλαγής	71-74
5.4 Εκχύλιση υγρού-υγρού	74-76
5.5 Χρωματογραφικός διαχωρισμός σπανίων γαιών ως μεμονωμένα στοιχεία σε υψηλή καθαρότητα	76-78

Κεφάλαιο 6: Αναλυτικές μέθοδοι	79
6.1 Φασματομετρία ατομικής εκπομπής με χρήση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy , ICP-OES)	79-81
6.2. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X	82
6.2.1 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)	82-85
6.2.2 Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction)	85-86
6.3 Φασματομετρία Raman (Raman Spectrometry, RS)	86-88
Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφική ανασκόπηση	89-93

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 8 : Σχεδιασμός πειραμάτων	94-95
Κεφάλαιο 9: Όργανα και συσκευές	96
9.1 Ποσοτική ανάλυση σκανδίου (Sc) με την αναλυτική τεχνική ICP-AES	96-97
9.2 Προσδιορισμός χημικής σύστασης ερυθράς ιλύος με την τεχνική XRF	98
9.3 Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος με την τεχνική XRD	99
9.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης ερυθράς ιλύος με φασματοσκοπία Raman	100-101
9.5 Συσκευές	101
9.6 Αντιδραστήρια	101-102
Κεφάλαιο 10: Αναλυτική διαδικασία	103
10.1 Σύντηξη ερυθράς ιλύος	104
10.2. Πειράματα έκπλυσης ερυθράς ιλύος	104-106
10.2.1 Πειράματα επίδρασης της μοριακότητας του φωσφορικού οξέος	107
10.2.2 Πειράματα επίδρασης της αναλογίας στερεού-υγρού	
10.2.3 Πειράματα έκπλυσης ερυθράς ιλύος για την ανάκτηση σκανδίου (μελέτη συνεργιστικής δράσης τεσσάρων παραμέτρων)	108

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 11: Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος	109
11.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία της έκπλυσης	109-115

11.2 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος μετά την διεργασία της έκπλυσης	116-121
Κεφάλαιο 12: <i>Μελέτη μεμονωμένης επίδρασης παραγόντων κατά τη διεργασία έκπλυσης</i>	122
12.1 Μελέτη επίδρασης της μοριακότητας στην ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ	122-125
12.2 Μελέτη επίδρασης της αναλογίας υγρού/στερεού (L/S) στην ανάκτηση σκανδίου	125-127
12.3 Επίδραση τελικού pH διαλύματος έκπλυσης στην ανάκτηση σκανδίου	127-128
12.4 Επίδραση θερμοκρασίας στην ανάκτηση σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης	129-130
12.5 Διαλυτοποίηση κύριων στοιχείων (Fe, Si, Ti, Al) στο διάλυμα έκπλυσης	130-135
12.6 Σύγκριση έκπλυσης με άλλα ανόργανα οξέα	135-137
Κεφάλαιο 13: <i>Μελέτη συνεργιστικής δράσης παραγόντων κατά τη διεργασία έκπλυσης: Μεθοδολογία Taguchi & στατιστική αξιολόγηση</i>	138
13.1: Πειραματικός σχεδιασμός κατά Taguchi	138-140
13.2: Στατιστική αξιολόγηση πειραματικών δεδομένων: Επίδραση παραμέτρων στην ποσοστιαία ανάκτηση και τη συγκέντρωση Sc & Fe	140-142
13.3: Στατιστική αξιολόγηση πειραματικών δεδομένων: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης και συγκέντρωσης Sc & Fe	143-150
Κεφάλαιο 14: <i>Εκτίμηση κόστους σταδίου έκπλυσης με φωσφορικό οξύ</i>	151-152
Κεφάλαιο 15: <i>Συμπεράσματα</i>	153-155
Κεφάλαιο 16: <i>Βιβλιογραφία</i>	156-168

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1 : α) Περιεκτικότητες των κύριων ορυκτών του βωξίτη , ανάλογα με την τεχνολογική του εφαρμογή β) Τυπικές ορυκτές φάσεις βωξίτη

Πίνακας 2.2 : Οι ποσότητες βωξίτη και παραγόμενης αλούμινας ανά χώρα,σε Mt για το έτος 2017-2018

Πίνακας 3.1: Τυπική χημική σύσταση ερυθράς ιλύος σε κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία

Πίνακας 3.2 : Σύσταση δειγμάτων ερυθράς ιλύος από διάφορες χώρες

Πίνακας 3.3 : Σύσταση ελληνικής ερυθράς ιλύος σε σκάνδιο και σπάνιες γαίες σε g/t (1993-2016)

Πίνακας 3.4 : Ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος

Πίνακας 4.1: Δεδομένα σχετικά με τα διεθνή αποθέματα και την παραγωγή σπανίων γαιών το έτος 2017

Πίνακας 7.1: Ανάκτηση σκανδίου από έκπλυση ερυθράς ιλύος με διάφορα οξέα

Πίνακας 9.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά ICP-AES Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer

Πίνακας 9.2: Παράμετροι λειτουργίας Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer

Πίνακας 9.3: Παράμετροι λειτουργίας D8 ADVANCED TWIN-TWIN της εταιρείας BRUKER

Πίνακας 9.4: Παράμετροι λειτουργίας Model Epsilon 1 της εταιρείας Malvern Panalytical

Πίνακας 9.5: Συνθήκες πειραμάτων έκπλυσης για τη μελέτη συνεργιστικής δράσης των παραγόντων

Πίνακας 11.1: Περιεκτικότητα σκανδίου και κυρίων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ πριν τη διεργασία της έκπλυσης με την τεχνική ICP-OES.

Πίνακας 11.2.: Περιεκτικότητα κύριων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία της έκπλυσης με την ημιποσοτική μέθοδο XRF.

Πίνακας 11.3 : Ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος πριν τη διαδικασία της έκπλυσης, σύμφωνα με την τεχνική XRD (***) υψηλή συγκέντρωση , ** μέση συγκέντρωση, * χαμηλή συγκέντρωση)

Πίνακας 11.4: Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος με μέθοδο XRF, ύστερα από leaching σε συνθήκες, S/L 10%, T= 25 °C ,t = 60 min, για τις διάφορες συγκεντρώσεις H₃PO₄.

Πίνακας 11.5 : Ορυκτολογική σύσταση ιζήματος τη διαδικασία της έκπλυσης, σύμφωνα με την τεχνική XRD (***) υψηλή συγκέντρωση , ** μέση συγκέντρωση, * χαμηλή συγκέντρωση, - μη ανιχνεύσιμο)

Πίνακας 12.1: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση, συγκέντρωση σκανδίου και τελικό pH διαλύματος έκπλυσης για διάφορες τιμές μοριακότητας οξέος, (T= 25⁰C , t = 60 min)

Πίνακας 12.2: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση, συγκέντρωση σκανδίου και τελικό pH διαλύματος έκπλυσης για διάφορες τιμές διάφορες τιμές αναλογίας στερεού-υγρού, (T= 25⁰C , t = 60 min)

Πίνακας 12.3: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc και κύριων στοιχείων για θερμοκρασίες 25 °C και 65 °C

Πίνακας 12.4: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση κύριων στοιχείων συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος (M) και της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) για σταθερή θερμοκρασία και χρόνο ανάδευσης

Πίνακας 12.5: Σύγκριση ανακτήσεων Sc από ερυθρά ιλύ με χρήση φωσφορικού και θειικού οξέος, υπό κοινές συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων

Πίνακας 12.6: Σύγκριση ανακτήσεων Sc και κύριων στοιχείων για συνθήκες μέγιστης ανάκτησης Sc σε κάθε περίπτωση

Πίνακας 13.1 : Συνθήκες πειραμάτων έκπλυσης για τη μελέτη συνεργιστικής δράσης των παραγόντων(M,L/S,T,t)

Πίνακας 13.2: Συνθήκες και αποτελέσματα πειραμάτων σύμφωνα με σχεδιασμό κατά Taguchi

Πίνακας 13.3: Αποτελέσματα κατανομής επίδρασης παραγόντων στην % ανάκτηση Sc,Fe με ANOVA

Πίνακας 13.4: Αποτελέσματα κατανομής επίδρασης παραγόντων στη συγκέντρωση Sc,Fe με ANOVA

Πίνακας 13.5: Σύγκριση τιμών που προβλέφθηκαν από Taguchi με αυτές των πειραμάτων

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 3.5: Εγκαταστάσεις της ελληνικής βιομηχανίας αλουμινίου ‘ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.’

Εικόνα 3.6: α) Λειοτριβημένη ξηρή ερυθρά ιλύς (αριστερά) και β) σιδηροαλουμίνα (δεξιά)

Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής της πυρομεταλλουργικής ανάκτησης

Εικόνα 3.8: Διάγραμμα ροής του μαγνητικού διαχωρισμού

Εικόνα 3.9 : Υπερκρίσιμη οξείδωση ύδατος με χρήση ερυθράς ιλύος

Εικόνα 4.1: Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα που συνιστούν την ομάδα των σπανίων γαιών

Εικόνα 4.2: Πρασινοδύμιο, δημήτριο, λανθάνιο, νεοδύμιο, σαμάριο, γαλοδίνιο

Εικόνα 4.3: Πορεία της παγκόσμιας αγοράς σπάνιων γαιών από το 1950-2017

Εικόνα 4.4: Το στοιχείο σκάνδιο και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του

Εικόνα 4.5: α) Οξείδιο του σκανδίου και β) μέταλλο σκανδίου

Εικόνα 4.6: Οι κύριες χώρες παραγωγού σκανδίου διεθνώς

Εικόνα 4.7: Κράμα Al-Sc

Εικόνα 4.8: Κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου στις εγκαταστάσεις της NASA

Εικόνα 5.1: Απεικόνιση της δομής των υλικών χιτοζάνης-πυριτίας τροποποιημένα με DTPA και EGTA

Εικόνα 6.1: Διάταξη Torch (πυρσος) όπου παράγεται το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα στην ICP-AES

Εικόνα 6.2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ICP-AES

Εικόνα 6.3: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα

Εικόνα 6.4: Κύρια χαρακτηριστικά διάταξης φασματοφωτόμετρου ακτίνων X

Εικόνα 6.5: Νόμος του Bragg

Εικόνα 7.1: Διάγραμμα ροής της ανάκτησης σκανδίου από ερυθρά ιλύ σε πιλοτική κλίμακα

Εικόνες 9.1: (α) Φασματοφωτόμετρο Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer (επάνω αριστερά) , (β) Φιάλες αδρανών αερίων (επάνω δεξιά) , (γ) Εκνεφωτής δείγματος (κάτω αριστερά) , (δ) Σύστημα H/Y συνδεδεμένο με τη διάταξη του φασματοφωτόμετρου (κάτω δεξιά)

Εικόνα 9.2: Φασματοόμετρο φασματοσκοπίας φθορισμού XRF, Model Epsilon 1 της Malvern Panalytical

Εικόνα 9.3: Φασματοφωτόμετρο περίθλαση ακτίνων X, D8 ADVANCED TWIN-TWIN της BRUKER

Εικόνα 10.1: Διάταξη σφαιρικής φιάλης-μαγνητικής πλάκας για τα πειράματα έκπλυσης

Εικόνα 10.2: Συσκευή διήθησης διαλύματος ερυθράς ιλύος-φωσφορικού οξέος

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 8.1: Διάγραμμα ροής πειραμάτων

Διάγραμμα 11.1: Ακτινοδιάγραμμα ερυθράς ιλύος πριν την έκπλυση, με τη μέθοδο, XRD

Διάγραμμα 11.2-11.3: Φάσμα ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία έκπλυσης, με τη μέθοδο Raman

Διάγραμμα 11.4: Γράφημα συγκεντρώσεων των κυρίων στοιχείων στα ιζήματα ερυθράς ιλύος συναρτήσει της μοριακότητας του H_3PO_4

Διάγραμμα 11.5: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά την έκπλυση με 1M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$)

Διάγραμμα 11.6: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά την έκπλυση με 3M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$)

Διάγραμμα 11.7: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά την έκπλυση με 5M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$)

Διάγραμμα 11.8: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά την έκπλυση με 7M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$)

Διάγραμμα 11.9: Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα ιζημάτων μετά την έκπλυση με 1,3,5,7 M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$)

Διάγραμμα 12.1: Ποσοστιαία % ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της μοριακότητας του H_3PO_4 για τις διάφορες τιμές S/L ($T=25^{\circ}C$, $t=60\text{ min}$)

Διάγραμμα 12.2 : Συγκέντρωση Sc (mg/L) στο διάλυμα έκπλυσης συναρτήσει της μοριακότητας του H_3PO_4 για τις διάφορες τιμές αναλογίας S/L

Διάγραμμα 12.3 : Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της αναλογίας S/L για τις διάφορες συγκεντρώσεις H_3PO_4

Διάγραμμα 12.4: Συγκέντρωση Sc (mg/L) στο διάλυμα έκπλυσης, συναρτήσει της αναλογίας S/L για τις διάφορες συγκεντρώσεις H_3PO_4

Διάγραμμα 12.5 : Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc συναρτήσει του τελικού pH

Διάγραμμα 12.6: Ποσοστιαία % ανάκτηση Sc και των κυρίων στοιχείων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Διάγραμμα 12.7: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Ti από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L

Διάγραμμα 12.8: Ποσοστιαία % ανάκτηση Al από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L

Διάγραμμα 12.9: Ποσοστιαία % ανάκτηση |Fe από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L

Διάγραμμα 12.10: % ανάκτηση Si από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L

Διάγραμμα 13.1: Επίδραση μεταβλητών στην ανάκτηση Sc σύμφωνα με το λόγο S/N(M,S/L,temp ,ti)

Διάγραμμα 13.2: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στην ανάκτηση Sc (M , S/L, temp ,ti)

Διάγραμμα 13.3: Επίδραση μεταβλητών στη συγκέντρωση Sc σύμφωνα με το λόγο S/N(M,S/L,temp,ti)

Διάγραμμα 13.4: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στη συγκέντρωση Sc (M , S/L, temp ,ti)

Διάγραμμα 13.5: Επίδραση μεταβλητών στην ανάκτηση Fe σύμφωνα με το λόγο S/N (M , S/L, temp ,ti)

Διάγραμμα 13.6: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στην ανάκτηση Fe (M , S/L, temp ,ti)

Διάγραμμα 13.7: Επίδραση μεταβλητών στη συγκέντρωση Fe σύμφωνα με το λόγο S/N (M,S/L,temp,ti)

Διάγραμμα 13.8: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών συγκέντρωσης Fe (M , S/L, temp ,ti)

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Το μέταλλευμα βωξίτης αποτελεί προϊόν χημικής αποσάθρωσης πετρωμάτων πλούσιων σε αλουμίνα ως μίγμα των τριών κοινών ορυκτών μορφών της (γκιψίτης, βοεμίτης διάσπορο), παρουσία αρκετών προσμίξεων από άλλες ορυκτές φάσεις. Τα κύρια συστατικά του είναι τα οξείδια αλουμινίου, σιδήρου, πυριτίου, τιτανίου καθώς και η απώλεια πύρωσης (οργανική ύλη), προσεγγίζοντας το 99% της συνολικής σύστασης του. Το υπόλοιπο 1% αποτελείται συνηθέστερα από $MgO, MnO, CaO, K_2O, Na_2O$ και P_2O_5 , καθώς και ίχνη διάφορων στοιχείων συμπεριλαμβανομένων των σπανίων γαιών όπως το σκάνδιο, το ύτριο και το δημήτριο. Ο χαρακτηρισμός ενός μεταλλεύματος σε βωξίτη, βασίζεται στην εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση του σε οξείδια του αλουμινίου, η οποία έχει υπολογιστεί θεωρητικά ότι πρέπει να ανέρχεται στο 65,4%. Τελικώς, ανάλογα με τη χημική σύστασή του καθορίζεται και ο εκάστοτε τομέας τεχνολογικής εφαρμογής του (λειαντικά υλικά, πυρίμαχα υλικά, χημική βιομηχανία, παραγωγή τσιμέντου)^(1-3,12-15).

Σήμερα ο βωξίτης συνιστά την επικρατέστερη πρώτη ύλη για την παγκόσμια παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου και αλουμίνας, η οποία ανέρχεται διεθνώς στους 100 εκατομμύρια τόνους. Σύμφωνα με τα δεδομένα από την Υπηρεσία Γεωλογικής έρευνας των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (USGS) (2018-9), τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη εκτιμώνται σε 55 έως 75 δισεκατομμύρια τόνους και διανέμονται στην Αφρική (32%), την Ωκεανία (23%), τη Νότια Αμερική συν την Καραϊβική (21%), την Ασία (18%) και άλλες χώρες (6%)⁽¹⁶⁾.

Η μετάβαση από τον βωξίτη στο μεταλλικό αλουμίνιο πραγματοποιείται μέσω δύο διαδικασιών, της διαδικασίας Bayer ακολουθούμενη από την ηλεκτρομεταλλουργική διαδικασία Hall-Heroult. Το 1887 ο Karl Bayer ανακάλυψε ότι ο γκιψίτης καθιζάνει σε μια πιο χρήσιμη κρυσταλλική μορφή (α-αλουμίνα) σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα συγκριτικά με τα προϊόντα εξουδετέρωσης των όξινων διαλυμάτων. Έκτοτε, η τυποποιημένη μέθοδος παραγωγής α-αλουμίνας περιλαμβάνει την εκχύλιση του βωξίτη σε θερμά καυστικά διαλύματα, τον διαχωρισμό από την αδιάλυτη ερυθρά ιλύ που περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου και του διοξειδίου του πυριτίου, τη διήθηση και τη θερμική διάσπαση του καταβυθισμένου γκιψίτη.

Για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου ακολουθεί η διαδικασία Hall-Héroult, στην οποία το τετηγμένο αλουμίνιο παράγεται με ηλεκτρολυτική αναγωγή αλουμίνας που διαλύεται σε ηλεκτρολύτη τετηγμένου άλατος που αποτελείται κυρίως από κρυόλιθο.

Στη διεργασία Bayer για την εκχύλιση αλουμίνας από βωξίτη, το αδιάλυτο προϊόν που παράγεται μετά την εκχύλιση του βωξίτη με υδροξείδιο του νατρίου σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση είναι γνωστή ως ερυθρά ιλύς (red mud) ή υπόλειμμα βωξίτη (bauxite residue, BR). Το κύρια συστατικά της είναι οξείδια του σιδήρου που ανέρχονται στο 60% της μάζας της, καθώς και οξείδια του αλουμινίου, του πυριτίου και του τιτανίου. Επιπλέον, εντοπίζονται και δευτερεύοντα στοιχεία στη σύσταση της όπως διάφορα μέταλλα (V, Cr, Sc, Y, Ga, La, Zr, κ.α.) και οργανικές ενώσεις, ενώ παρουσιάζει και εξαιρετικά υψηλές τιμές pH (10-13).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, εκτιμάται ότι ετησίως παράγονται 70 εκατομμύρια τόνοι ερυθράς ιλύος εκ των οποίων οι 0,7 εκατομμύρια τόνοι στην Ελλάδα. Η ποσότητα που παράγεται ανά τόνο επεξεργασμένης αλουμίνας ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τον τύπο του μεταλλεύματος βωξίτη που χρησιμοποιείται από 0,3 τόνους έως 2,5 τόνους για βωξίτες υψηλής και πολύ χαμηλής ποιότητας αντίστοιχα. Φυσικό επακόλουθο αυτού, αποτελεί το ζήτημα της διαχείρισης, της αποθήκευσης, αλλά και της αξιοποίησης των τεράστιων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος.

Ο συνηθέστερος τρόπος αποθήκευσης της ερυθράς ιλύος είναι η απόθεση ως ξηρό υλικό ή ως «πολτός» (μερικώς ξηραμένο) με συγκέντρωση στερεών 30-60% και υψηλή ιοντική ισχύ σε εγκαταλελειμμένες χερσαίες εκτάσεις. Παρά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου, εμφανίζονται σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις οι οποίες σχετίζονται με τη διείδυση αλκαλίων, ιχνοποσοτήτων βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών στοιχείων σε υπόγεια ύδατα, με αιωρούμενα σωματίδια σκόνης, αλλά και την κατάληψη μεγάλων χερσαίων εκτάσεων ως χώροι αποθήκευσης. Για τους λόγους αυτούς έχουν μελετηθεί πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών για την αξιοποίηση του υλικού, συμπεριλαμβανομένων των οικοδομικών υλικών, τις περιβαλλοντικές εφαρμογές, την κατάλυση αλλά και την ανάκτηση σπάνιων μετάλλων όπως το σκάνδιο.

Το σκάνδιο συμπεριλαμβάνεται στον κατάλογο κρίσιμων πρώτων υλών, τον οποίο συνέταξε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 2014, δηλαδή πρώτων υλών που έχουν μεγάλη οικονομική

σημασία σε συνδυασμό με υψηλό κίνδυνο που συνδέεται με την διαθεσιμότητα τους. Η παγκόσμια παραγωγή ετησίως εκτιμάται στους 10-12 τόνους ,ενώ οι τρέχουσες τιμές του σκανδίου για το κυμαίνονται στα 3.502 \$/ Kg Sc, 49,73 \$/ Kg Sc₂O₃ (καθαρότητας 99.9%). Κύριες εφαρμογές του αποτελούν οι κυψελίδες στερεού καυσίμου σκανδίου –ζιρκονίας , η παραγωγή χωνευτηρίων και κεραμικών εξαρτημάτων για αεροναυπηγικές εφαρμογές και ως συστατικό στοιχείο κράματος με αλουμίνιο (80,87-94).

Η ανάκτηση του σκανδίου από ερυθρά ιλύ αποτελεί ένα ιδιαίτερα μελετημένο ζήτημα από διάφορες ερευνητικές ομάδες διεθνώς, τόσο μέσω υδρομεταλλουργικών όσο και με συνδυασμό τους με πυρομεταλλουργικές διεργασίες. Απώτερος στόχος της υδρομεταλλουργικής διεργασίας είναι η έκπλυση των μετάλλων επιλεκτικά, από την ερυθρά ιλύ, φαινόμενο που μπορεί να λάβει χώρα αποτελεσματικά με τη χρήση αραιωμένων ανόργανων οξέων. Σημαντική παράμετρος η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά την ανάκτηση του σκανδίου με έκπλυση είναι και η πιθανή ανάκτηση σιδήρου, ο οποίος παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το σκάνδιο, παρεμποδίζοντας την παραλαβή καθαρού μεταλλικού σκανδίου ή οξειδίου του (96-99).

Χαρακτηριστική και καινοτόμα μελέτη για την επιτυχημένη ανάκτηση σκανδίου από ερυθρά ιλύ , αποτέλεσε προγενέστερη έρευνα του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, με τη χρήση νιτρικού οξέος ως εκχυλιστικό μέσο και υπόλειμμα βωξίτη από την βιομηχανία ‘ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.’. Αξίζει να αναφερθεί ότι μέσω δύο σταδίων κατέστη εφικτή η ανάκτηση σκανδίου σε ποσοστό 75%, ενώ την εργαστηριακή έρευνα ακολούθησε και πιλοτική εφαρμογή με αντίστοιχα υψηλά αποτελέσματα. Μολονότι, τα αποτελέσματα ήταν σε θέση να μεταφερθούν σε βιομηχανική κλίμακα , οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος του νιτρικού οξέος οδήγησαν στην ανάγκη για μελέτη και άλλων οξέων. Στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος Horizon 2020 της Ευρωπαϊκής κοινότητας για το έργο ‘SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by Products.’, μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου και το θειικό οξύ ως παράγοντας έκπλυσης για την ανάκτηση σκανδίου από ερυθρά ιλύ, η οποία ανέρχεται κοντά στο 50% (52-53,101,105,153).

Με αφετηρία τις έρευνες επί δεκαετίες που έχουν πραγματοποιηθεί από την εργαστηριακή ομάδα, στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η συστηματική και εκτεταμένη μελέτη της ανάκτησης του σκανδίου με φωσφορικό οξύ. Το γεγονός ότι δεν υπάρχει εκτεταμένη βιβλιογραφία για τη χρήση φωσφορικού οξέος ως παράγοντας έκπλυσης για την ανάκτηση σκανδίου με υδρομεταλλουργική έκπλυση, ενώ παράλληλα υπάρχει πληθώρα αναφορών για τη χρήση διάφορων φωσφορικών ενώσεων κατά την μέθοδο εκχύλισης διαλυμάτων έκπλυσης ερυθράς ιλύος με διαλύτες (48,51,96,99,109-111,117-120), αποτέλεσαν οι κύριοι ερευνητικοί λόγοι εκπόνησης της έρευνας

Στη παρούσα εργασία η έρευνα εστιάζεται στην εύρεση των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν θετικά την αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ με τη χρήση του φωσφορικού οξέος. Οι παράγοντες μελετώνται τόσο μεμονωμένα αλλά διερευνάται και η συνεργιστική τους δράση ώστε να ευρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση σκανδίου. Η ποσοτική ανάλυση του σκανδίου πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με χρήση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-OES).

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν αποκλειστικά ήταν η μοριακότητα τους οξέος και η αναλογία στερεού/υγρού, ενώ για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης σκανδίου λήφθηκαν υπόψη η θερμοκρασία αλλά και ο χρόνος της έκπλυσης. Για τη μελέτη της συνεργιστικής δράσης των παραγόντων και την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε πειραματικός σχεδιασμός κατά τη μεθοδολογία Taguchi με τη χρήση του λογισμικού Minitab 16 και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων με τη χρήση της στατιστικής μεθόδου ANOVA.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση της ερυθράς ιλύος πριν και μετά το πέρας της διεργασίας της έκπλυσης, ώστε να εκτιμηθούν οι ορυκτές φάσεις οι οποίες διαλύθηκαν κατά την διαδικασία. Οι τεχνικές οι οποίες αξιοποιήθηκαν ήταν η Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X, (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF), η περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction) καθώς και η φασματομετρία Raman (Raman Spectrometry, RS). Η ερυθρά ιλύς

που χρησιμοποιήθηκε ήταν αποκλειστικά από την βιομηχανία πρώην ‘Αλουμίνιον της Ελλάδος’ και νυν ‘ΜΥΘΗΛΙΝΑΙΟΣ Α.Ε’ .

Κεφάλαιο 2: Βωξίτης και παραγωγή αλουμίνας

Η ανακάλυψη του βωξίτη, στη νότια Γαλλία (Προβηγκία) κοντά στο χωριό "Les Baux de Provence" πραγματοποιήθηκε το 1822, από το χημικό Berthier, ο οποίος διαπίστωσε την ύπαρξη ενός μεταλλεύματος πλούσιο σε αλουμίνα και φτωχό σε σίδηρο. Ο όρος βωξίτης αναφέρεται, σε προϊόντα χημικής αποσάθρωσης πετρωμάτων πλούσια σε αλουμίνα σε ένα μίγμα των τριών κοινών ορυκτών μορφών της (γκιψσίτης, βοεμίτης διάσπορος) σε συνδυασμό με πολλές προσμίξεις (οξειδία πυριτίου, σιδήρου, τιτανίου). Σήμερα, ο βωξίτης συνιστά την επικρατέστερη πρώτη ύλη για την παγκόσμια παραγωγή μεταλλικού αργιλίου και αλουμίνας, η οποία ανέρχεται διεθνώς στους 100 εκατομμύρια τόνους ⁽¹⁻³⁾.

Η αξιοποίηση του βωξίτη προς μεταλλικό αλουμίνιο πραγματοποιείται μέσω δύο διαδικασιών, της διαδικασίας Bayer ακολουθούμενη από την ηλεκτρομεταλλουργική διαδικασία Hall-Heroult. Κατά τη διεργασία Bayer, πραγματοποιείται ανάκτηση της αλουμίνας σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Εν συνεχεία, η παραγόμενη καθαρή αλουμίνα ανάγεται ηλεκτρολυτικά σε μεταλλικό αλουμίνιο. Στη βιομηχανία αλουμινίου αλλά και στη διεθνή ερευνητική κοινότητα εκτός από τη παραγωγή του αλουμινίου, το ενδιαφέρον στρέφεται και στα παραπροϊόντα, που προκύπτουν από την επεξεργασία του βωξίτη ⁽⁴⁾.

Η ερυθρά ιλύς είναι το κύριο παραπροϊόν, που παράγεται κατά τη διαδικασία Bayer, καθώς η παραγωγή ενός τόνου μεταλλικού αλουμινίου οδηγεί σε δύο τόνους ερυθράς ιλύος. Το όνομά της οφείλεται στο έντονο κόκκινο χρώμα της λόγω της υψηλής της περιεκτικότητας κυρίως σε οξειδία του σιδήρου σε ποσοστό έως 60%. Η σύστασή της εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση του αρχικού βωξίτη και τις συνθήκες της μεθόδου Bayer. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα παραπροϊόντα, που προκύπτουν από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες παγκοσμίως να παρουσιάζουν διαφορές και να μην είναι δυνατή η ανάπτυξη μίας και μόνο διαδικασίας αξιοποίησής της. Εκτός των κυρίων στοιχείων το βωξιτικό απόβλητο είναι πλούσιο σε πληθώρα ιχνοστοιχείων, πολλά εξ αυτών υψηλής τεχνοοικονομικής σημασίας, όπως οι σπάνιες γαίες. Ωστόσο λόγω της μεθόδου Bayer, η υψηλή αλκαλικότητα του το καθιστά περιβαλλοντικά επικίνδυνο ιδιαίτερα όταν αυτό παραμένει και συσσωρεύεται για μεγάλα χρονικά διαστήματα στους υπαίθριους χώρους απόθεσης. Απόρροια αυτών αποτελεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, η

αύξηση του ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας για την αξιοποίηση και διαχείριση των τεράστιων ποσοτήτων του υλικού αυτού, που συσσωρεύονται κάθε χρόνο με στόχο την εύρεση βιώσιμων εφαρμογών και χρήσεών του, καταλήγοντας στο μέλλον σε μηδενικό απόβλητο⁽⁵⁾.



Εικόνα 2.1 : Δείγμα βωξίτη από το κοιτάσμα Παρνασσού-Γκιώνας⁽⁶⁾.

2.1 Γεωλογία και Γεωχημεία Βωξιτών

Σημαντικός αριθμός κοιτασμάτων, συμπεριλαμβανομένων και των βωξιτικών, δημιουργούνται από τον εμπλουτισμού συστατικών οικονομικής σημασίας και εκλεκτικής απομάκρυνσης ευδιάλυτων μη αξιοποιήσιμων συστατικών μέσω των διαδικασιών χημικής αποσάθρωσης, οι οποίες είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την εδαφογένεση (pedogenesis) ⁽⁷⁾.

Ο σχηματισμός των εδαφών αποτελεί ένα σύμπλεγμα πολύπλοκων διεργασιών, κατά τις οποίες το πέτρωμα αλληλεπιδρά χημικά με την ατμόσφαιρα υπό την επήρεια των τοπικών κλιματικών συνθηκών. Σε πρώτο στάδιο, τα ορυκτά των πετρωμάτων βρίσκονται σε ακραία οξειδωτικό περιβάλλον διαφορετικό από αυτό της επιφάνειας της Γης. Ερχόμενα σε αλληλεπίδραση με τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές και περιβαλλοντικές (νερό, μικροοργανισμοί) συνθήκες της επιφάνειας καθώς και την πάροδο του χρόνου, τα αρχικά ορυκτά καταστρέφονται και μετασχηματίζονται σε νέες μορφές ώστε να επέλθει ισορροπία μεταξύ αυτών και του νέου περιβάλλοντος. Τελικώς σχηματίζεται ένα μη συμπαγές στρώμα ορυκτών (φλοιός αποσαθρώσεως) άνω του αρχικού μητρικού πετρώματος (parent rock), ενώ η διαδικασία ορίζεται ως αποσάθρωση (weathering) ^(7,8).

Στη χημική αποσάθρωση είναι εφικτό να διακρίνουμε τρεις κύριες μεταλλογενετικές δράσεις:

α) Η διάλυση του αρχικού πετρώματος και η απομάκρυνση ευδιάλυτων συστατικών από υδατικά διαλύματα

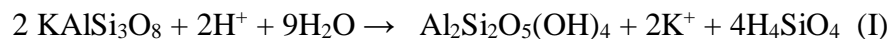
β) Ο σχηματισμός νέων ορυκτών κυρίως αργιλικών αλλά και οξειδίων και υδροξειδίων

γ) Η συγκέντρωση υπολειμματικού μη εξαλλοιωμένου υλικού μικρής διαλυτότητας σε υδατικά διαλύματα όπως οξείδια του αργιλίου και διοξείδιο του πυριτίου.

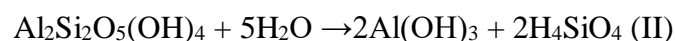
Τα κύρια χημικά φαινόμενα που παρατηρούνται στο φάσμα της χημικής αποσάθρωσης είναι η διαλυτοποίηση, η ενυδάτωση, η υδρόλυση και η όξινη υδρόλυση καθώς και η οξείδωση (8,9).

Ειδικότερα για τα αποθέματα βωξίτη, το είδος της χημικής αποσάθρωσης που πραγματοποιείται, είναι γνωστό ως λατεριτίωση, η οποία ευνοείται σε ημιτροπικά έως τροπικά κλίματα με εναλλασσόμενες περιόδους ξηρασίας. Η μακρά περίοδος βροχοπτώσεων οδηγεί στην ανάπτυξη βλάστησης, της βασικής πηγής απαραίτητων οργανικών οξέων για τη διαλυτοποίηση του μητρικού πετρώματος, ενώ κατά τις ξηρές περιόδους επιτυγχάνεται η αποστράγγιση των υδάτων. Ως εκ τούτου, παρατηρείται ο σχηματισμός λατεριτών πλούσιων σε αλουμίνιο και συχνά σίδηρο, τα πιο κοινά ιόντα χαμηλής κινητικότητας που απαντώνται στα πετρώματα. Η δημιουργία λατεριτών με υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνιο, διαφοροποιείται από τους αντίστοιχους σίδηρο-λατερίτες, διότι απαιτούνται υψηλότερα ποσοστά βροχόπτωσης και μεγαλύτερη θερμοκρασία (7,9).

Οι χημικές αντιδράσεις που συνιστούν τη διαδικασία της λατεριτίωσης είναι:



Ο καλιούχος άστριος διαλυτοποιείται από τα όξινα υπόγεια νερά ώστε να παραχθεί καολινίτης ενώ τα παραγόμενα ιόντα καλίου και το πυριτικό οξύ παραμένουν διαλυμένα στο διαλύτη και παρασύρονται.



Η αντίδραση συνεχίζεται με περαιτέρω διάλυση του πυριτίου από τον καολινίτη, ώστε να σχηματιστεί υδροξείδιο του αλουμινίου ⁽¹⁰⁾.

2.2 Ταξινόμηση βωξιτών

Παρά το γεγονός ότι συνολικά τα αποθέματα βωξίτη αποτελούν αποτέλεσμα κοινής γεωχημικής διεργασίας, η ταξινόμηση τους έχει αποτελέσει ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία για την επιστημονική κοινότητα η οποία έχει κατά περιόδους προτείνει διάφορους τρόπους κατηγοριοποίησης⁽¹¹⁾. Παρακάτω παρατίθενται οι συνηθέστεροι τρόποι ταξινόμησης που απαντώνται στη διεθνή βιβλιογραφία έως και σήμερα.

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της λατεριτίωσης κατά τη γένεση των βωξιτικών κοιτασμάτων, είναι δυνατόν να διακριθούν δύο κατηγορίες:

- i) Αυτόχθονα κοιτάσματα τα οποία δεν έχουν μετακινηθεί από το μητρικό τους πέτρωμα, επί του οποίου συντελέστηκε ο σχηματισμός τους μέσω λατεριτικής αποσάθρωσης .

- ii) Αλλόχθονα ή Ετερόχθονα κοιτάσματα τα οποία δημιουργήθηκαν από μεταφορά και επαναπόθεση υλικού λατεριτικής προέλευσης, το οποίο είχε υποστεί διάβρωση, στη σημερινή θέση τους ⁽⁷⁾.

Σε κάθε περίπτωση, οι σημαντικότεροι παράμετροι που σχετίζονται με τη γένεση των βωξιτικών αποθεμάτων είναι η λιθολογία του υποβάθρου, το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_h , η γεωμορφολογία, η χρονική διάρκεια της αποσάθρωσης, η χημεία των υπόγειων υδάτων οι παλαιοκλιματικές συνθήκες και το κλίμα, ενώ ορισμένες ερευνητικές ομάδες μελετούν και την επίδραση των μικροβιακών πληθυσμών ⁽¹²⁾.

Άλλη μία ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγοριοποίηση των βωξιτών σύμφωνα με τη γεωχημεία τους, το μητρικό τους πέτρωμα και τη γένεση τους είναι:

- i) Λατεριτικοί βωξίτες: Είναι προϊόν της επί τόπου λατεριτίωσης των αργιλοπυριτικών

πετρωμάτων υπό ημιτροπικές έως τροπικές συνθήκες. Αναπτύσσονται πάνω σε διάφορα αργιλούχα ιζηματογενή μεταμορφωμένα ή πλουτώνια πετρώματα (π.χ. γνεύσιοι, δολερίτες, γρανίτες, γάββροι), ενώ περιέχουν κυρίως γκιπσίτη και σε μικρό ποσοστό βοεμίτη ή διάσπορο. Υπολογίζεται ότι περίπου το 88% των παγκόσμιων βωξιτικών αποθεμάτων προς εξόρυξη, υπάγονται στους λατερικούς ^(3,9,11).

ii) Καρστικοί βωξίτες: Σύμφωνα με τον Bardossy ⁽¹¹⁾ οι καρστικοί βωξίτες προέρχονται από υλικά γειτονικών λατεριτικών φλοιών αποσαθρώσεως, τα οποία έχουν διαβρωθεί μεταφερθεί και αποτεθεί σε καρστικά έγκυλα ανθρακικών πετρωμάτων (κυρίως ασβεστόλιθων και δολομιτών). Άλλοι ερευνητές όπως ο Freyssinet⁽⁹⁾ ισχυρίζονται ότι οι καρστικοί βωξίτες προέρχονται από τους ασβεστόλιθους, όπου έχουν αναπτυχθεί, από την διάλυση ανθρακικών πετρωμάτων και την υπολειμματική συγκέντρωση αργιλίου από συνδεόμενα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η σύσταση τους περιλαμβάνει σημαντικά ποσοστά σε βοεμίτη ή/και διάσπορο και σε χαμηλότερα γκιπσίτη. Το 11,5% του συνολικού βωξίτη διεθνώς, εκτιμάται ότι είναι καρστικού τύπου ⁽¹⁰⁾, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι καρστικού τύπου είναι οι ελληνικοί βωξίτες .

iii) Ιζηματογενείς βωξίτες (Τύπος Tikhvin): Η τρίτη ομάδα σχηματίζεται στην επιφάνεια των διαβρωμένων αργιλοπυριτικών πετρωμάτων και είναι το προϊόν διάβρωσης των αποθέσεων λατεριτικού βωξίτη. Οι ιζηματογενείς βωξίτες μεταφέρονται σε αποθέσεις, κυρίως λόγω της φυσικής αντοχής των προϋπάρχων αποθέσεων βωξίτη και συσσώρευση τοπικά μεταφερόμενου κλαστικού υλικού στις πλαγιές και τους πρόποδες των οροπεδίων ⁽¹³⁾ ενώ δεν φέρουν καμία σχέση με το μητρικό πέτρωμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ιζηματογενείς βωξίτες αντιστοιχούν μόλις στο 0,5% των βωξιτικών αποθεμάτων παγκοσμίως ⁽¹¹⁾.

2.3 Ορυκτολογία και χημική σύσταση βωξίτη

Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες, που επιδρούν στη δημιουργία του βωξίτη αλλά τους διάφορους γεωλογικούς μηχανισμούς, που είναι δυνατόν να λάβουν χώρα, παρατηρείται διαφοροποίηση στην ορυκτολογική και χημική σύσταση ανάλογα με την προέλευση του μεταλλεύματος ⁽¹²⁾. Ανεξάρτητα από τη γεωγραφική προέλευσή του, η ορυκτολογία του μπορεί γενικά να περιγραφεί σύμφωνα με τις ακόλουθες κύριες ορυκτές φάσεις που απαντώνται στο υλικό.

Ορυκτά αλουμινίου (Al): Οι κύριες ορυκτές φάσεις του αλουμινίου σε ένα βωξιτικό πέτρωμα είναι ο γκιπσίτης, ο βοεμίτης και ο διάσπορος. Ο γκιπσίτης είναι το τριϋδρικό οξειδίο του αλουμινίου ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), το οποίο εμφανίζεται με τη γ-δομή του υδροξειδίου του αργιλίου ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$). Ο βοεμίτης συνιστά τη μονό-υδρη μορφή του οξειδίου του αλουμινίου σε γ-δομή ($\gamma\text{-AlOOH}$), ενώ ο διάσπορος αποτελεί αντίστοιχα τη μονό-υδρη α-δομή του ($\alpha\text{-AlOOH}$). Είναι δυνατή η παρουσία παραπάνω της μίας ορυκτής φάσης σε ένα μέταλλευμα με συνηθέστερες περιπτώσεις του γκιπσίτη-βοεμίτη και βοεμίτη-διάσπορου. Η κύρια ορυκτή φάση του αλουμινίου είναι καθοριστική για την επεξεργασία του βωξίτη διότι κατά τη διαδικασία Bayer απαιτείται υψηλότερη θερμοκρασία για την επεξεργασία βωξιτών πλούσιων σε βοεμίτη ή/και διάσπορο σε σχέση με γκιπσιτικούς ^(1,14,15).

Αργιλοπυριτικά ορυκτά (Al-Si): Τα κυριότερα αργιλοπυριτικά ορυκτά που περιέχονται στο βωξίτη είναι ο καολινίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και ο αλοϊσίτης ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Ο καολινίτης είναι το κύριο αργιλοπυριτικό ορυκτό που περιβάλλει τους γηραιότερους βωξίτες εν αντιθέσει με τον αλοϊσίτη, που συγχρόνως με το χαλαζία εμφανίζεται σε νεότερα αποθέματα ⁽¹⁾.

Οξείδια του σιδήρου (Fe): Η ομάδα των σιδηρούχων ορυκτών περιλαμβάνει τον γκαιτίτη ($\alpha\text{-FeOOH}$), τον αιματίτη ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), τον μαγνητίτη (Fe_3O_4) και τον μαγγελμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Κατέχουν καθοριστικό ρόλο στο χρωματισμό του μεταλλεύματος, εφόσον η παρουσία ή η απουσία τους προσδίδει χαρακτηριστικό χρώμα στο υλικό. Ειδικότερα το κόκκινο/ροζ χρώμα υποδηλώνει παρουσία αιματίτη, το κίτρινο/υποκίτρινο παρουσία γκαιτίτη, το καστανοκίτρινο την παρουσία μαγγελμίτη, ενώ το λευκό χρώμα την απουσία οξειδίων του σιδήρου. Το γκρι

χρώμα στους βωξίτες οφείλεται σε άλλες ορυκτές φάσεις (π.χ. σιδηροπυρίτης), ομοίως και το πράσινο, το οποίο συσχετίζεται με την παρουσία χλωριτών ⁽¹⁵⁾.

Οξείδια του τιτανίου (Ti): Τα κρυσταλλικά πολύμορφα ανατάσης (TiO_2) και ρουτίλιο (TiO_2) καθώς και ο ιμενίτης ($FeTiO_3$) έχουν ανιχνευθεί σε βωξίτες, με τον ανατάση να εντοπίζεται συχνότερα των υπολοίπων ⁽¹⁵⁾.

Επιπλέον, έχουν καταγραφεί ως προσμείξεις ο χαλαζίας, το ζirkόνιο, τα ορυκτά του ασβεστίου, του φωσφόρου, του μαγνησίου ενώ σπανιότερα ο τουρμαλίνης, σταυρόλιθος, ο ανδαλουσίτης, ο κυανίτης ο νορστανδίτης και το κορούνδιο ⁽¹⁾.

Αναφορικά με τη χημική σύσταση των βωξιτών, τα κύρια συστατικά αυτών είναι τα οξείδια αλουμινίου, σιδήρου, πυριτίου, τιτανίου. Μαζί με την απώλεια πύρωσης, προσεγγίζουν το 99% της συνολικής σύστασης. Ο χαρακτηρισμός του βωξίτη βασίζεται στην % σύσταση κατά βάρος σε Al_2O_3 , η οποία έχει υπολογιστεί θεωρητικά στο 65,4%. Στην πράξη, υψηλής ποιότητας βωξίτης χαρακτηρίζεται αυτός που περιέχει οξείδιο του αλουμινίου σε ποσοστό άνω του 50%, με σημαντικό ποσοστό απώλειας πύρωσης ακολουθούμενα από τα υπόλοιπα οξείδια⁽³⁾.

Το υπόλοιπο 1% αποτελείται συνηθέστερα από MgO , MnO , CaO , K_2O , Na_2O και P_2O_5 , ενώ έχουν εντοπιστεί σε ίχνη των στοιχείων: βάριο, βόριο, άνθρακας, βισμούθιο, βηρύλλιο, , καίσιο, χρώμιο, κοβάλτιο, χαλκός, άφνιο, γάλλιο, χρυσός, μόλυβδος, νικέλιο , μολυβδαίνιο, στρόντιο, ταντάλιο, θόριο, κασσίτερος, ουράνιο, βανάδιο, ύτριο, λανθανίδες, ψευδάργυρος και σκάνδιο⁽¹⁾. Στους πίνακες 2.1α-β παρουσιάζονται η τυπική χημική βωξίτη ⁽¹²⁾ ανάλογα με τον τομέα εφαρμογής του και συγκεντρωτικά οι ορυκτές του φάσεις.

Πίνακας 2.1α: Περιεκτικότητες των κύριων ορυκτών του βωξίτη , ανάλογα με την τεχνολογική του εφαρμογή⁽¹²⁾

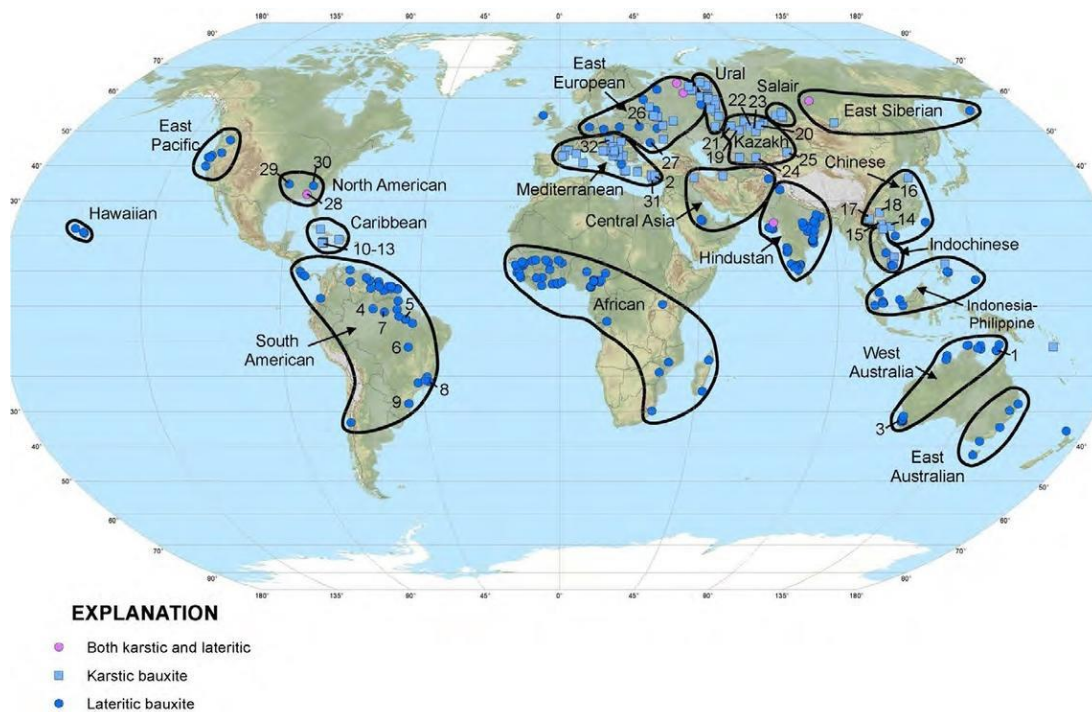
Τομέας εφαρμογής	Κύρια οξείδια βωξίτη (% κ.β.)			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Μεταλλουργία	50-55%	0-15	5-30%	0-6
Παραγωγή Τσιμέντου	45-55%	<6%	20-30%	3%
Λειαντικά υλικά	50%<	<5%	<6%	2,5%<
Πυρίμαχα υλικά	59%<	<1,5-5,5%	<2%	<2,5%
Χημική βιομηχανία	55%<	<5-18%	<2%	0-6

Πίνακας 2.1β: Ορυκτές φάσεις που συναντώνται στους βωξίτες^(1,3,12,14,15)

Οξείδια	Χημικός Τύπος	Ονοματολογία ορυκτού
Αργιλίου	γ-Al(OH) ₃ γ-AlO(OH) α-AlO(OH)	Γκιψίτης Βοεμίτης Διάσπορος
Αργιλοπυριτικά	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Καολινίτης Αλοϊσίτης
Σιδήρου	α-FeO(OH) α-Fe ₂ O ₃ Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄ ² γ-Fe ₂ O ₃	Γκαιτίτης Αματίτης Μαγνητίτης Μαγγεμίτης
Τιτανίου	TiO ₂ (ccp) TiO ₂ (hcp) FeTiO ₃	Ανατάσης Ρουτίλιο Ιλμενίτης
Ασβεστίου	CaCO ₃ CaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆	Ασβεστίτης Κρανδαλίτης
Μαγνησίου	Mg ₅ Al(AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₈	Χαμοσίτης
Θειούχα	FeS ₂	Πυρίτης
Πυριτίου	SiO ₂	Χαλαζίας

2.4 Παγκόσμια αποθέματα βωξίτη

Όλες οι ήπειροι με εξαίρεση την Ανταρκτική διαθέτουν κοιτάσματα βωξίτη, τα οποία είναι σε θέση να ικανοποιήσουν την συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση αλουμινίου στον κόσμο για πολλά χρόνια. Σύμφωνα με την USGS, οι παγκόσμιες πηγές βωξίτη υπολογίζονται σε 55 έως 75 δισεκατομμύρια τόνους και κατανέμονται στην Αφρική (32%), την Ωκεανία (23%), τη Νότια Αμερική με την Καραϊβική (21%), την Ασία (18%) και άλλες χώρες (6%). Η Αυστραλία είναι ο σημαντικότερος παραγωγός με 31% της συνολικής παραγωγής, ακολουθούμενη από την Κίνα (16%), τη Βραζιλία (14%), την Ινδονησία (12%), τη Γουινέα (7%) και την Ινδία (6%). Περίπου το 80% του βωξίτη επεξεργάζεται με τη μέθοδο Bayer για την παραγωγή αλουμινίου και το υπόλοιπο αξιοποιείται σε εφαρμογές, όπως παραγωγή λειαντικών, ειδικών τσιμέντων, πυρίμαχων υλικών, στη χημική βιομηχανία, αλλά και ως ρυθμιστής σκουριάς σε χαλυβουργεία. Η παγκόσμια κατανομή των λατεριτικών και καρστικών κοιτασμάτων βωξίτη εμφανίζεται στην Εικόνα 2.2, καθώς και τα αποθέματα βωξίτη και η παραγόμενη αλουμίνα για το διάστημα 2017-2018 ^(3,16).



Εικόνα 2.2 : Παγκόσμια κατανομή λατεριτικών και καρστικών κοιτασμάτων βωξίτη ⁽¹⁶⁾

Πίνακας 2.2: Ποσότητες παραγόμενης αλουμίνας και βωξίτη προς εξόρυξη ανά χώρα, σε μεγα-τόνους για το έτος 2017-2018, ⁽¹⁶⁾

Χώρα	Αλουμίνα		Βωξίτης		Αποθέματα
	2017	2018	2017	2018	
Η.Π.Α.	1.430	1.500	-	-	20.000
Αυστραλία	20.500	19.000	87.900	75.000	6.000.000
Βραζιλία	10.900	7.900	38.500	27.000	2.600.000
Καναδάς	1.570	1.600	-	-	-
Κίνα	69.000	72.000	70.000	70.000	1.000.000
Γουινέα	-	100	46.200	50.000	7.400.000
Ινδία	6.060	6.500	22.900	24.000	660.000
Ινδονησία	1.300	1.300	2.900	7.100	1.200.000
Τζαμάικα	1.780	2.500	8.250	10.000	2.000.000
Μαλαισία	-	-	2.000	2.000	110.000
Ρωσία	2.820	2.800	5.250	5.500	500.000
Βιετνάμ	900	1.100	2.400	2.500	3.700.000
Άλλες χώρες	12.700	13.200	22.500	22.000	5.200.000

2.5 Βωξιτικά κοιτάσματα στην Ελλάδα

Τα ελληνικά κοιτάσματα βωξίτη είναι καρστικού τύπου. Εκτιμάται ότι ο σχηματισμός τους έλαβε χώρα κατά τέσσερις διαφορετικούς γεωλογικές περιόδους και ευρίσκονται εντός ασβεστολιθικών πετρωμάτων. Τα αποθέματα κατατάσσονται στις εξής γεωτεκτονικές ενότητες ⁽¹⁷⁾:

- Ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας: Διακρίνονται ουσιαστικά τρεις βωξιτικοί ορίζοντες εντός νηρητικών ασβεστόλιθων επονομαζόμενοι και ως : B1 (1^{ος} βωξιτικός ορίζοντας ηλικίας Μ.Ιουρασικό-Α.Ιουρασικό με Cladocoropsis) B2 (2^{ος} βωξιτικός ορίζοντας ηλικίας Α.Ιουρασικό με Nirenea-Κ.Κρητιδικό) B3 (3^{ος} βωξιτικός ορίζοντας ηλικίας Κενομάνιο-Τουρώνιο) ^(15,16). Τα οικονομικά χρήσιμα μεταλλεύματα παρουσιάζονται στον ορίζοντα B3, ο οποίος εκτείνεται σε μεγάλες αποστάσεις σαν ένα συνεχόμενο στρώμα πάχους 1-10 μέτρα, παρέχοντας προϊόντα κυρίως κόκκινου χρώματος. Η ορυκτολογική σύσταση του βωξίτη Παρνασσού-Γκιώνας υποδεικνύουν την ύπαρξη βοεμίτη και διάσπορου και σε μικρότερο βαθμό γκιπσίτη, καολίνη, αιματίτη και γκαιτίτη , ενώ η μέση χημική σύστασή του είναι: Al₂O₃ 55%, Fe₂O₃ 20%, SiO₂ 3-5% ,2-2.5% TiO₂ ,10-14% απώλεια πύρωσης και ιχνοποσότητες σπανίων γαιών⁽¹⁸⁻²⁰⁾
- Ζώνη Ανατολικής Ελλάδος: Διακρίνονται οι εξής δύο ορίζοντες: 1^{ος} βωξιτικός ορίζοντας, όπως και ο παλιότερος στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας, ηλικίας Α. Ιουρασικός - Κ. Κρητιδικός και 2^{ος} βωξιτικός ορίζοντας ηλικίας Τριαδικό-Κενομάνιο. Σε αυτή τη ζώνη περιλαμβάνονται τα κοιτάσματα του Καλλιδρόμου, της Λοκρίδας, του Δομοκού, της Νοτιοανατολικής Θεσσαλίας, της περιοχής Μάνδρας-Ελευσίνας, της βόρειου και κεντρικής Ευβοίας και της Σκοπέλου⁽¹⁷⁾.
- Ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως: Ο βωξιτικός ορίζοντας B4 φιλοξενείται εντός ασβεστολιθικών πετρωμάτων ηωκαινικής ηλικίας. Οι βωξιτικές εμφανίσεις του, έχουν περιγραφεί στις περιοχές Σμέρνα, Πύλος, Ναύπακτος και στην Δυτική Ελλάδα⁽¹⁷⁾.

Τέλος έχουν απαντηθεί και άλλα κοιτάσματα στον ελλαδικό χώρο, όπως στο όρος Κατσίκια της Χαλκιδικής, στο βόρειο τμήμα της Χίου και στο βροντερό Πρεσπών. Στην εικόνα 2.3 παρουσιάζονται οι περιοχές, όπου εντοπίζεται βωξίτης στην Ελλάδα^(17,21).



Εικόνα 2.3: Κοιτάσματα βωξίτη στην Ελλάδα ⁽⁶⁾

2.6 Διαδικασία Bayer

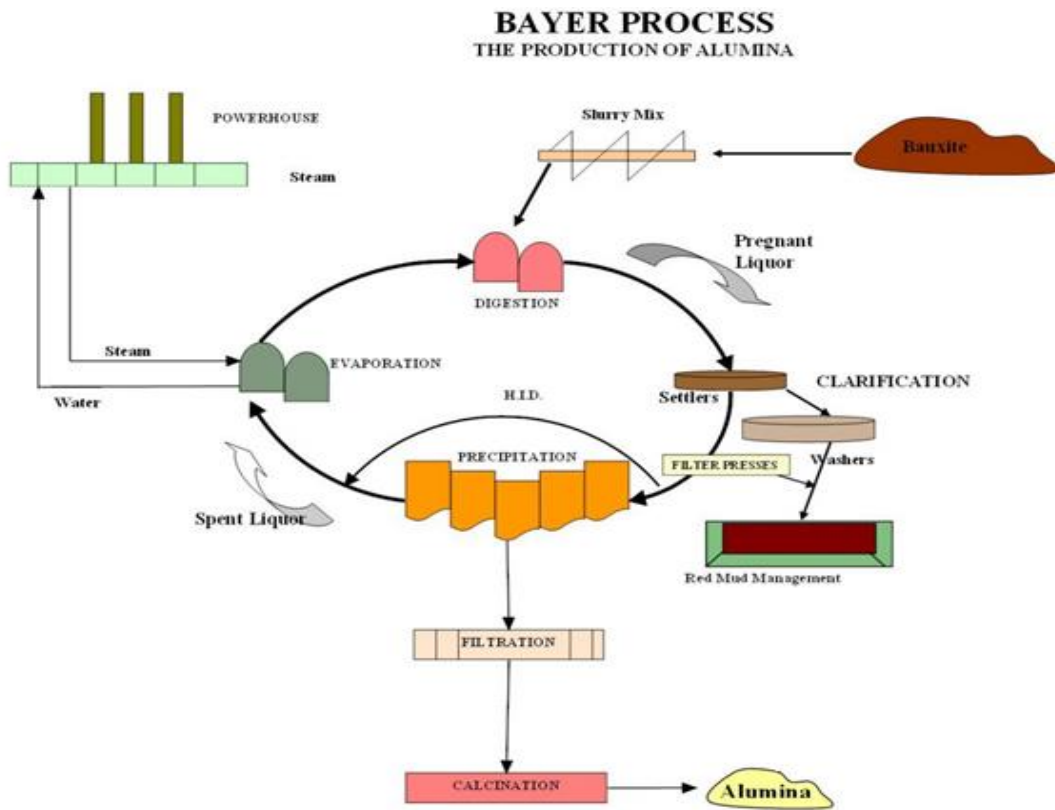
Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητες ενεργειακά εντατικές διεργασίες για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου. Πρόκειται για τη διαδικασία του Bayer (1887), για την παραγωγή αλουμίνας και τη διαδικασία Hall-Héroult (1886) για την παραγωγή μεταλλικού αλουμινίου⁽⁴⁾.

Η διαδικασία που περιγράφεται στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του Karl Bayer το 1887, αποδείχθηκε ζωτικής σημασίας ολοκληρώνοντας τον κύκλο παραγωγής αλουμινίου, παρέχοντας μία οικονομική μέθοδο προς την παραγωγή της αλουμίνας σε ευρεία κλίμακα. Η ανακάλυψη του Bayer ήταν ότι ο γκιπσίτης καθιζάνει σε μια πιο χρήσιμη κρυσταλλική μορφή, παρουσία αλκαλικού διαλύματος συγκριτικά με τα προϊόντα εξουδετέρωσης των όξινων διαλυμάτων.

Έτσι, η χώνευση του βωξίτη σε θερμά καυστικά διαλύματα, ο διαχωρισμός από την αδιάλυτη ερυθρά ιλύ, που περιέχει το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου και του διοξειδίου του πυριτίου, η διήθηση και η θερμική διάσπαση του καταβυθισμένου γκιπσίτη συνιστά την τυποποιημένη μέθοδο παραγωγής αλουμίνας έως σήμερα ⁽⁴⁾. Το διάγραμμα ροής όλης της διαδικασίας παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.4.

Η κατασκευή ενός εργοστασίου επεξεργασίας βωξίτη με τη μέθοδο Bayer μπορεί να ανέρχεται σε δαπάνη κεφαλαίου ύψους 1 δισεκατομμυρίου δολαρίων με δυνατότητα επεξεργασίας ενός εκατομμύριου τόνων βωξίτη ανά έτος, παραγωγή 500,000 τόνων αλουμίνας, με εμπορική αξία η οποία ανέρχεται στα 500 εκατομμύρια δολάρια ⁽³⁾.

Η κλίμακα της επεξεργασίας με τη διαδικασία Bayer παγκοσμίως, είναι κολοσσιαία σήμερα. Η ενεργειακή απόδοση της μεθόδου Bayer συγκριτικά με τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης του Le Chatelier είναι περίπου τριπλάσια, εξασφαλίζοντας ετήσια εξοικονόμηση κόστους ενέργειας από \$ 10 - \$ 100 εκατομμύρια δολάρια για μία βιομηχανική μονάδα. Τα δεδομένα αυτά είναι γνωστά διότι η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε κάποιες μονάδες στην Ανατολική Ευρώπη και την Κίνα, όπου επεξεργάζονται τον καρστικό βωξίτη. Επιπλέον, η βελτιστοποίηση των πολλών σταδίων της διαδικασίας Bayer μπορεί να αποφέρει επιπρόσθετη μείωση του ετήσιου κόστους παραγωγής στις βιομηχανίες αλουμινίου ⁽³⁾



Εικόνα 2.4: Διάγραμμα ροής διαδικασίας Bayer⁽²²⁾

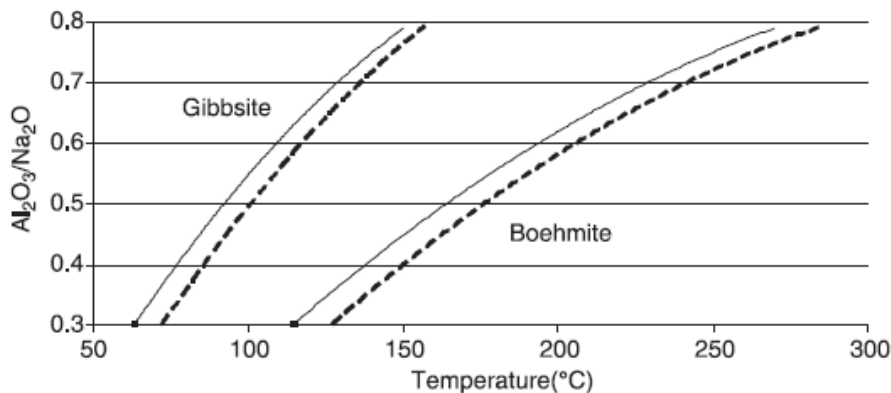
Υπάρχουν πέντε διακριτά στάδια της διαδικασίας Bayer^(3,4):

1) Προκατεργασία πρώτης ύλης

Αρχικά ο βωξίτης θραύεται σε <30 mm σε κατάλληλους θραυστήρες και κατόπιν αναμιγνύεται με το καυστικό NaOH (διάλυμα Bayer) δημιουργώντας έναν πολτό θερμοκρασίας περίπου 60 °C. Συχνά, λαμβάνει χώρα σε αυτό το στάδιο η διαλυτοποίηση διοξειδίου του πυριτίου από ακαθαρσίες каоλινίτη και η απομάκρυνση διοξειδίου του πυριτίου, με κατακρήμνιση, ως αδιάλυτα πυριτικά άλατα⁽²³⁾.

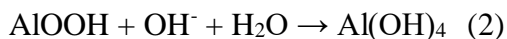
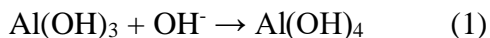
2) Χώνευση (Digestion)

Κατά τη χώνευση, ο βωξίτης εδάφους αναμειγνύεται με την επανακυκλοφορία θερμού καυστικού υγρού και μεταφέρεται σε ένα δοχείο πέψης. Η διάλυση των μετάλλων, οξειδίων, υδροξειδίων και πυριτικών, που περιέχουν αλουμίνιο συμβαίνει σε θερμοκρασίες που προσαρμόζονται ανάλογα με τη φύση του μεταλλεύματος. Τα γκιψιτικά μεταλλεύματα μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες <math><150^{\circ}\text{C}</math>, πράγμα που συμβαίνει σε μεμονωμένες περιπτώσεις σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ τα βαιμιτικά και τα διασπορικά μεταλλεύματα υποβάλλονται σε χώνευση σε θερμοκρασίες πάνω από $200-250^{\circ}\text{C}$. Στην εικόνα 2.6 αναπαρίσταται η μεταβολή της θερμοκρασίας συγκριτικά με την αύξηση της αναλογίας αλουμίνα/καυστικό υγρό για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του υγρού ⁽²³⁾.



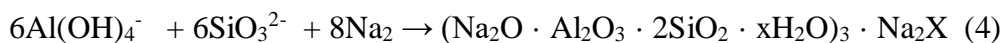
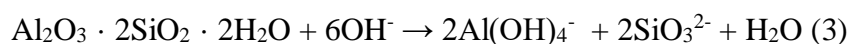
Εικόνα 2.5: Διάγραμμα θερμοκρασιών χώνευσης γκιψιτικού και βαιμιτικός βωξίτη συναρτήσεως της αναλογίας αλουμίνας/υγρού Bayer. Η διακεκομμένη γραμμή αναφέρεται σε συγκέντρωση καυστικού διαλύματος 1.9 M/L ενώ η συμπαγής σε 2.36 M/L. ⁽²³⁾

Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη χώνευση είναι οι ακόλουθες:



Η διαλυτοποίηση των αργιλοπυριτικών ορυκτών λαμβάνει χώρα επίσης κατά την επεξεργασία του μεταλλεύματος, εν τούτοις τα πυριτικά ιόντα καθίστανται ασταθή στην περιοχή

pH του Bayer διαλύματος και καθιζάνουν ως προϊόν αποπυριτίωσης. Αυτή η διαδικασία μπορεί να αναπαρασταθεί με τη διάλυση του καολινίτη:



Το μίγμα (αντίδρ. 1), οξειδίων αλουμινίου και ερυθράς ιλύος, που παραμένει ως ίζημα, διέρχεται έπειτα μέσω μίας ακολουθίας δεξαμενών μειούμενης πίεσης (δεξαμενές εκτόνωσης), όπου το διάλυμα μεταβαίνει σταδιακά σε ατμοσφαιρική πίεση, ενώ ο ανακτημένος ατμός χρησιμοποιείται για τη θέρμανση του αναλωμένου υγρού το οποίο επιστρέφει στο κύκλωμα εκχύλισης⁽²²⁾.

Ο στόχος του σταδίου χώνευσης είναι η επίτευξη των βέλτιστων δυνατών συνθηκών μεταξύ του φορτίου διαλυμένης αλουμίνας στο υγρό χώνευσης (υψηλή συγκέντρωση αργλικού νατρίου) και την υψηλότερη δυνατή απόδοση ανάκτησης του αργλικού νατρίου από το επεξεργασμένο μέταλλευμα. Καθοριστική παράμετρος για το σκοπό αυτό αποτελεί η ελαχιστοποίηση των απωλειών της ενδεχόμενης απόδοσης αλουμίνας, όπως η πρόωρη κατακρήμνιση του γκιψίτη κατά την χώνευση και η απώλεια αυτού στο υπόλειμμα της ερυθράς ιλύος. Αυτό περιορίζει την ολική απόδοση της διαδικασίας και, συνεπώς, την αναλογία αλουμίνα /καυστικό υγρό στο διάλυμα Bayer. Συνεπώς, ενώ οι Den Hond et all. (2007) υπολογίζουν μια θεωρητική μέγιστη απόδοση 675 g/L και 160 g/L στην κατακρήμνιση, η πλειοψηφία των βιομηχανικών μονάδων λειτουργεί λίγο υψηλότερα από το ήμισυ αυτών των αριθμών, ειδικότερα για την αναλογία της κατακρήμνισης⁽²³⁾.

Στις περισσότερες μονάδες, η ανάκτηση του αργλικού νατρίου συνιστά το στάδιο με τις υψηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις της διαδικασίας Bayer. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας στην παραγωγή αλουμίνας εκτιμάται στα 9,6 GJ/t για ένα σχεδόν καθαρό μέταλλευμα γκιψίτη ενώ οι τιμές διπλασιάζονται για ένα μικτό γκιψίτη και βαιμίτη / διάσπορο. Αυτό συγκρίνεται με τα έως και 50 GJ/ t επεξεργασίας ενός υψηλής περιεκτικότητας σε διάσπορο μεταλλεύματος, όπου απαιτείται μια συνδυαστική διαδικασία χώνευσης-πυροσυσσωμάτωσης. Συνεπώς, οι ενεργειακές ανάγκες καθοδηγούνται κυρίως από τη φύση της πρώτης ύλης⁽²⁴⁾.

3) Διαχωρισμός (Clarification/Filtration)

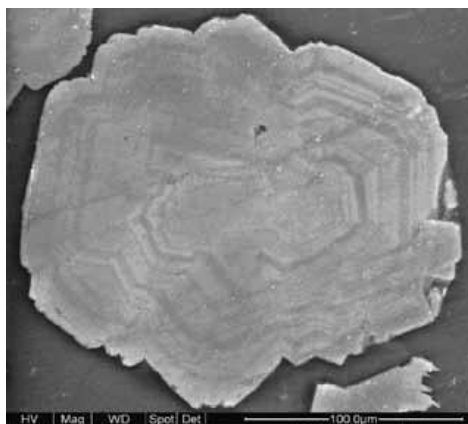
Η ερυθρά ιλύς, στην οποία περιέχονται τα οξείδια του σιδήρου, το προϊόν αποπυριτίωσης και ο χαλαζίας, αποβάλλεται στη συνέχεια από τον πολτό σε μεγάλες δεξαμενές καθίζησης. Η προσθήκη παραγόντων κροκίδωσης και αφυδάτωσης είναι καθοριστικής σημασίας για την παραγωγικότητα αυτού του σταδίου και για τον περιορισμό της μεταφοράς ακαθαρσιών. Το υπερκορεσμένο υγρό που περιέχει αργλικό νάτριο διαχωρίζεται από τα στερεά υπολείμματα και φιλτράρεται για την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης των στερεών, ώστε να μεταβεί στο κύκλωμα καθίζησης. Τα εναπομείναντα στερεά εκπλένονται σε διάφορα στάδια πλύσης κατ'αντιρροή κυρίως για τη μέγιστη ανάκτηση του καυστικού νατρίου, το οποίο θα επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενο κύκλο Bayer αλλά και για τη μείωση του υψηλού pH της ερυθράς ιλύος, ώστε να μπορεί να αποτεθεί ασφαλέστερα στους χώρους αποθήκευσης ^(25,26).

4) Καταβύθιση (Precipitation)

Το υπερκορεσμένο υγρό αργλικού νατρίου είναι αρκετά σταθερό και ενοφθαλμίζεται, τυπικά σε διάφορα στάδια, με αυξανόμενου πάχους στρώμα γκιπσίτη, για το σχηματισμό και την ανάπτυξη κρυστάλλων αλουμίνας. Αρχικά καταβυθίζονται κρύσταλλοι μεγέθους 1μm ενώ τα διαλυμένα πυριτικά άλατα καθώς και τα οξαλικά άλατα νατρίου παραμένουν στο υπερκείμενο διάλυμα, συνιστώσα υψίστης σημασίας ιδιαίτερα στην περίπτωση όπου το κεραμικό προϊόν προορίζεται για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Κατά την ανάπτυξη των κρυστάλλων, το διάλυμα, το οποίο περιέχει ένα αυξανόμενο φορτίο κρυστάλλων γκιπσίτη, περνάει από μία σειρά δεξαμενών με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στερεά, με αποτέλεσμα τη μείωση της αναλογίας αλουμίνα/καυστικό υγρό, την πτώση θερμοκρασίας και την εξώθηση του συστήματος σε μεγαλύτερο υπερκορεσμό ⁽²⁷⁾.

Η ανάπτυξη των σωματιδίων στις δεξαμενές καθίζησης συνιστά το αργό στάδιο της μεθόδου, το οποίο περιορίζει την παραγωγικότητα αλουμίνας ενώ είναι άμεσα συσχετιζόμενο με τον βαθμό υπερκορεσμού του εισερχόμενου υγρού και την πτώση της θερμοκρασίας στην αλυσίδα των δεξαμενών καθίζησης ⁽²⁸⁾.

Ο αργός ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων γκιπσίτη (τυπικά λίγα χιλιοστά ανά ώρα) σε τυπικούς υπερκορεσμούς σημαίνει ότι οι όγκοι υγρού που διατηρούνται στο κύκλωμα είναι υψηλοί και ένα τυπικό σωματίδιο μπορεί να διέλθει μέσω του κυκλώματος αρκετές φορές για να αναπτυχθεί σε ανακτήσιμο μέγεθος. Σε διατομή, η εσωτερική μικροδομή των κρυστάλλων αλουμίνας παρουσιάζει διάφορες μορφολογίες ανάπτυξης, εμφανίζοντας συχνά μια μορφολογία ανάπτυξης δέντρου-δαχτυλιδιού όπως φαίνεται στην εικόνα 2.5. Τα δαχτυλίδια αντανακλούν τις μεταβολές στη σύσταση συναρτήσει της εναλλασσόμενης αναλογίας αλουμίνα/καυστικό διάλυμα, κατά τη διέλευση του σωματιδίου από τις διάφορες δεξαμενές και την κυκλοφορία εντός του κυκλώματος. Υπάρχουν πολλές επιλοκές που μπορούν να περιορίσουν την ανάπτυξη κρυστάλλων σε πραγματικές συνθήκες, όπως η προσρόφηση των οργανικών ενώσεων με παρεμποδιστική δράση σε αναπτυσσόμενες κρυσταλλικές επιφάνειες^(29,30).



Εικόνα 2.6 : Διατομή κρυστάλλων αλουμίνας με μορφολογία δενδρίτη στο στάδιο της καταβύθισης⁽³⁰⁾

Η συνολική πτώση της θερμοκρασίας στο κύκλωμα καθίζησης κυμαίνεται συνήθως από 10 έως 20 °C, συχνά υποβοηθούμενη από διάφορα στάδια ψύξης με εναλλάκτη θερμότητας μεταξύ των δεξαμενών. Η πτώση της θερμοκρασίας περιορίζεται από τον συμβιβασμό ανάμεσα στην επιβολή του μέγιστου βαθμού υπερκορεσμού και την επιβράδυνση της κινητικής της ανάπτυξης σωματιδίων καθώς πέφτει η θερμοκρασία του υγρού. Έτσι, η απόδοση από την ισοδύναμη ολική διαλυμένη αλουμίνα στο υγρό εγκυμοσύνης μπορεί να φτάσει μόλις το 50%, ενώ το υπόλοιπο επιστρέφεται στο στάδιο της εκχύλισης⁽³⁰⁾. Τέλος το στερεό προϊόν παραλαμβάνεται και εκπλένεται, ώστε να επεξεργαστεί στο επόμενο στάδιο.

5) Θερμική διάσπαση αλουμίνας (Calcination)

Ο γκιπσίτης από το κύκλωμα κατακρημνίσεως ανακτάται σε ένα φίλτρο δοχείου, μετά την ταξινόμηση των σωματιδίων. Έπειτα τροφοδοτείται σε θερμαινόμενο κλίβανο και θερμαίνεται στους 1000 °C για να παραχθεί το προϊόν αλουμίνας. Η θερμική διάσπαση επιτυγχάνεται είτε σε περιστροφικούς κλιβάνους είτε σε συνηθέστερα σταθεροποιημένους κλιβάνους με βάση τη μέθοδο ανακυκλούμενης ρευστής κλίνης ή την τεχνολογία αναρρόφησης αερίου ⁽³¹⁾.

Η έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες προκαλεί μια σειρά μετασχηματισμού φάσεων και δομικών αλλαγών καθώς το υδροξείδιο μετατρέπεται σε οξείδιο. Τα ιόντα $[Al(OH)_3]$ αλουμινίου καταλαμβάνουν τα δύο τρίτα των οκταεδρικών θέσεων, με υδροξυλομάδες οκταεδρικά συντονισμένες σε διπλά στρώματα. Κατά την θέρμανση, τα υδροξύλια χάνονται προοδευτικά διαμέσου δομικών διαύλων που σχηματίζονται μεταξύ των οκταεδρικών στρωμάτων. Η ανταλλαγή πρωτονίων μεταξύ γειτονικών υδροξυλίων οδηγεί στο σχηματισμό ενός μορίου νερού το οποίο απομακρύνεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Καθώς η τάξη μακράς εμβέλειας στο γκιπσίτη χάνεται προοδευτικά, μεταξύ 250 °C και 300 °C, αρχίζουν να εμφανίζονται βαιμίτης ($AlOOH$) και άμορφες φάσεις αργιλίου. Αυτό συνοδεύεται από τη δομική αναδιάταξη του κρυσταλλικού πλέγματος, προκαλώντας έναν ψευδομορφικό μετασχηματισμό με μικρή αλλαγή στις εξωτερικές διαστάσεις. Ως συνέπεια της απώλειας δομικών υδροξειδίων (όπως το νερό), δημιουργείται σημαντικό εσωτερικό πορώδες, κρίσιμο για ένα εύρος των εφαρμογών αλουμίνας (προσρόφηση, κατάλυση, καθαρισμός αερίων) ^(31,32).

Με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενοείται ο σχηματισμός της γ-αλουμίνας δομής σπινέλιου, στο κυβικό σύστημα. Οι μελέτες περίθλασης νετρονίων υποδεικνύουν ότι το χωροκεντρωμένο κυβικό υποστρωματικό οξυγόνο στις γ-αλουμίνας τείνει να είναι εξαιρετικά διατεταγμένο, εν αντιθέσει των ιόντων αλουμινίου, τα οποία παρουσιάζονται αρκετά διαταραγμένα, εμφανίζοντας διευρυμένες κορυφές, σε μετρήσεις με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD). Σε αυτές τις δομές, το αλουμίνιο καταλαμβάνει τόσο οκταεδρικές όσο και τετραεδρικές θέσεις ^(33,34).

Σε θερμοκρασίες 1000-1250°C, η α-αλουμίνα σχηματίζεται από μια εξώθερμη διαδικασία, η οποία αυξάνει την θερμοκρασία κλιβάνου. Η κατάλυση του μετασχηματισμού α-αλουμίνας υποβοηθείται με τη χρήση ανόργανων παραγόντων. Ο πλήρης μετασχηματισμός του γκιπσίτη σε α-αλουμίνα προϋποθέτει χρόνο αντίδρασης προσεγγιστικά μία ώρα, ενώ η χημική αντίδραση περιγράφεται από την εξίσωση⁽³⁵⁾:

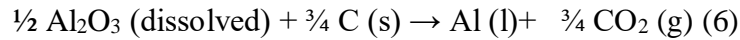


Το αποτέλεσμα είναι η καθαρή σκόνη αλουμίνας, έτοιμη για εμπορική χρήση είτε ως πρώτη ύλη για αλουμίνιο ή ως πρώτη ύλη για τη βιομηχανία κεραμικής αλουμίνας. Ανάλογα με την καθαρότητα βωξίτη, εκτιμάται ότι απαιτούνται περίπου 2 τόνοι βωξίτη για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας.⁽³⁵⁾

2.7 Διαδικασία Hall-Héroult

Στη διαδικασία Hall-Héroult (1886) το τετηγμένο αλουμίνιο παράγεται με ηλεκτρολυτική αναγωγή αλουμίνας, που διαλύεται σε ηλεκτρολύτη τετηγμένου άλατος, που αποτελείται κυρίως από κρυόλιθο. Ο κρυόλιθος (Na_3AlF_6) συνήθως περιλαμβάνει περισσότερο από 75% κατά βάρος ηλεκτρολύτη, ο οποίος τυπικά περιέχει επίσης περίσσεια φθοριούχου αργιλίου (6-13%), φθοριούχου ασβεστίου (4-7%) και αλουμίνας (2-4%). Ορισμένες φορές προστίθεται φθοριούχο λίθιο (2-4%) και φθοριούχο μαγνήσιο (2-5%) με τη μορφή ανθρακικού λιθίου και οξειδίου του μαγνησίου. Ο ρόλος των προσθέτων είναι η ταπείνωση του σημείου τήξεως, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας και η αύξηση της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας. Η άνοδος και η κάθοδος αποτελούνται από ενώσεις άνθρακα. Συγκεκριμένα η άνοδος από υπολείμματα οπτάνθρακα από τη διύλιση πετρελαίου και η κάθοδος από ανθρακίτη. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Faraday, 1 kWh ηλεκτρικού ρεύματος θα πρέπει να παράγει 0.335 kg αλουμινίου, αλλά μόνο 85-95% αυτής της ποσότητας λαμβάνεται. Αυτή η απώλεια είναι χαρακτηριστική για τις ηλεκτρολυτικές διεργασίες παραγωγής μετάλλων^(36,37).

Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση της διαλελυμένης αλουμίνας με στερεό άνθρακα για το σχηματισμό τετηγμένου αλουμινίου και αερίου διοξειδίου του άνθρακα είναι η ακόλουθη:

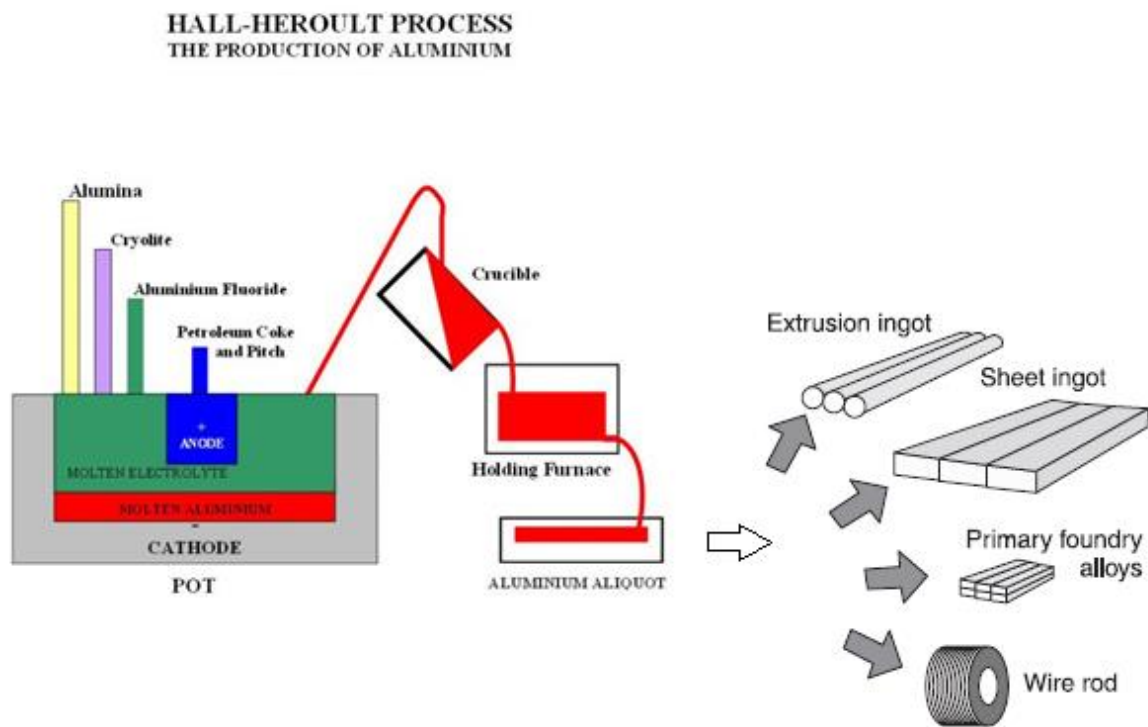


Σε αντιδιαστολή με τα παλαιότερα σχέδια ηλεκτρολυτικών κελιών, τα οποία χαρακτηρίζονταν από μεγάλες και μη τακτικές προσθήκες αλουμίνας, τα σύγχρονα κελιά είναι εξοπλισμένα με αυτοματοποιημένους τροφοδότες, γνωστοί ως τροφοδότες σημείων (point feeders). Η αλουμίνα τροφοδοτείται από ένα δοχείο ή μια χοάνη, η οποία είναι ενσωματωμένη στην υπερκατασκευή του κελιού. Δύο έως πέντε ογκομετρικοί τροφοδότες προσθέτουν στη συνέχεια διαδοχικά περίπου 1 kg αλουμίνας ανά λεπτό. Οι μικρές προσθήκες ενισχύουν την ικανότητα της αλουμίνας να διαλύεται και να αναμειγνύεται ταχέως με τον ηλεκτρολύτη. Η περιεκτικότητα αλουμίνας στον ηλεκτρολύτη διατηρείται συνήθως εντός της περιορισμένης κλίμακας 2-3% κ.β. Al_2O_3 . Υψηλότερη περιεκτικότητα σε αλουμίνα μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό υπερβολικών ποσοτήτων αδιάλυτης ιλύος αλουμίνας, που συλλέγεται κάτω από το μεταλλικό επίθεμα. Η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε αλουμίνα διακυβεύει μια αλλαγή στη διαδικασία της ανόδου, η οποία οδηγεί στο λεγόμενο φαινόμενο ανόδου (anode effect)^(36,37,38).

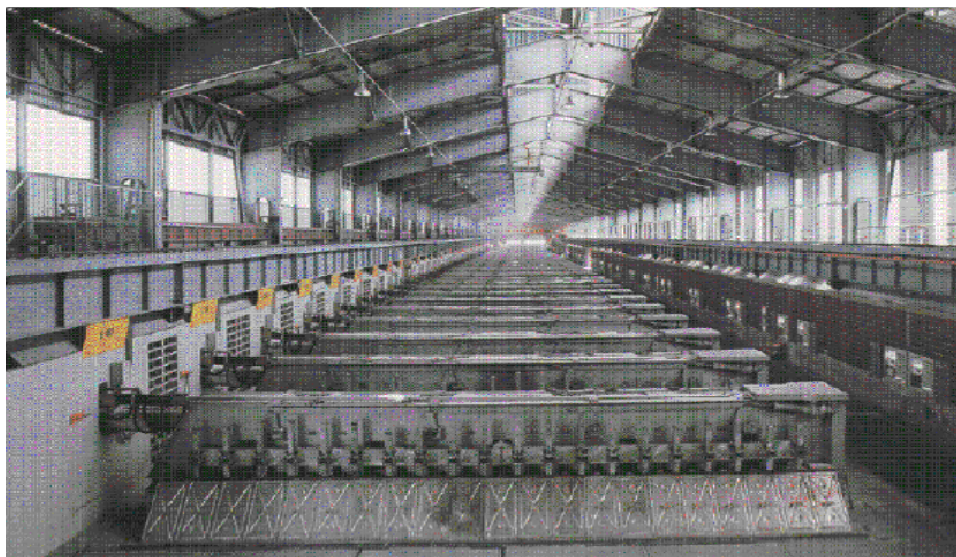
Το φαινόμενο ανόδου προκαλεί πολύ υψηλή τάση κυψελών, μέχρι 30-40 V, σχηματίζοντας ένα ηλεκτρικά μονωτικό στρώμα αερίου κάτω από τις ανόδους. Η σύνθεση αερίου αζώτου στη συνέχεια μεταβάλλεται ώστε να περιέχει κυρίως $\text{CO} (\text{g})$, αλλά επίσης δύο αερίωδεις ενώσεις υπερφθοράνθρακα, $\text{CF}_4 (\text{g})$ και μικρότερες ποσότητες $\text{C}_2\text{F}_6 (\text{g})$, οι οποίες εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Οι ποσότητες αυτών των αερίων μπορούν να υπολογιστούν εκ νέου σε ισοδύναμα CO_2 . Οι υπερφθοράνθρακες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για το περιβάλλον, διότι συμβάλλουν στην καταστροφή της στιβάδας του όζοντος και κατά συνέπεια έχουν λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Ο σχηματισμός αυτών των αερίων μπορεί να μειωθεί μειώνοντας τη συχνότητα των ανόδου (αριθμός επιδράσεων ανόδου ανά κελί ανά ημέρα) και τη διάρκεια της ανόδου (που δίδεται σε λεπτά), στρατηγικές που ακολουθούνται πλέον, κατά κόρον από τον τομέα της βιομηχανίας⁽³⁸⁾.

Εκτός από πρώτη ύλη, η αλουμίνα ενεργεί επίσης ως θερμικός μονωτής όταν βρίσκεται στην κορυφή του αυτό-σχηματισμένου κατεψυγμένου στρώματος πάνω από τον ηλεκτρολύτη. Αυτό εξοικονομεί θερμότητα στο κελί. Η κάλυψη της κορυφής των ανόδων με αλουμίνα ή μείγματα αλουμίνας και θρυμματισμένου στερεού ηλεκτρολύτη, εξοικονομεί θερμότητα και

ελαχιστοποιεί την καύση του άνθρακα ανόδου. Ο τρίτος κύριος ρόλος που εκπληρώνει η αλουμίνα είναι η δέσμευση των εκπομπών φθορίου από τα ηλεκτρολυτικά κελιά, γνωστό ως μέθοδος ξηρού καθαρισμού. Η σκόνη αλουμίνας χρησιμοποιείται για την προσρόφηση του αερίου υδροφθορίου που παράγεται και επίσης για την παγίδευση συμπυκνωμένων δομών φθορίου, κυρίως σωματιδιακού τετραφθορο-αργινικού νατρίου, NaAlF_4 . Η προκύπτουσα δευτεροταγής αλουμίνα στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως υλικό τροφοδοσίας στα κύτταρα, ενώ τα καθαρισμένα καυσάερια που περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα. Στην εικόνα 2.7 απεικονίζεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας Hall-Héroult., ενώ στην 2.8 η διάταξη της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα ^(38,39).



Εικόνα 2.7 : Διάγραμμα ροής διαδικασίας Hall-Héroult.⁽⁴⁾



Εικόνα 2.8 Βιομηχανική διάταξη της διαδικασίας Hall-Héroult ⁽⁴⁾

2.8 Κατάλοιπα επεξεργασίας του βωξίτη

Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κύριο απόβλητο της διαδικασίας Bayer. Είναι το στερεό υπόλειμμα της χώνευσης του βωξίτη με καυστική σόδα, το οποίο αποτίθεται υπό μορφή ιλύος ή ιζήματος. Σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμάται ότι ετησίως παράγονται 70 εκατομμύρια τόνοι ερυθράς ιλύος, οι οποίοι αφορούν σε 750,000 τόνους στην Ελλάδα, 2 εκατομμύρια τόνους στην Ινδία, 30 εκατομμύρια τόνους στην Αυστραλία και σχεδόν 30 εκατομμύρια τόνους στην Κίνα. Η ποσότητα που παράγεται ανά τόνο επεξεργασμένης αλουμίνας ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με τον τύπο του μεταλλεύματος βωξίτη, που χρησιμοποιείται και κυμαίνεται από 0.3 τόνους έως 2.5 τόνους για βωξίτες υψηλής και πολύ χαμηλής ποιότητας αντίστοιχα⁽⁴⁰⁾.

Λόγω του λεπτόκοκκου χαρακτήρα της και της υψηλής αλκαλικότητας της (pH 10-12.5), η απόθεση μεγάλων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος μπορεί να προξενήσει σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η μόλυνση του εδάφους, η ρύπανση των υπογείων υδάτων και η αιώρηση λεπτών σωματιδίων στη θάλασσα. Τα τελευταία χρόνια η διαχείριση και αποθήκευση του αποβλήτου υπόκεινται σε κανονισμούς ώστε να ελαχιστοποιούνται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Το κόστος διαχείρισης της ερυθράς ιλύος είναι δαπανηρό και επιβαρύνει τις βιομηχανίες αλουμινίου, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 2% της τιμής της αλουμίνας⁽⁴⁰⁾.



Εικόνα 2.9 : Απόθεση ερυθράς ιλύος σε κοιλάδα, σε πρώιμο στάδιο, Τζαμάικα⁽⁴¹⁾

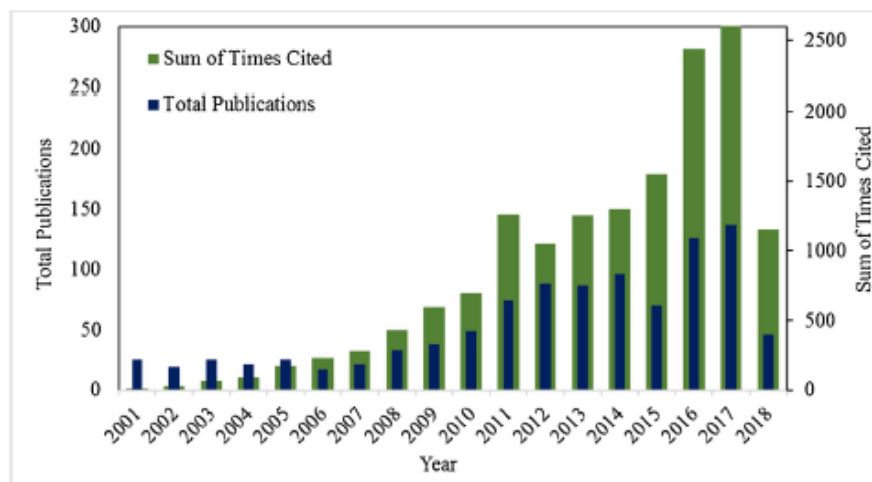
Με την πάροδο των χρόνων, έχει πραγματοποιηθεί συστηματική έρευνα σχετικά με την διαχείριση και τις πιθανές εφαρμογές της ερυθράς ιλύος, ως πρόσθετο τσιμέντων, ως προσροφητικό υλικό αλλά και στην ανάκτηση μετάλλων υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος, ανοίγοντας νέους δρόμους για τη επαναχρησιμοποίηση του βιομηχανικού παραπροϊόντος, με απώτερο σκοπό πρωτίστως τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων αλλά και την οικονομική αξιοποίηση του, εισάγοντας το βωξιτικό απόβλητο εκ νέου στον οικονομικό κύκλο της βιομηχανίας αλουμινίου ⁽⁴⁰⁾.

Κεφάλαιο 3: Η Ερυθρά ιλύς

Στη διεργασία Bayer για την παραγωγή αλουμίνας από βωξίτη, το αδιάλυτο παραπροϊόν, που παράγεται κατά το στάδιο της χώνευσης του βωξίτη με υδροξείδιο του νατρίου σε αυξημένη θερμοκρασία και πίεση, είναι γνωστή ως ερυθρά ιλύς (red mud) ή υπόλειμμα βωξίτη (bauxite residue). Το κύρια συστατικά της είναι οξείδια του σιδήρου, του αλουμινίου, του πυριτίου και του τιτανίου, ενώ εντοπίζονται και ποσότητες ιχνοστοιχείων όπως σπάνιων γαιών αλλά και ραδιενεργών στοιχείων ⁽⁴¹⁾.

Ένα σημαντικό ζήτημα το οποίο απασχολεί όλες τις βιομηχανίες αλουμινίου ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, αποτελεί η διαχείριση και η αποθήκευση των τεράστιων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος, που παράγονται κάθε χρόνο σε παγκόσμιο επίπεδο. Το υπόλειμμα βωξίτη αποτίθεται ως ξηρό υλικό ή ως «πολτός» (μερικώς ξηραμένο) με συγκέντρωση στερεών 30-60% και υψηλή ιοντική ισχύ σε εγκαταλελειμμένες χερσαίες εκτάσεις, συνήθως κοντά στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Οι περιβαλλοντικές συνέπειες που σχετίζονται με την διάθεση της ερυθράς ιλύος έγκεινται στο υψηλό της pH (10-13), στη διείσδυση αλκαλίων, ιχνοποσοτήτων βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών στοιχείων σε υπόγεια ύδατα με επιπτώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα, στα αιωρούμενα σωματίδια σκόνης λόγω του λεπτόκοκκου χαρακτήρα της και την κατάληψη μεγάλων χερσαίων εκτάσεων ως χώρων αποθήκευσης⁽⁴²⁾.

Τα τελευταία χρόνια, ολοένα και αυξανόμενη είναι η τάση για εκτεταμένες μελέτες σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις αλλά και την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος σε πληθώρα εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, τα οικοδομικά υλικά, τις περιβαλλοντικές εφαρμογές και την κατάλυση. Στην εικόνα 3.1 αποτυπώνεται η κατανομή 997 δημοσιεύσεων και 14.699 αναφορών για την ερυθρά ιλύ την περίοδο 2001-2018⁽⁴³⁾.



Εικόνα 3.1: Κατανομή δημοσιεύσεων και αναφορών για την ερυθρά ιλύ την περίοδο 2001-2018⁽⁴³⁾

3.1 Σύσταση ερυθράς ιλύος

Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το κύριο λεπτόκοκκο παραπροϊόν της παραγωγής αλουμίνας μέσω της διαδικασίας Bayer, με τα παγκόσμια αποθέματα να κυμαίνονται άνω των 2.7 δισεκατομμυρίων τόνων. Η κατανομή μεγέθους σωματιδίων είναι συνήθως μικρότερη από 75 μm για 90% κ.β. σωματιδίων ερυθράς ιλύος, ενώ η ειδική επιφάνεια του στερεού εμφανίζει ένα εύρος τιμών μεταξύ 10 -30 m² / g, ανάλογα με το βαθμό λειοτρίβησης του βωξίτη⁽⁴⁰⁾.

Με το πέρας της δύλισης αλουμίνας, έχει αποδειχθεί ότι η σύσταση της ερυθράς ιλύος περιλαμβάνει υπολείμματα βωξίτη καθώς και ορισμένα άλλα συμπληρωματικά στοιχεία (όπως Ca και αλκάλια), που προστίθενται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Οι κύριοι παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται η σύσταση της ερυθράς ιλύος είναι η γεωγραφική θέση του κοιτάσματος βωξίτη, ο τύπος του βωξίτη καθώς και οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιήθηκε η διαδικασία Bayer ⁽⁴⁰⁾.

Η τυπική σύσταση της ερυθράς ιλύος, συμπεριλαμβανομένων των κύριων (Fe, Al, Si, Ca, Na) και δευτερευόντων στοιχείων (Ga, Sc, V κ.α) παρουσιάζεται στον πίνακα 3.1., ενώ στον πίνακα 3.2 φαίνεται η κύρια σύσταση δειγμάτων ερυθράς ιλύος διαφόρων χωρών^(40,44-49).

Πίνακας 3.1: Τυπική χημική σύσταση ερυθράς ιλύος σε κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία⁽⁴⁴⁻⁴⁹⁾

Οξείδια κυρίων στοιχείων	Περιεκτικότητα % κ.β.	Δευτερεύοντα στοιχεία	Συγκέντρωση mg/Kg	Δευτερεύοντα στοιχεία	Συγκέντρωση mg/Kg
Fe ₂ O ₃	30-60	U	50-60	Mn	85
Al ₂ O ₃	10-20	Ga	60-80	Y	60-150
SiO ₂	3-50	V	730	Ni	31
Na ₂ O	2-10	Zr	1230	Zn	20
CaO	2-8	Sc	60-120	Lns	0.1-1
TiO ₂	Ίχνη-25	Cr	497	Th	20-30

*Lns: Λανθανίδες

Πίνακας 3.2 : Σύσταση ερυθράς ιλύος σε κύρια στοιχεία, από διάφορες χώρες.⁽⁵⁰⁾

Χώρα	Βιομηχανική μονάδα	Περιεκτικότητα % κατά βάρος					
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Ιταλία	Euroalumina	35,2	20	9,2	11,66	7,5	6,7
Τουρκία	Seydisehir	36,9	20,4	4,9	15,7	10,1	2,2
Ηνωμένο Βασίλειο	ALCAN	46	20	20	5	8	1
Γαλλία	Aluminum Pechiney	26,6	15	15,76	4,9	1	22,2
Καναδάς	ALCAN	31,6	20,6	6,2	8,8	10,3	1,6
Αυστραλία	AWAAK	28,5	24	4,1	18,8	3,4	5,2
Βραζιλία	Alunorte	45,6	15,1	3,3	15,6	7,5	1,2
Γερμανία	AOSG	44,8	16,2	12,3	5,4	4	5,2
Ισπανία	Alcoa	37,5	21,2	11,4	4,4	3,6	5,5
Η.Π.Α	RMC	35,5	18,4	6,3	8,5	6,1	7,7
Ελλάδα	Μυτιληναίος Α.Ε.	44,6	20,2	5,7	5,3	2,3	9,1

Πολυετής έρευνα της ελληνικής ερυθράς ιλύος από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. με επιβλέπουσα την Καθ. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου έχει δείξει ότι το ελληνικό βωξιτικό απόβλητο πέραν των κυρίων στοιχείων είναι πλούσιο και σε πλήθος πολύτιμων μετάλλων μεταξύ των οποίων και οι σπάνιες γαίες με σχεδόν σταθερή σύσταση διαχρονικά (Πιν.3.3). Συγκεκριμένα περιέχει ~ 1Kg REEs/ t. ερυθράς ιλύος , ενώ το σκάνδιο ανέρχεται ~113 mg/Kg ερυθράς ιλύος ποσότητα που πλησιάζει αυτή των κύριων πηγών του μετάλλου. Η υψηλή συγκέντρωση σε σκάνδιο το κατατάσσει στις πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές πηγές ανάκτησης του στοιχείου⁽⁵¹⁻⁵³⁾.

Πίνακας 3.3 : Σύσταση ελληνικής ερυθράς ιλύος σε σκάνδιο και σπάνιες γαίες σε g/t (1993-2016) ⁽⁵¹⁻⁵³⁾

	E.I 1993	E.I 2001	E.I 2007	E.I 2012	E.I 2014	E.I 2016	Μέση Τιμή
Σπάνιες γαίες	986,1	868,0	1010,5	1040,3	729,7	856,0	915,1± 118,2
Sc	127,9	107,0	130,0	110,0	104,7	98,0	112,9 ± 13

Επιπλέον στη χημική σύσταση του υλικού διαπιστώνεται και πληθώρα οργανικών ενώσεων, εκτός από τα ανόργανα συστατικά. Συγκεκριμένα έχουν ανιχνευθεί: πολυβασικές ενώσεις, πολυυδροξυ-οξέα, αλκοόλες, φαινόλες, χουμικά και φουλβικά (humic and fulvic) οξέα, υδατάνθρακες, σουκινικά (σουκινικό ή ηλεκτρικό ή βουτανοδιοϊκό οξύ) άλατα νατρίου, οξικά και οξαλικά οξέα που προσδίδουν χαρακτηριστική οσμή στο απόβλητο και προέρχονται από αποσύνθεση υπολειμμάτων βλάστησης. Η έκθεση σε ακραίες αλκαλικές οξειδωτικές συνθήκες, οδηγεί σε αποσύνθεση και διάσπαση των ενώσεων σε απλούστερες ενώσεις κυρίως οξικό και οξαλικό οξύ ενώ μεταξύ των αλάτων κυριαρχεί το οξαλικό νάτριο.⁽⁴³⁾

Σχετικά με την ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος ο αιματίτης (Fe₂O₃), ο μαγνητίτης (Fe₃O₄), ο πυρίτης (FeS₂), ο σιδερίτης (FeCO₃) και ο γκαιτίτης (FeOOH) συνιστούν τα κύρια ορυκτά σιδήρου που απαντώνται σε αυτήν , από 300 ορυκτές φάσεις που περιέχουν σίδηρο.⁽⁵⁰⁾ Αναλυτικά οι ορυκτές φάσεις που έχουν εντοπιστεί στην ερυθρά ιλύ παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.4 : Ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος⁽⁵⁰⁾

Χημικό Στοιχείο	Χημικός Τύπος Ορυκτού	Ονοματολογία ορυκτού
Al	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$ $\gamma\text{-AlO(OH)}$ $\alpha\text{-AlO(OH)}$	Γκιψίτης Βοεμίτης Διάσπορο
Al-Si	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Καολινίτης Αλοσίτης
Fe	$\alpha\text{-FeO(OH)}$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ FeS_2 Fe CO_3	Γκαιίτης Αιματίτης Μαγνητίτης Μαγγελμίτης Φερυδρίτης Πυρίτης Σιδερίτης
Ti	TiO_2 (ccp) TiO_2 (hcp) FeTiO_3 CaTiO_3	Ανατάση Ρουτίλιο Ιλμενίτης Περοβσκίτης
Na,Ca	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2 \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Σοδαλίτης Κρανκινίτης
Si	SiO_2	Χαλαζία
Σπάνιες γαίες	$(\text{Ce, La, Pr, Nd, Th, Y})\text{PO}_4$ YPO_4	Μοναζίτης Ξενότιμο

3.2 Αποθήκευση, διαχείριση και περιβαλλοντικές επιπτώσεις της ερυθράς ιλύος

Ένα ζήτημα παγκοσμίας εμβέλειας, που πρέπει να αντιμετωπίσουν οι βιομηχανικές μονάδες αλουμίνας αφορά τη διάθεση των παραγόμενων τεράστιων ποσοτήτων ερυθράς ιλύος. Στις μέρες μας, η επικρατέστερη μέθοδος διαχείρισης είναι η στεγανή στοίβαξη, κατά την οποία οι μεγαλύτεροι όγκοι νερού, που περιέχονται στο παραπροϊόν απομακρύνονται, μειώνοντας την περιεκτικότητα σε καυστικό νάτριο, καθιστώντας το υλικό ασφαλέστερο για αποθήκευση και περαιτέρω χρήση, ενώ το καυστικό νάτριο επιστρέφει στη διαδικασία Bayer^(41,54).

Η ξηρή στοίβαξη εξασφαλίζει τη σταθερή και ασφαλή διάθεση της ερυθράς ιλύος ενώ περιορίζει σημαντικά την περιβαλλοντική μόλυνση. Η μεταφορά στους χώρους αποθήκευσης γίνεται είτε με φορτηγά είτε με μίαντες ανάλογα με την απόσταση του χώρου αποθήκευσης από τη μονάδα, όπως παρουσιάζεται στις εικόνες 3.2 ⁽⁵⁵⁾.



Εικόνα 3.2: Στεγανή στοίβαξη ερυθράς ιλύος στο χώρο απόθεσης⁽⁵⁵⁾

Ανάμεσα στις ογδόντα τέσσερις βιομηχανικές μονάδες αλουμίνας διεθνώς, διαπιστώνεται ότι οι επτά απορρίπτουν την ερυθρά ιλύ στη θάλασσα εξαιτίας της έλλειψης κατάλληλων μεγάλων εκτάσεων, με σοβαρές επιπτώσεις στο οικοσύστημα ⁽⁵⁴⁾. Άλλες πάλι ακολουθούν τη διαδικασία απόθεσης σε λίμνες (red mud ponds), όπου η ερυθρά ιλύς απορρίπτεται ως πολφός μέσω αγωγών (Εικόνα 3.3)



Εικόνα 3.3 : Απόθεση ερυθράς ιλύς σε λίμνες ⁽⁵⁶⁾

Ακόμα όμως και η ξηρή αποθήκευση του αποβλήτου εγκυμονεί κινδύνους ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καθώς σχηματίζονται σημαντικές ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων σκόνης πλησίον των περιοχών απόρριψης της ξηρής λάσπης εξαιτίας του λεπτόκοκκου χαρακτήρα της. Επιπλέον, υδατοδιαλυτές ενώσεις, που περιέχονται στο απόβλητο, όπως το ανθρακικό νάτριο, το υδροξείδιο του νατρίου και το δι-ανθρακικό νάτριο, συμπαρασύρονται από βρόχινα ύδατα και μολύνουν το έδαφος και τα ποτάμια. Μία ακόμα περιβαλλοντική επίπτωση της ερυθράς ιλύος είναι η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος στην επιφάνεια του εδάφους, το οποίο παρεμποδίζει την ανάπτυξη βλάστησης εξαιτίας των μεγάλων τιμών υδραυλικής αγωγιμότητας η οποία οδηγεί σε μείωση της αλατότητας και του pH του εδάφους. Επιπλέον, η μη αποστράγγιση της ερυθράς ιλύος και κατ' επέκταση οι υψηλές τιμές αλκαλικότητας (10-13) καθιστούν υψηλά τα επίπεδα διαλυτότητας των Fe και Al, έναν άμεσο κίνδυνο για την ανάπτυξη της υπάρχουσας χλωρίδας. ^(41,54)

Στην εικόνα 3.2 απεικονίζεται η περιοχή διάθεσης παραπροϊόντων επεξεργασίας βωξίτη στη περιοχή της Σκωτίας



Εικόνα 3.4: Έκταση απόθεσης ερυθράς ιλύος στη περιοχή της Σκωτίας ⁽⁴¹⁾

Η ελληνική ερυθρά ιλύς αποτελεί παραπροϊόν της ελληνικής βιομηχανίας αλουμινίου του Ομίλου ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε., οι εγκαταστάσεις της οποίας βρίσκονται στα Άσπρα Σπίτια Βοιωτίας (Εικ.3.5). Τα τελευταία δέκα χρόνια σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία το βωξιτικό απόβλητο παραλαμβάνεται ύστερα από απομάκρυνση της υγρασίας με τη χρήση φιλτρόπρεσσας, με τη μορφή σιδηροαλουμίνης (Εικ.3.6). Το τελικό ποσοστό υγρασίας του αποβλήτου είναι 25% της αρχικής ερυθράς ιλύος ενώ αποτίθεται με τη διαδικασία της στοίβαξης σε χερσαίους χώρους αποθήκευσης πλησίον των βιομηχανικών εγκαταστάσεων⁽⁵⁷⁾.



Εικόνα 3.5: Εγκαταστάσεις της ελληνικής βιομηχανίας αλουμινίου ‘ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.’⁽⁵⁷⁾



Εικόνα 3.6: α) Λειοτριβημένη ξηρή ερυθρά ιλύς (αριστερά) και β) σιδηροαλουμίνα (δεξιά)

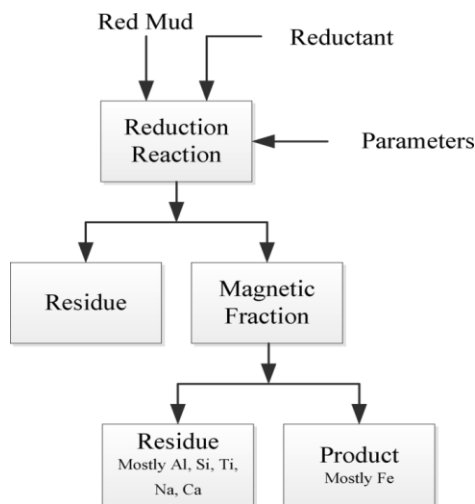
3.3 Αξιοποίηση της κόκκινης λάσπης

Σήμερα, οι βιομηχανίες αλουμινίου επικεντρώνονται περισσότερο στην παραγωγή καθαρότερου υπολείμματος από βωξίτη. Η περιβαλλοντική ανησυχία, που συνδέεται με την ερυθρά ιλύ πηγάζει από τις υψηλές τιμές pH (10-13) και τις μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων. Έχουν πραγματοποιηθεί πολυάριθμες προσπάθειες διεθνώς, για την εξεύρεση κατάλληλων εφαρμογών για το υλικό, ώστε να αντιμετωπισθούν πλήρως οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις στο άμεσο μέλλον⁽⁵⁷⁾. Οι κυριότεροι τρόποι διαχείρισης αποτελούν⁽⁴⁰⁻⁴³⁾ :

1) *Η ανάκτηση πολύτιμων στοιχείων:* Ένας σημαντικός αριθμός τεχνικών έχει εφαρμοστεί για την ανάκτηση των πολύτιμων στοιχείων από την ερυθρά ιλύ στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η υδρομεταλλουργική κατεργασία (έκπλυση) με οξέα, η πυρομεταλλουργική ανάκτηση, ο μαγνητικός διαχωρισμός, ο διαχωρισμός με τη μέθοδο ρευστοποιημένης κλίνης και οι βιοτεχνολογικές τεχνικές.

Η υδρομεταλλουργική κατεργασία με οξέα (leaching) αποτελεί τη συνηθέστερη τεχνική ανάκτησης σπανίων γαιών και σκανδίου, διότι συνιστά ιδιαίτερα απλή και αποτελεσματική διεργασία. Πληθώρα συμβατικών ανόργανων και οργανικών οξέων έχουν χρησιμοποιηθεί ως παράγοντες εκχύλισης πολύτιμων μετάλλων από την ερυθρά ιλύ, ενώ έχουν μελετηθεί και διάφορες αλκαλικές ενώσεις. Κατά γενική ομολογία, τα οργανικά οξέα εμφανίζουν χαμηλά ποσοστά ανάκτησης σπανίων γαιών, ενώ οι αλκαλικές ενώσεις δρουν παρεμποδιστικά σε ακόλουθες διεργασίες απομόνωσης και καθαρισμού του ανακτώμενου μετάλλου^(51-53,59-61). Η τεχνική leaching περιγράφεται με περισσότερες λεπτομέρειες στο Κεφάλαιο 5.

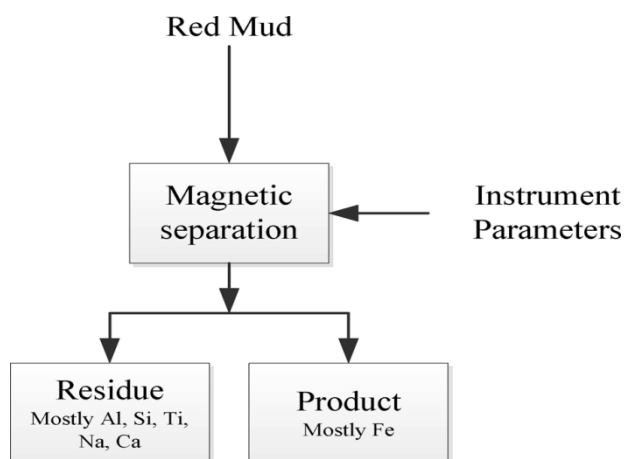
Η πυρομεταλλουργική ανάκτηση (διάγραμμα ροής, Ε 3.7) έχει μελετηθεί ιδιαίτερα για το σίδηρο. Κατά την διαδικασία αυτή προστίθενται αναγωγικά μέσα άνθρακα στο υλικό και θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1000 °C) σε ηλεκτρικό φούρνο. Ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης) το προκύπτον προϊόν είτε διαχωρίζεται με τη χρήση μαγνητικού πεδίου είτε τήκεται απευθείας μέχρι να παραχθεί χυτοσίδηρος^(54,62). Η ερευνητική ομάδα του Guo⁽⁶³⁾, διαπίστωσε ότι κατά την τήξη του στερεού μίγματος ερυθράς ιλύς/οργανικών στερεών παρελήφθη προϊόν με 95.2% περιεκτικότητα σε σίδηρο. Από μία άλλη οπτική, η ομάδα του Samouhos⁽⁶⁴⁾ πραγματοποίησε την τήξη του αρχικού στερεού μίγματος με φούρνο μικροκυμάτων, ώστε να μειωθεί ο χρόνος θέρμανσης, ενώ το προϊόν που προκύπτει έπειτα του μαγνητικού διαχωρισμού περιέχει 69.3% σίδηρο. Ανεξάρτητα της πηγής θέρμανσης ή των σταδίων της τεχνικής, το βασικό της μειονέκτημα είναι οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις αλλά και το εύρος των τιμών ανάκτησης του σιδήρου, το οποίο απαιτεί περαιτέρω μελέτη για τη βιομηχανική του εφαρμογή.



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα ροής της πυρομεταλλουργικής ανάκτησης⁽⁵⁴⁾

Ο μαγνητικός διαχωρισμός⁽⁵⁴⁾ (διάγραμμα ροής, Εικ.3.8) βασίζεται στο διαχωρισμό μαγνητικών στοιχείων από μη μαγνητικά υλικά. Όλα τα ορυκτά και τα συστατικά πρέπει θεωρητικά να έχουν απόκριση υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι δύσκολο να εντοπιστεί. Ο άμεσος μαγνητικός διαχωρισμός είναι μια από τις πιθανές τεχνικές για την ανάκτηση του σιδήρου από την κύρια σύσταση του στερεού. Αυτή η

μέθοδος έχει μειωμένο ενεργειακό κόστος σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ανάκτησης όπως η πυρομεταλλουργική ανάκτηση. Η ποσότητα του προϊόντος που παράγεται από μαγνητικό διαχωρισμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σιδήρου και το υπόλειμμα μπορεί να χρησιμοποιηθούν σε δομικά υλικά. Βασικό χαρακτηριστικό της διεργασίας είναι η έλξη ορυκτών μαγνητιτή με μέγεθος άνω των 90μm, ενώ η ανάκτηση του σιδήρου κυμαίνεται γύρω στο 10% της ερυθράς ιλύος. Αν και ο βαθμός ανάκτησης όσο και ο ρυθμός της είναι σε χαμηλά επίπεδα, είναι δυνατόν με προκατεργασία του υλικού να επιτευχθεί ο μετασχηματισμός του αιματίτη σε μαγνητιτή και να καταγραφούν βελτιωμένες αποδόσεις.^(44,62)



Εικόνα 3.8: Διάγραμμα ροής του μαγνητικού διαχωρισμού⁽⁵⁴⁾

Πρόσφατα, η διαδικασία ρευστοποιημένης κλίνης έχει κερδίσει αξιοσημείωτη προσοχή λόγω ορισμένων πλεονεκτημάτων, μεταξύ των οποίων είναι το χαμηλότερο λειτουργικό κόστος και οι περισσότερες επιλογές για τη διαχείριση μικρότερων ποσοτήτων. Πιστεύεται ότι ένας αποτελεσματικός διαχωρισμός της ερυθράς ιλύος θα μπορούσε να επιτευχθεί με χρήση ενός διαχωριστή μικροφουσαλίδων ρευστοποιημένης κλίνης με μία σταθερή και ομοιόμορφη πυκνότητα. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι τα μεγέθη των φουσαλίδων αυξάνονται με αύξηση των μεσαίων σωματιδίων. Ο σχηματισμός φουσαλίδων σχετικά μεγάλων σωματιδίων ήταν δύσκολο να επιτευχθεί, όπως και η σταθερή και ομοιόμορφη ρευστοποίηση των μικροσκοπικών

σωματιδίων λόγω των ισχυρότερων δυνάμεων μεταξύ αυτών. Η ποιότητα του διαχωρισμού εξαρτάται από παράγοντες, που περιλαμβάνουν έναν ορθολογικό σχεδιασμό, σταθερή και καλά καθορισμένη ροή αέρα, τον έλεγχο της τροφοδοσίας, την εξάλειψη της σύγκρουσης σωματιδίων και τη μείωση του στροβιλισμού. Τα ποσοστά ανάκτησης μετάλλων πρέπει να καταγραφούν σε μελλοντικές μελέτες, συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, της θερμοκρασίας και της ταχύτητας ρευστοποίησης, ώστε να είναι σε θέση η μέθοδος να εφαρμοστεί μεταγενέστερα.⁽⁶⁵⁾

Οι βιοτεχνολογικές μέθοδοι είναι σε θέση να αποτελέσουν μία νέα, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον επιλογή για την ανάκτηση μετάλλων από την ερυθρά ιλύ, συγκριτικά με τις συμβατικές τεχνικές. Γενικά στις διεργασίες βιο-αποδόμησης (bioleaching) λαμβάνει χώρα ανάκτηση των μετάλλων με τη χρήση μικροοργανισμών τυπικά των μυκήτων και των βακτηρίων, ενώ για την περίπτωση υπολειμμάτων επεξεργασίας βωξίτη, αποκλείονται τα βακτήρια διότι δεν μπορούν να επιβιώσουν σε υψηλές τιμές pH. Ωστόσο, οι μύκητες είναι ανθεκτικοί σε άκρως αλκαλικές συνθήκες και λειτουργικοί όντας σε θέση να εκκρίνουν μεταβολίτες όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα και οργανικά οξέα σε ένα οργανικό μέσο. Οι διαδικασίες bioleaching είναι εκτενώς μελετημένες μέθοδοι για τον περιορισμό των διάφορων σιδηρούχων ακαθαρσιών και του διαχωρισμού του σιδήρου από τα μεταλλεύματα. Η διαλυτότητα των ενώσεων σιδήρου μπορεί να βελτιωθεί με συμπλοκοποίηση παρουσία καρβοξυλικών οξέων (πυροσταφυλικό, χουμικό, οξαλικό, μηλικό, κιτρικό). Μια οικονομική μελέτη βασισμένη στο κόστος των αναλώσιμων χημικών ουσιών έδειξε ότι η έκπλυση με κιτρικό οξύ είναι 2 φορές πιο ακριβή σε σύγκριση με το bioleaching, εν αντιθέσει με την έκπλυση με θειικό οξύ η οποία είναι σαφώς πιο οικονομική διεργασία. Η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων μέσω bioleaching μπορεί να αποτελέσει μία πιο φιλική προς το περιβάλλον επιλογή, όμως ακόμα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής περιλαμβάνουν τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης σε περιπτώσεις όπως οι ελαφρές σπάνιες γαίες, άγνωστη συνεκχύλιση κύριων στοιχείων, ενώ το pH υποβαθμίζει την ανάκτηση του οξειδίου του σιδήρου. Ως εκ τούτου, η έρευνα βρίσκεται σε εξέλιξη και πλήθος αναλύσεων πρέπει να διεξαχθούν, ώστε να επιβεβαιωθεί ότι το bioleaching συνιστά μία οικονομικά βιώσιμη τεχνολογική διεργασία για την ανάκτηση των πολύτιμων στοιχείων καθώς και εάν είναι δυνατή η περαιτέρω εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα.⁽⁶⁶⁻⁶⁸⁾

2) *Οικοδομικά υλικά*: Σημαντικός αριθμός κατασκευαστικών υλικών έχει αξιοποιηθεί ως μέσο ενίσχυσης την ερυθρά ιλύ στην κύρια σύσταση του, όπως το τσιμέντο, το γυαλί, τα κεραμικά, τα γεωπολυμερή καθώς τα τούβλα και τα κεραμίδια.

Η ερυθρά ιλύς από τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης αποτελείται από ένα σημαντικό ποσό β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ κοινός πηκτικός παράγοντας στην παραγωγή δομικών υλικών.⁽⁶⁹⁾ Το 1965 η ίδρυση του εργοστάσιο παραγωγής τσιμέντου με πρόσθετα υπολείμματα βωξίτη της Shandong Aluminum Co. στην Κίνα, οδήγησε στην παραγωγή τσιμέντου 1100 χιλιάδων τόνων το 1985. Έως το 1998, καταναλώθηκε σημαντική ποσότητα ερυθράς ιλύος για την παραγωγή τσιμέντου, εκτιμώμενη άνω των 6 εκατομμυρίων τόνων.⁽⁵⁰⁾ Ο Feng ασχολήθηκε ερευνητικά με την παραγωγή του τυποποιημένου Portland 42.5 τσιμέντου με χρήση θερμικά ενεργοποιημένης ερυθράς λάσπης. Αυτός ο μηχανισμός συνέβαλε στην μαζική χρήση της ερυθράς ιλύος, καθώς αποτελούσε το 50% του βάρους του παραγόμενου σκυροδέματος. Η αντοχή σε κάμψη και θλίψη του κατασκευασμένου σκυροδέματος ήταν ίδιας τάξης, ή ακόμα και μεγαλύτερη, του κλασσικού σκυροδέματος, εκπληρώνοντας τις μηχανικές απαιτήσεις για χρήση σε κατασκευαστικά υλικά πεζοδρομίων⁽⁷⁰⁾. Επιπλέον, σύμφωνα με την μελέτη της ερευνητικής ομάδας του Nikbin σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του ελαφρού βάρους σκυροδέματος που περιέχει ερυθρά ιλύ, συμπεραίνεται ότι συνιστά μία εξαιρετική μέθοδο ανακύκλωσης του παραπροϊόντος ιδιαίτερα φιλική προς το περιβάλλον. Παρόλα αυτά, δύο κατασταλτικοί παράγοντες σχετικά με τη μαζική χρήση ερυθράς ιλύος στη βιομηχανία παραγωγής τσιμέντου, αποτελούν το κόκκινο χρώμα της και το κόστος μεταφοράς. Ως αποτέλεσμα, ένα πολύ μικρό ποσό αποβλήτου στην πραγματικότητα αξιοποιείται για την προετοιμασία του τσιμέντου, μικρότερο του 5% των καθημερινώς αυξανόμενων ποσοτήτων του, συνεπώς δε θεωρείται ακόμη αποτελεσματικός τρόπος αξιοποίησης του αποβλήτου.⁽⁷¹⁻⁷²⁾

Παραδοσιακά, τα προϊόντα από γυαλί-κεραμικά είναι ακριβά και κατασκευάζονται από καθαρές πρώτες ύλες. Μία μέθοδος ανακύκλωσης της ερυθράς ιλύς είναι η παραγωγή υάλινων και κεραμικών προϊόντων δεδομένου ότι περιέχει διάφορες ορυκτές φάσεις, συμπεριλαμβανομένων των Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 και SiO_2 . Η χημική δομή της προσομοιάζει τα παραγόμενα γυάλινα κεραμικά. Ως εκ τούτου, έχουν πραγματοποιηθεί πρόσφατα αρκετές ερευνητικές μελέτες, οι οποίες έχουν αξιολογήσει τη συμβατότητά της με την κατασκευή

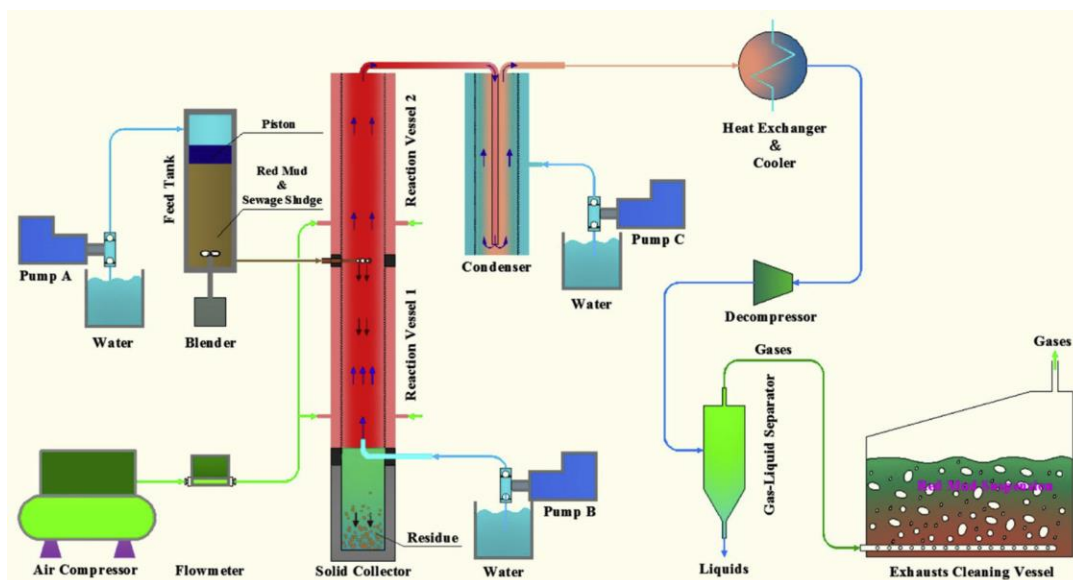
υάλινων κεραμικών όπως ένα κεραμικό γυαλί γνωστό ως $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ που κατασκευάστηκε επιτυχώς συνδυάζοντας ιπτάμενη τέφρα και ερυθρά ιλύ. ⁽⁷³⁾

Ως γεωπολυμερές ορίζεται ένα συνθετικό αργιλοπυριτικό υλικό με πιθανές εφαρμογές ως σύνθετο υλικό σε προηγμένα υψηλής τεχνολογίας κεραμικά. Τα γεωπολυμερή θεωρούνται μια καλή επιλογή να αντικατασταθεί η χρήση τσιμέντου Portland ενώ ως σύνθετα υλικά υψηλής τεχνολογίας χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους κλάδους, όπως στην άμυνα, τα διαστημικά προϊόντα, τη ναυτιλία, την αεροδιαστημική, τις υγρές και πετροχημικές επεξεργασίες. ⁽⁴⁰⁾ Η ερυθρά ιλύς έχει εφαρμοσθεί συνεργιστικά με την ιπτάμενη τέφρα για τη δημιουργία γεωπολυμερών. Οι βιομηχανικές μονάδες αλουμινίου τυπικά παράγουν ερυθρά ιλύ και η πλειονότητα αυτών και τέφρα, ως εκ τούτου, η συνδυαστική χρήση των παραπροϊόντων θεωρείται ιδιαίτερα αποδοτική λόγω του μειωμένου κόστους μεταφοράς τους ενώ διευκολύνεται και η συνολική διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων. Η διαδικασία γεωπολυμερισμού περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση ερυθράς ιλύος και ενός διαλύματος πυριτικού αλκαλιμετάλλου σε εξαιρετικά αλκαλικό περιβάλλον. Ειδικότερα η ερευνητική ομάδα της Γιαννοπούλου (2009) μελέτησαν το γεωπολυμερισμό της ερυθράς ιλύος και της σκωρίας που προκύπτει από την παραγωγή σιδηρονικελούχων μεταλλευμάτων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός προηγμένου ανόργανου πολυμερικού υλικού με αντοχή στη θλίψη στα 21 Μpa και απορρόφηση ύδατος μικρότερη από 3%⁽⁷⁴⁾. Επιπλέον εκτεταμένες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και στο ενισχυμένο με ερυθρά ιλύ σκυρόδεμα με ιδιαίτερα ελπιδοφόρα αποτελέσματα, ωστόσο σε κάθε περίπτωση η απουσία τεχνολογίας μέχρι στιγμής που σχετίζεται με την παραγωγή γεωπολυμερών σε ευρεία κλίμακα, καθιστά το ζήτημα αποκλειστικά ερευνητικό.

3) *Έλεγχος της περιβαλλοντικής ρύπανσης:* Ιδιαίτερα καινοτόμος τομέας αξιοποίησης ενός ρύπου, αποτελούν οι λεγόμενες πράσινες εφαρμογές, όπως η επεξεργασία λυμάτων, η αποκατάσταση του εδάφους και ο καθαρισμός θειούχων αέριων ρύπων.

Ως υλικό χαμηλού κόστους και υψηλής ειδικής επιφάνειας, η ερυθρά ιλύς έχει μελετηθεί στην δέσμευση ρύπων όπως τοξικά βαρέα μέταλλα, ανόργανα ανιόντα, (φθοριούχα, νιτρικά, φωσφορικά), οργανικές ενώσεις (φαινολικές ενώσεις, βαφές) και βακτήρια. Μία εκ των πολλών

ερευνών, πραγματοποιήθηκε από τον Zhu, όπου μελετήθηκε η απομάκρυνση των ιόντων καδμίου από ένα υδατικό διάλυμα με χρήση ακατέργαστης ερυθράς ιλύος καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι επιτευχθεί σε υψηλά ποσοστά προσρόφηση των ιόντων ενώ η συνολική διεργασία ήταν ενδόθερμη⁽⁷⁵⁾. Επιπροσθέτως, από τις διάφορες μελέτες διαφαίνεται ότι η θερμική επεξεργασία του υλικού ή/και η όξινη επεξεργασία του αναβαθμίζει την προσροφητική του ικανότητα. Ωστόσο, η ανακύκλωση και η αναγέννηση μετά την εφαρμογή είναι το κύριο μειονέκτημα για τη χρήση ως προσροφητική ουσία. ⁽⁵⁰⁾ Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής μίας ακόμη εφαρμογής στην επεξεργασία λυμάτων από τον Chen⁽⁷⁶⁾ και την ομάδα του, όπου η ερυθρά ιλύς αξιοποιείται σε ένα σύστημα υπερκρίσιμης οξείδωσης νερού.



Εικόνα 3.9 : Υπερκρίσιμη οξείδωση ύδατος με χρήση ερυθράς ιλύος⁽⁷⁶⁾

Ολοένα και μεγαλύτερες διαστάσεις λαμβάνει και η ρύπανση του εδάφους σήμερα, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα βαρέα μέταλλα δεν είναι αποικοδομήσιμα όπως οι οργανικοί ρυπαντές. Το υπόλειμμα επεξεργασίας βωξίτη μπορεί να αποτελέσει ένα πολλά υποσχόμενο μέσο στην επίλυση της ρύπανσης του εδάφους καθώς μπορεί εύκολα να απορροφήσει διαφορετικά μεταλλικά ιόντα, συμπεριλαμβανομένων των Mn^{4+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+} και Co^{3+} , Ένας εναλλακτικός μηχανισμός περιλαμβάνει μια αντίδραση μεταξύ των ανθρακικών και των ιόντων βαρέων μετάλλων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση τους με

καταβύθιση. Όλες οι μελέτες, που έχουν διεξαχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα, υποδεικνύουν θετικά αποτελέσματα για τη δυνητική χρήση του υλικού, όμως είναι λιγοστές οι πληροφορίες για τη δέσμευση αρσενικών ιόντων, που εντοπίζονται κατά κόρον στα εδάφη καθώς και τις επιπτώσεις της ερυθράς ιλύος στα μικροβιακά χαρακτηριστικά του εδάφους όταν εφαρμόζεται σε πραγματικές συνθήκες.⁽⁷⁷⁾

Αδιαμφισβήτητα, ενδιαφέρουσα εφαρμογή της ερυθράς ιλύος αποτελεί ο καθαρισμός αέριων από το SO₂, εφόσον έχει προηγηθεί ενεργοποίηση του υλικού, δηλαδή θέρμανση και ξήρανση. Εκτιμήθηκε ότι το ποσοστό δέσμευσης του διοξειδίου του θείου ανέρχεται στο 100%, ενώ ακόμη και μετά το πέρας 10 κύκλων παρέμεινε στο 94%, λόγω των υψηλών χαρακτηριστικών απορρόφησης και των σημαντικών επιπέδων αλκαλίων. Αυτή η τεχνολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για την επίλυση δύο ζητημάτων την απορρόφηση των τοξικών SO₂ καυσαερίων, καθώς και την εξουδετέρωση της εξαιρετικά αλκαλικής ερυθράς λάσπης. Το υπόλειμμα αποθείωσης μπορεί να ανακυκλωθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου.⁽⁷⁸⁾

4) *Κατάλυση*: Μια άλλη χρήση της ερυθράς λάσπης είναι η χρήση της ως καταλύτης σε έναν αξιοσημείωτο αριθμό αντιδράσεων, στις οποίες συγκαταλέγονται η οξείδωση, η υδρογόνωση υδρογονανθράκων και η υδροχλωρίωση. Τα χαρακτηριστικά, που καθιστούν ελκυστικό το προϊόν ως καταλύτη είναι η ειδική επιφάνεια καθώς και το χαμηλό κόστος της πρώτης ύλης. Απαραίτητο στάδιο προτού χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης αποτελεί η ενεργοποίηση του στερεού με θερμική επεξεργασία, διάλυση κυρίως σιδηρούχων ορυκτών με προσθήκη οξέος, σουλφιδίωση, μείωση του μεγέθους των σωματιδίων καθώς και απομάκρυνση του Na και του Ca. Συγκριτικά με τους κλασσικούς καταλύτες, τα ποσοστά απόδοσης των αντιδράσεων με ερυθρά ιλύ είναι σημαντικά μειωμένα, αλλά και το στερεό μετά το πέρας της κατάλυσης είναι δυνατόν να είναι πιο τοξικό από το αρχικό. Τέλος οι ποσότητες ιλύος που χρησιμοποιούνται είναι μηδαμινές σε σχέση με τις μεγάλες ποσότητες που συσσωρεύονται. Συνεπώς η χρήση αυτή δε συνιστάται ως λύση για την ελάττωση των αποθεμάτων του αποβλήτου.⁽⁷⁹⁾

Κεφάλαιο 4 : Σπάνιες γαίες

Το 2014 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ⁽⁸⁰⁾ συνέταξε κατάλογο κρίσιμων πρώτων υλών, (Critical Raw Materials) δηλαδή πρώτων υλών, που έχουν μεγάλη οικονομική σημασία εξαιτίας της υψηλής ζήτησής τους σε συνδυασμό με τον υψηλό κίνδυνο, που συνδέεται με τη μη εξασφαλισμένη διαθεσιμότητά τους. Στον κατάλογο αυτό, τα οι σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements-REEs) συμπεριλαμβανομένου και του σκανδίου κατέχουν εξέχουσα θέση λόγω της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης τους σε υλικά αιχμής και της μη αξιόπιστης επάρκειάς τους λόγω της έλλειψης οικονομικά αξιοποιήσιμων πηγών ανάκτησής τους, στα οποία συχνά συνυπάρχουν με ραδιενεργά στοιχεία.

Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) τα στοιχεία σπάνιων γαιών αποτελούνται από τα 15 στοιχεία, με ατομικό αριθμό από 57 (λανθάνιο-La) έως 71 (λουτέτσιο-Lu) στον περιοδικό πίνακα, γνωστά και ως "λανθανίδες".⁽⁸¹⁾ και άλλα δύο στοιχεία, το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y). Τα δύο τελευταία συγκαταλέγονται στην ίδια ομάδα γιατί έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά και φυσικές-χημικές ιδιότητες, και συνήθως απαντώνται στα ίδια ορυκτά με τις λανθανίδες. Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε δύο ομάδες σύμφωνα με το ατομικό βάρος τους: τις ελαφριές σπάνιες γαίες (LREE), όπου περιλαμβάνονται τα στοιχεία από το λανθάνιο έως το ευρώπιο (ατομικοί αριθμοί: 57-63) και οι βαριές σπάνιες γαίες (HREE), από το γαδολίνιο έως το λουτέτσιο (ατομικοί αριθμοί: 64 -71). Το ύτριο (ατομικός αριθμός 39), και το σκάνδιο (ατομικός αριθμός 21), ταξινομούνται στις HREE διότι οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες και η ατομική τους ακτίνα προσεγγίζουν περισσότερο αυτή την ομάδα. Ένας ακόμα συνήθης διαχωρισμός των στοιχείων αυτών, που απαντάται στη βιβλιογραφία είναι σε τρεις υποομάδες: τις ελαφριές σπάνιες γαίες LREE (από το λανθάνιο-La έως το σαμάριο-Sm), τις ενδιάμεσες σπάνιες γαίες MREE (από το ευρώπιο-Eu έως το δυσπρόσιο-Dy) και τις βαριές HREE (από το όλμιο-Ho έως το λουτέτσιο-Lu).⁽⁸²⁾

21 Sc Scandium														
39 Y Yttrium														
57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodymium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium

Εικόνα 4.1 : Τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα που συνιστούν την ομάδα των σπανίων γαιών⁽⁸³⁾

4.1 Αποθέματα σπάνιων γαιών

Η εκτιμώμενη μέση συγκέντρωση στοιχείων σπανίων γαιών στο φλοιό της Γης κυμαίνεται περίπου 150-220 ppm, υπερβαίνοντας το όριο πολλών άλλων μετάλλων που εξορύσσονται σε βιομηχανική κλίμακα, όπως ο χαλκός (55 ppm) και ο ψευδάργυρος (70 ppm). Μολονότι παρουσιάζονται σε περίσσεια στη φύση, οι σπάνιες γαίες σπάνια εμφανίζονται σε συμπυκνωμένες μορφές, γεγονός που τους καθιστά οικονομικά δύσκολο να ανακτηθούν. Αντίθετα από τα περισσότερα αλκαλικά και πολύτιμα μέταλλα που εξορύσσονται στο εμπόριο, τα στοιχεία σπανίων γαιών είναι λιγότερο πιθανό να συγκεντρωθούν σε εναπομείναντα κοιτάσματα μετάλλων. Οι κύριες συγκεντρώσεις στοιχείων σπανίων γαιών συνήθως συνδέονται με ασυνήθιστες ποικιλίες πυριγενών πετρωμάτων, δηλαδή αλκαλικών πετρωμάτων και ανθρακικών αλάτων. Συνηθέστερα χρήσιμες συγκεντρώσεις ορυκτών, που φέρουν σπάνιες γαίες εντοπίζονται σε υπολειμματικές εναποθέσεις που σχηματίζονται από τη χημική αποσάθρωση των πυριγενών πετρωμάτων, των πηγματιτών, των εναποθέσεων χαλκού-χρυσού-οξειδίου σιδήρου και των θαλάσσιων φωσφορικών αλάτων⁽⁸²⁾.



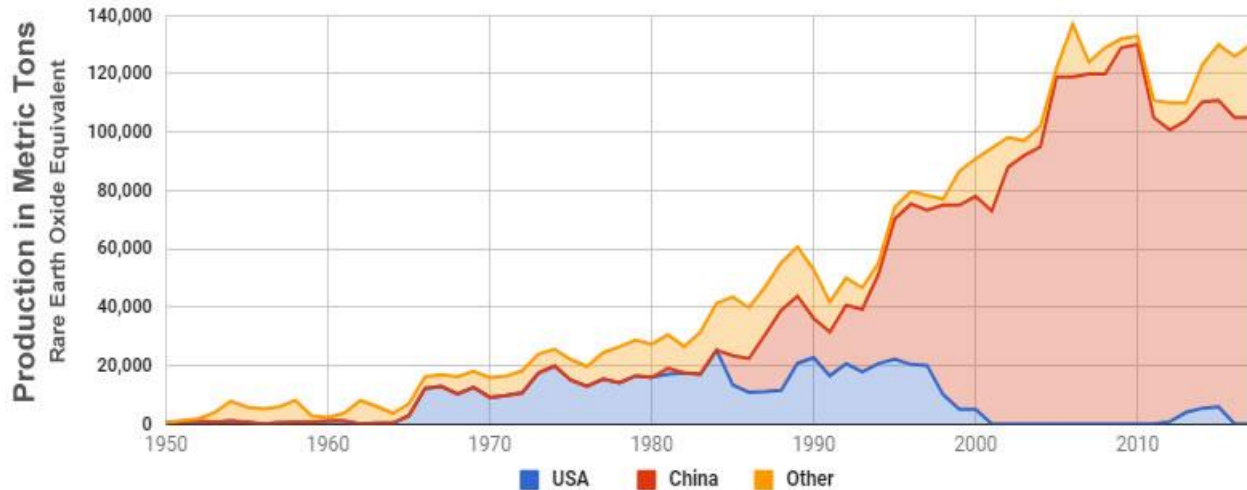
Εικόνα 4.2: Στο κέντρο πρασινοδύμιο,(με φορά ρολογιού) δημήτριο, λανθάνιο, νεοδύμιο, σαμάριο, γαλοδίνιο⁽⁸³⁾

Σχετικά με τα παγκόσμια αποθέματα σπάνιων γαιών στον Πίνακα 4.1 παρατίθενται οι ποσότητες σε τόνους για διάφορες χώρες. Όπως παρατηρείται τα μεγαλύτερα αποθέματα εμφανίζονται στην Κίνα, ενώ ακολουθούν η Βραζιλία και το Βιετνάμ, δεδομένα θεωρητικά που θα αναμενόταν να αντιστοιχούν και στην εικόνα της παραγωγής των προϊόντων και κατ' επέκταση την παγκόσμια αγορά τους. Η πραγματική εικόνα της αγοράς είναι τελείως διαφορετική, δεδομένου ότι η παραγωγή σπάνιων γαιών αποτελεί μονοπώλιο της κινεζικής αγοράς σε ποσοστό 98% το 2010 ενώ σήμερα αντιστοιχεί στο επίσης υψηλό 85%⁽⁸⁴⁻⁸⁵⁾.

Πίνακας 4.1: Δεδομένα σχετικά με τα διεθνή αποθέματα και την παραγωγή σπάνιων γαιών το έτος 2017⁽⁸⁴⁻⁸⁵⁾

Χώρα	Παραγωγή σε τόνους	Αποθέματα σε τόνους	Χώρα	Παραγωγή σε τόνους	Αποθέματα σε τόνους
Η.Π.Α.	-	1.400.000	Μαλάουι	-	140.000
Αυστραλία	20.000	3.400.000	Μαλαισία	300	30.000
Βραζιλία	2000	22.000.000	Ρωσία	3000	18.000.000
Καναδάς	-	830.000	Ν.Αφρική	-	860.000
Κίνα	105.000	44.000.000	Ταϊλάνδη	1600	-
Γροιλανδία	-	1.500.000	Βιετνάμ	100	22.000.000
Ινδία	1.500	6.900.000	Σύνολο	130.000	120.000.000

Η επικράτηση της Κίνας στην αγορά σπάνιων γαιών καθώς και η αυξανόμενη ζήτηση ωθεί τις κυβερνήσεις και τις εταιρίες μεταλλευμάτων στην αναζήτηση μη συμβατικών τύπων αποθεμάτων, συμπεριλαμβανομένων των ιζηματογενών και υπολειμματικών, καθώς και εναλλακτικών λύσεων "πράσινης εξόρυξης". Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζεται η διεθνής παραγωγή σπάνιων γαιών σε τόνους με το πέρας των χρόνων.⁽⁸⁴⁾



Εικόνα 4.3: Πορεία της παγκόσμιας αγοράς σπάνιων γαιών από το 1950-2017⁽⁸⁴⁾

4.2 Εφαρμογές σπάνιων γαιών

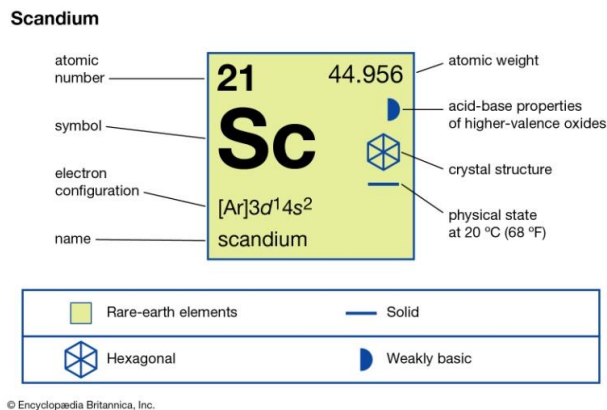
Οι εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές και μηχανικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών έχουν ωθήσει στην αξιοποίηση τους είτε σε καθαρή μορφή είτε ως κράματα σε πληθώρα εφαρμογών, όχι μόνο υψηλών απαιτήσεων αλλά και άμεσα συσχετιζόμενων με την καθημερινότητα όπως, τα DVD, τα κινητά τηλέφωνα, τα δυναμό αυτοκινήτων, οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές και πολλές ακόμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της τελευταίας εικοσαετίας αποτελούν τα κινητά τηλέφωνα, όπου ο αριθμός των συσκευών που περιέχουν τμήματα με σπάνιες γαίες υπολογίζεται πλέον άνω των 7 δισεκατομμυρίων. Επιπροσθέτως, αξιοσημείωτη είναι και η χρήση ενώσεων σπάνιων γαιών σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες για φορητές ηλεκτρικές συσκευές αλλά και σε μεγαλύτερη κλίμακα για ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα (υψηλής ροής υπερμαγνήτες σαμαρίου-κοβάλτιου και νεοδημίου-βορίου-σιδήρου), ένας τομέας ο οποίος αναμένεται να εμφανίσει ολοένα αυξανόμενη ζήτηση τα επόμενα χρόνια, λόγω της κλιματικής αλλαγής. Επιπλέον, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, φωσφόροι και στίλβωτικά, για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τις φωτιζόμενες οθόνες σε ηλεκτρονικές συσκευές και τη στίλβωση γυαλιού οπτικής ποιότητας αντίστοιχα. Η αντικατάστασή τους από άλλα στοιχεία είναι εφικτή προκειμένου να μειωθεί το κόστος, συχνά όμως τα υποκατάστατα αποδεικνύονται λιγότερο αποτελεσματικά, όπως στην περίπτωση του οξειδίου του δημητρίου. Κατά την περίοδο 1950-2000, οξείδιο του δημητρίου αποτελούσε το δημοφιλέστερο στίλβωτικό βερνίκι όντας οικονομικό και αποτελεσματικό, όμως οι πρόσφατες αυξήσεις των τιμών έχουν σχεδόν εξαλείψει τη χρήση του, οδηγώντας στη αντικατάστασή του από οξείδιο του αλουμινίου ή του

τιτανίου^(84,86).

Εξέχουσα είναι και η συνεισφορά των REE σε πληθώρα εφαρμογών, οι οποίες σχετίζονται με τον κλάδο της αμυντικής βιομηχανίας. Ειδικότερα, τα γυαλιά νυχτερινής όρασης, τα όπλα με ακρίβεια καθοδήγησης, εξοπλισμό επικοινωνιών, ο εξοπλισμός GPS, οι μπαταρίες και άλλα ηλεκτρονικά συστήματα άμυνας είναι αποτέλεσμα των ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων των σπάνιων γαιών. Οι υψηλές μηχανικές αντοχές που προσδίδονται με τη παρουσία τους σε κράματα οδήγησαν στην κατασκευή θωρακισμένων οχημάτων και βλημάτων που θρυμματίζονται κατά την πρόσκρουση. Αντίθετα με άλλες περιπτώσεις, οι τομείς υψηλών απαιτήσεων (αμυντικός εξοπλισμός, αεροδιαστημική, περιβαλλοντικές εφαρμογές) κατακλύζονται από τη χρήση σπάνιων γαιών, δίχως να έχουν βρεθεί ενώσεις των οποίων τα χαρακτηριστικά να ανταποκρίνονται σε αντίστοιχο βαθμό, ώστε να αντικαταστήσουν αυτή την ομάδα στοιχείων. ^(84,86)

4.3 Το σκάνδιο: μία πολύτιμη σπάνια γαία

Όταν το 1869 ο Ρώσος χημικός Ντιμίτρι Μεντελέγιεβ πρότεινε τον περιοδικό πίνακα, προέβλεψε και την ύπαρξη ενός στοιχείου που ονόμασε εκαβόριο με ατομικό βάρος μεταξύ 40-48 amu. Το στοιχείο ανακαλύφθηκε από το σουηδό χημικό Λαρς Φρέντικ Νίλσον το 1878 με φασματοσκοπική ανάλυση πετρωμάτων ευξενίτη και γαδολινίτη, τα οποία δεν είχαν βρεθεί έως τότε πουθενά αλλού εκτός από την Σκανδιναβία. Με την επεξεργασία 10 κιλών ευξενίτη και άλλων σπάνιων ορυκτών ο Νίλσον ήταν σε θέση να απομονώσει 2 γραμμάρια οξειδίου του σκανδίου, το οποίο ονομάστηκε έτσι προς τιμήν του τόπου καταγωγής του επιστήμονα. Ο συσχετισμός σχετικά με την πρόβλεψη του Μεντελέγιεβ και της ανακάλυψης του Νίλσον πραγματοποιήθηκε αργότερα από έναν άλλο Σουηδό χημικό τον Περ Τέοντορ Κλιβ⁽⁸⁷⁾.



Εικόνα 4.4: Το στοιχείο σκάνδιο και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ⁽⁸⁸⁾

Το σκάνδιο κατέχει μία μοναδική θέση στο σύγχρονο περιοδικό πίνακα, όντας μεταβατικό μέταλλο, ενώ παρουσιάζει ομοιότητες με το αλουμίνιο, όπως ότι έχει ένα μοναδικό σθένος (Sc^{+3}) σαν το αλουμίνιο ενώ τα μεταβατικά μέταλλα έχουν πολλαπλά σθένη. Επιπλέον, οι ενώσεις του είναι άχρωμες όπως το ύτριο, το λανθάνιο, και το αλουμίνιο εν αντιθέσει των μεταβατικών μετάλλων που όλα σχηματίζουν έγχρωμα διαλύματα ενώσεων, ενώ παρουσιάζεται σε εξαγωνική δομή. Τέλος, το ιόν σκανδίου, Sc^{3+} , έχει ιοντική ακτίνα κοντά σε εκείνη των Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , και Zr^{4+} συνεπώς είναι δυνατός ο ισομορφισμός και το μόνο φυσικό ισότοπο του είναι το ^{45}Sc ⁽⁸⁷⁾. Το σκάνδιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση σε μικρές συγκεντρώσεις, συνυπάρχει με τις λανθανίδες και το ουράνιο σε μεταλλεύματα, όπως οι λατερίτες, ο βωξίτης, ο βολφραμίτης και ο λαμινίτης. Ο θοτερβετίτης, ο ευξενίτης και ο γαδολινίτης είναι οι μόνες γνωστές κύριες πηγές αυτού στοιχείου. Η ανάκτηση του σκανδίου πραγματοποιείται είτε από σπάνια ορυκτά όπως ο μοναζίτης και ο βαστνασίτης αλλά κυρίως ανακτάται ως υποπροϊόν από δύο κύριες πηγές: 1) Μεταλλεύματα ουρανίου στον Καναδά και τις ΗΠΑ και 2) Επεξεργασία λαμινίτη και ουρανίου στην πρώην Σοβιετική ένωση. Σήμερα υπάρχει ένα ενεργό ορυχείο σκανδίου το οποίο εδρεύει στο Καζακστάν^(87,89). Στην εικόνα 4.6 παρουσιάζονται οι χώρες, που παράγουν ενώσεις σκανδίου διεθνώς.



Εικόνα 4.5: α) Οξείδιο του σκανδίου⁽⁹⁰⁾ και β) μέταλλο σκανδίου⁽⁹¹⁾

Σχετικά με τα αποθέματα σκανδίου αξίζει να σημειωθεί ότι η Κίνα κατέχει το 66% της παραγωγής του, ακολουθούμενη από την Ρωσία με 26% και τέλος την Ουκρανία με 7%⁽⁸⁸⁾. Η παγκόσμια παραγωγή ετησίως εκτιμάται στους 10-12 τόνους, ενώ οι τρέχουσες τιμές του σκανδίου κυμαίνονται στα 3.502\$/ Kg Sc , 49,73\$/ Kg Sc₂O₃ (καθαρότητας 99,99%)⁽⁹²⁾ (Εικ.4.5) Η τιμή του σκανδίου ή των οξειδίων του εξαρτάται από την καθαρότητα, την ποσότητα στην οποία προμηθεύεται καθώς και στην τελική μορφή με την οποία παραλαμβάνεται. Η υψηλή τιμή του σε σύγκριση με άλλες σπάνιες γαίες οφείλεται στο γεγονός ότι εάν και εντοπίζεται σε υψηλά ποσοστά στη λιθόσφαιρα (υψηλότερα από το ασήμι, κοβάλτιο, μόλυβδο και κασσίτερο) είναι τόσο διασκορπισμένο ώστε καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η εξαγωγή σε εμπορικές ποσότητες με αποτέλεσμα χαμηλή διαθεσιμότητα και υψηλό κόστος. Αναφορικά με τα ελληνικά δεδομένα, το σκάνδιο αποτελεί το 95% της αξίας του βωξιτικού αποβλήτου, το οποίο αποτελεί την επικρατέστερη πηγή του για την χώρα^(53,59,93,108).



Εικόνα 4.6: Οι κύριες χώρες παραγωγοί σκανδίου διεθνώς⁽⁸⁹⁾

Το σκάνδιο συνυπάρχει με άλλες σπάνιες γαίες στα μεταλλεύματά του, αλλά σε ιχνοποσότητες. Επειδή έχει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με άλλες σπάνιες γαίες, δεν μπορεί να ληφθεί από επιλεκτική καθίζηση ως οξαλικό άλας ή ένα διπλό άλας. Ο πιο αποτελεσματικός διαχωρισμός του πραγματοποιείται με εκχύλιση με κατάλληλα εκχυλιστικά μέσα παρουσία διαλύτη, όπου διαφοροποιείται η χημική του συμπεριφορά από τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Χαρακτηριστικές είναι οι εκχυλίσεις τόσο με διαιθυλαιθέρα από διάλυμα θειοκυανικού όσο και με φωσφορικό τριβουτύλιο, γνωστό ως TBP, από χλωριούχες ενώσεις. Στην ομάδα των εκλεκτικών εκχυλιστικών μέσων του σκανδίου συγκαταλέγονται και τα οργανοφωσφορικά οξέα, όπως το διέθυλεξυλο φωσφορικό οξύ (DEHPA) το οποίο διακρίνεται για την επιλεκτικότητα ανάκτησης του μετάλλου συγκριτικά με τις άλλες σπάνιες γαίες, το CYANEX, το TOPO ⁽⁹⁴⁾. Όσον αφορά τις εφαρμογές του σκανδίου, η κύρια εφαρμογή στα κράματα σκανδίου-αλουμινίου, δεδομένου ότι είναι ελαφρύ μέταλλο (Εικόνα 4.7 ⁽⁹⁵⁾). Ο συνδυασμός της υψηλής αντοχής και του μικρού βάρους των Al-Sc κραμάτων, τα καθιστά κατάλληλα για έναν σημαντικό αριθμό εφαρμογών, όπως στην αμυντική τεχνολογία, σε αθλητικό εξοπλισμό κ.ά. ^(87,89)



Εικόνα 4.7: Κράμα Al-Sc

Υπάρχουν περίπου 15 εμπορικά κράματα Al-Sc, που έχουν αναπτυχθεί στη Ρωσία και ορισμένα από αυτά χρησιμοποιούνται για αεροδιαστημικές εφαρμογές. Τα ρωσικά στρατιωτικά αεροσκάφη Mig 21 και Mig 29 χρησιμοποιούσαν κράματα αλουμίνιο-σκανδίου. Στην Ευρώπη και τις ΗΠΑ, κράματα που περιέχουν σκάνδιο έχουν αξιοποιηθεί για χρήση σε δομικά εξαρτήματα σε αεροπλάνα. Ωστόσο, το τιτάνιο είναι πολύ πιο κοινό έναντι του σκανδίου με παρόμοιο βάρος και αντοχή, συνεπώς προτιμάται για χρήση σε αυτές τις εφαρμογές λόγω κόστους και διαθεσιμότητας ⁽⁸⁷⁾. Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια είναι η χρήση

του οξειδίου του σκανδίου στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (solid fuel cells-SOFCs). Οι κυψέλες σκανδίου–ζirkονίας, στις οποίες ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται οξείδιο του ζirkονίου (ZrO_2) ενισχυμένο με οξείδιο του σκανδίου (Sc_2O_3) είναι σε θέση να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (600-800°C) σε σχέση με προγενέστερες τεχνολογίες επιτρέποντας την ευρεία χρήση τους ⁽⁸⁹⁾ (Εικόνα 4.8)



Εικόνα 4.8: Κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου στις εγκαταστάσεις της NASA ⁽⁸⁹⁾

Άλλες εφαρμογές είναι η χρήση του οξειδίου του σκανδίου ως καταλύτη καθώς και στην παραγωγή χωνευτηρίων και κεραμικών εξαρτημάτων. Επίσης τα πολύ αραιά διαλύματα θειϊκού σκανδίου βρίσκουν εφαρμογή στο γεωργικό τομέα ως ενισχυτικά για τη βελτίωση της βλάστησης του καλαμποκιού, του μπιζελιού, του σιταριού και του σίτου ⁽⁸⁷⁾. Τέλος το σκάνδιο αξιοποιείται στην τεχνολογία των λέιζερ ενώ ενώσεις σκανδίου χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία φωτισμού, διότι προσομοιάζουν υψηλή ένταση στην περιοχή του φάσματος του ‘φυσικού φωτός’, ⁽⁸⁹⁾

Κεφάλαιο 5: Ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ

5.1 Έκπλυση με χρήση οξέων (Leaching)

Η ποσοτική ανάκτηση Sc, καθώς και άλλων σπανίων γαιών απευθείας από την ερυθρά ιλύ, επιτυγχάνεται κυρίως με υδρομεταλλουργική κατεργασία (έκπλυση) του αποβλήτου με τη χρήση οξέων εξαιτίας της απόδοσης αλλά και της απλότητας της διεργασίας. Διάφορες ερευνητικές ομάδες διεθνώς έχουν μελετήσει εκτενώς τη διαδικασία της έκπλυσης των υπολειμμάτων βωξίτη τόσο με ανόργανα όσο και με οργανικά οξέα. ⁽⁹⁶⁾

Η ερευνητική ομάδα του Zhang μελέτησε την ανάκτηση του Sc από την ερυθρά ιλύ με υδροχλωρικό οξύ (HCl). Σύμφωνα με τους ερευνητές η βέλτιστη ανάκτηση σκανδίου ανέρχεται στο 82,09% ως Sc₂O₃ για συγκέντρωση HCl 6 M, αναλογία υγρού προς στερεό (L/ S) 4, θερμοκρασία 50 ° C και χρόνο έκπλυσης 1 h.⁽⁹⁷⁾ Επιπλέον, ο Wang διεξάγοντας αντίστοιχα πειράματα με HCl ως μέσο έκπλυσης, διαπίστωσε ότι οι σημαντικότερες παράμετροι, που επηρεάζουν την ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ, ήταν η αναλογία στερεού υγρού L/ S και η συγκέντρωση HCl, η οποία συνδέεται άμεσα και με την ανάκτηση Fe από την ερυθρά ιλύ. Για συγκέντρωση HCl 6 M, αναλογία L/ S 5, θερμοκρασία 60 ° C και χρόνο αντίδρασης 1 h υπολογίστηκε ότι η ανάκτηση Sc αγγίζει ένα ποσοστό άνω του 85%, ενώ εκτιμήθηκε ότι η κατανάλωση οξέος ανέρχεται στα 21,2 mol για 1 kg ερυθράς ιλύος.⁽⁹⁸⁾ Στη ίδια κατεύθυνση προσανατολίστηκε και η ερευνητική ομάδα του Xu, η οποία επίσης μελέτησε την έκπλυση της ερυθράς ιλύος με χρήση HCl διαπιστώνοντας ότι για συγκέντρωση HCl 7 mol L⁻¹, αναλογία L/ S 8, θερμοκρασία 80 ° C και χρόνο 1,5 h η ανάκτηση φθάνει το 96,63%.⁽⁹⁹⁾

Ο Tang και οι συνεργάτες του μελέτησαν την κινητική της διεργασίας με χρήση H₂SO₄ καταλήγοντας σε ανακτήσεις άνω του 85% σε ερυθρά ιλύ με μέσο μέγεθος σωματιδίων 65-80 μm, σε H₂SO₄ συγκέντρωσης 50% v/v, αναλογία L/ S 3, θερμοκρασία 90 ° C για 3 h. Επιπροσθέτως, διαπίστωσαν ότι η διεργασία έκπλυσης του σκανδίου από ερυθρά ιλύ με H₂SO₄ ακολουθεί το μοντέλο συρρικνωμένου πυρήνα (shrinking core model) και η αντίδραση ελέγχεται κυρίως από τη διαδικασία διάχυσης με στερεά μεμβράνη (solid membrane diffusion process).⁽¹⁰⁰⁾

Σημαντική είναι και η προσπάθεια της ομάδας των Borra et al., οι οποίοι διεξήγαγαν συστηματικά πειράματα έκπλυσης σε δείγματα ελληνικής ερυθράς ιλύος, πλούσιας σε Sc (~121g/t), για τη διερεύνηση της ανάκτησης των σπανίων γαιών με τη χρήση ανόργανων και οργανικών οξέων όπως το HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH, CH₃SO₃H και το κιτρικό οξύ. Οι παράμετροι, οι οποίες εξετάστηκαν στη διάρκεια των μελετών είναι η συγκέντρωση του οξέος, ο λόγος στερεού-υγρού S/L, ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία. Τα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν από την έρευνα έδειξαν ότι στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας το οξύ καταναλώνεται για την εξουδετέρωση των αλκαλίων και τη διάλυση των αργιλοπυριτικών αλάτων. Επίσης η ανάκτηση των σπανίων γαιών αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, της αναλογίας στερεού-υγρού και του χρόνου αντίδρασης. Όσο αφορά τη θερμοκρασία, προέκυψε ότι δεν φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στην περίπτωση των ανόργανων οξέων σε χαμηλή συγκέντρωση (έως 0.5 N), εν αντιθέσει με το κιτρικό οξύ, όπου η επίδραση της θερμοκρασίας αποδείχθηκε σημαντική με αποτέλεσμα μεγάλη αύξηση της ανάκτησης των σπανίων γαιών με αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας την απόδοση των οξέων που μελετήθηκαν, τα μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης εμφανίζονται στην περίπτωση του HCl, τα οποία διαφοροποιούνται μεταξύ των στοιχείων των σπανίων γαιών ανάλογα με τις ενώσεις που αυτά σχηματίζουν, τις ορυκτές φάσεις και την ιοντική τους ακτίνα. Ειδικότερα για συγκέντρωση HCl 6 M, αναλογία S/L 50, χρόνο αντίδρασης 24 h και θερμοκρασία κάτω από 25 ° C τα Nd, Dy και Y ανακτώνται σε ποσοστό υψηλότερο του 80%, ενώ τα La, Ce και Sc μεταξύ 70% -80%.

Ωστόσο, η ανάκτηση Fe βρέθηκε ότι αυξάνεται δραστικά αυξανόμενης της συγκέντρωσης του οξέος, συγκεκριμένα από <5% για συγκέντρωση HCl 0,5 M σε 60% για συγκέντρωση HCl 6 M κάτω από τις προαναφερθείσες συνθήκες. Η επίδραση αυτή της συγκέντρωσης αυτό έχει σχέση με την εκχύλιση του Sc δεδομένου ότι το 50% του σκανδίου βρίσκεται σε ευδιάλυτες ορυκτές φάσεις και είναι δυνατόν να ανακτηθεί με περιορισμένη διάλυση Fe, ενώ η περαιτέρω ανάκτησή του απαιτεί ισχυρότερα μέσα προσβολής των πιο δυσδιάλυτων φάσεων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών του σιδήρου, με αποτέλεσμα η αύξηση της συγκέντρωσης να οδηγεί σε σημαντική αύξηση των ποσοστών του συνεκχυλιζόμενου σιδήρου. Βάσει των αποτελεσμάτων της έρευνας ως καταλληλότερο για την εκλεκτική ανάκτηση του Sc για την ανάκτηση Sc προτείνεται το HCl σε συγκέντρωση μικρότερη του 3 M, ώστε να επιτυγχάνεται η συνεκχύλιση του μικρότερου ποσοστού Fe. ⁽⁹³⁾

Αξιοσημείωτη είναι η συμβολή της ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ με επικεφαλής την καθηγήτρια Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου. Η ομάδα ασχολείται επί σειρά ετών με την ανάκτηση σπανίων γαιών και ιδιαίτερα του σκανδίου, από υπολείμματα βωξίτη και έχει μελετήσει διάφορα ανόργανα (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) και οργανικά οξέα (κιτρικό, α -υδροξυισοβουτιρικό οξύ). Μεταξύ αυτών το HNO_3 σε χαμηλή συγκέντρωση, αποδείχθηκε κατάλληλο επιτυγχάνοντας υψηλές ανακτήσεις, τόσο για το Sc (80%) όσο και για άλλες σπάνιες γαίες όπως το Y (96%) και για χρόνο αντίδρασης 24 h με συγκέντρωση διαλύματος έκπλυσης 0.5 M, αναλογία L / S 50 σε συνθήκες περιβάλλοντος. Υπό τις συνθήκες αυτές, η εκλεκτικότητα έκπλυσης του Sc ήταν εξαιρετικά υψηλή αφού συνδύασε υψηλά ποσοστά ανάκτησης και χαμηλή διαλυτοποίηση του Fe, η οποία δεν υπερβαίνει το 3%. Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα στη συγκεκριμένη περίπτωση αποτελεί το γεγονός ότι συμβατικές μέθοδοι προκατεργασίας όπως κοσκίνισμα, μαγνητικός διαχωρισμός και έψηση που απαιτούνται σε άλλες μεθόδους πριν την έκπλυση δεν είναι απαραίτητες, καθώς τα περισσότερα από τα κύρια στοιχεία, όπως ο Fe δε διαλυτοποιούνται σε σημαντικές ποσότητες παρουσία HNO_3 . Η αναπτυχθείσα σε εργαστηριακή κλίμακα υδρομεταλλουργική κατεργασία για την έκπλυση της ερυθράς ιλύος με αραιό HNO_3 σε συνθήκες περιβάλλοντος, μεταφέρθηκε και μελετήθηκε περαιτέρω σε μεγαλύτερη κλίμακα σε δύο στάδια (έκπλυση σε πολλαπλές βαθμίδες),εστιάζοντας κυρίως στην εκλεκτική ανάκτηση του Sc, η οποία άγγιξε το 75%. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε πιλοτική μονάδα, η οποία βρίσκεται εγκατεστημένη στο Ημιβιομηχανικό Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. (49,51-53,59101-111,153,154)

5.2 Άλλες τεχνικές ανάκτησης σκανδίου

Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή διαλυτότητα του Fe_2O_3 κατά την έκπλυση με οξέα, ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να ευνοείται και η ποσοτική ανάκτηση του σκανδίου, μελετήθηκε μία συνδυασμένη μέθοδος προκατεργασίας και εν συνεχεία υδρομεταλλουργικής έκπλυσης για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων, μεταξύ των οποίων και του σκανδίου.

Στο πλαίσιο αυτό η μέθοδος αναγωγής-πυροσυσσωμάτωσης υιοθετήθηκε ως μέθοδος για

την ποσοτική απομάκρυνση του σιδήρου πριν την έκπλυση. Κατά τη μέθοδο αυτή το υλικό αναμιγνύεται με άνθρακα, άσβεστο και ανθρακικό νάτριο στους 800-1000 ° C και η αλουμίνα απομακρύνεται με ζεστό νερό στους 65 ° C για να ληφθεί καστανό υπόλειμμα. Ακολουθεί πυροσυσσωμάτωση δύο σταδίων από όπου παραλαμβάνεται ο χυτοσίδηρος και παραμένει ως υπόλειμμα η σκωρία. Αποτέλεσμα είναι η απομάκρυνση σιδήρου από το καστανό υπόλειμμα με απόδοση 90% ως Fe^{2+} και 99% ως χυτοσίδηρος. Το υπόλειμμα (σκωρία) είναι πλέον εμπλουτισμένο σε Sc (420 g t⁻¹) παρουσία TiO_2 (19.4% κ.β.), οξειδίων λανθανιδών (1470 g t⁻¹) και Y (180 g t⁻¹). Μετά τον διαχωρισμό από το χυτοσίδηρο, το υπόλειμμα κατεργάζεται με H_2SO_4 και το τιτάνιο ανακτάται μέσω υδρόλυσης στους 140 ° C. Τελικά, το Sc μπορεί να ανακτηθεί περαιτέρω μετά την ανάκτηση Ti μέσω εκχύλισης με κατάλληλο διαλύτη ή καταβύθισης από το διάλυμα. ⁽¹¹²⁻¹¹³⁾

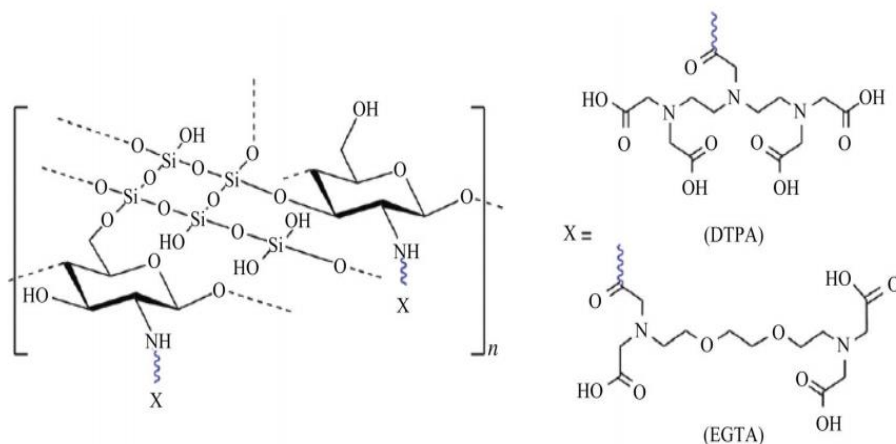
Πέραν της πυρομεταλλουργικής κατεργασίας, άλλοι ερευνητές έχουν μελετήσει την χρήση ιοντικών υγρών για την έκπλυση ερυθράς ιλύος καθώς και τη διεργασία βιο-αποδόμησης (bioleaching) ⁽⁶⁷⁾, οι οποίες παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά ανάκτησης Sc. Ειδικότερα για τα ιοντικά υγρά απαιτούνται ισχυρές συνθήκες, οι οποίες σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος τους καθιστούν οικονομικά ασύμφορη τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα⁽¹¹⁴⁻¹¹⁵⁾.

5.3 Μέθοδος ιοντοεναλλαγής

Η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής αποτελεί τεχνική κατάλληλη για την ανάκτηση σκανδίου και τον καθαρισμό του από προσμίξεις (δηλαδή άλλα συνυπάρχοντα στοιχεία) ιδιαίτερα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η μέθοδος βασίζεται στη διαδικασία της προσρόφησης και την ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ενός διαλύματος και του ιονεναλλάκτη. Η εκλεκτική ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση κατάλληλων ιονεναλλακτικών (κατιοντικών) και χηλικών ρητινών.

Είναι γνωστό ότι τη μεγαλύτερη πρόκληση για την ανάκτηση Sc από το διάλυμα έκπλυσης αποτελεί ο διαχωρισμός του από άλλα μέταλλα, και ιδιαίτερα από το Fe, λόγω των παρόμοιων χημικών ιδιοτήτων τους. Στην κατεύθυνση αυτή, πολλές ερευνητικές προσπάθειες στοχεύουν στην σύνθεση ολοένα και πιο λειτουργικών ρητινών και υβριδικών υλικών, όπως τα υλικά χιτοζάνης-πυριτίας τα οποία έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα για να επιτύχουν υψηλή εκλεκτικότητα για το Sc^{3+} συγκριτικά με το Fe^{3+} . Ο Roosen και οι συνεργάτες του

πραγματοποίησαν έρευνα για την ανάκτηση του σκανδίου από διαλύματα έκπλυσης HNO₃/ελληνικής ερυθράς ιλύος, στα οποία χρησιμοποιήθηκαν τα υβριδικά υλικά χιτοζάνης-πυριτίας με χηλικούς υποκαταστάτες το διαιθυλενοτριαμινο πενταοξικό οξύ (DTPA) και αιθυλένιο γλυκολο τετραοξικό οξύ (EGTA). Η έρευνα έδειξε ότι με χρήση του EGTA- χιτοζάνη-πυριτία επιτυγχάνεται υψηλότερος διαχωρισμός Sc³⁺-Fe³⁺ σε σχέση με το DTPA-χιτοζάνη-πυριτία για αυτό το πρώτο επιλέχθηκε ως ιονεναλλακτική ρητίνη για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό Sc από το διάλυμα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος. Σύμφωνα με τη μέθοδο πραγματοποιείται σταδιακή μείωση του pH με τη χρήση κατάλληλων διαλυμάτων HNO₃. Παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας γρήγορα το pH, όλα τα στοιχεία πλην του Sc, εκλύονται με μικρούς όγκους έκλυσης. Η έκλυση του Sc λαμβάνει χώρα σε pH μεταξύ 1.0 και 0.5 για μεγάλο χρονικό διάστημα άρα μεγαλύτερους όγκους έκλυσης, γεγονός που οδηγεί σε πλήρη έκλυση των Fe, Si, Ti από τη στήλη, καθιστώντας εφικτή την παραλαβή καθαρών κλασμάτων Sc. (116-117)



Εικόνα 5.1: Απεικόνιση της χημικής δομής των υλικών χιτοζάνης-πυριτίας τροποποιημένα με DTPA και EGTA (117)

Οι Smirnov και Molchanova ανέπτυξαν μία διεργασία ρόφησης, εκλεκτική ως προς το σκάνδιο και το ουράνιο από δείγμα ρωσικής ερυθράς ιλύος αξιοποιώντας άζωτο-φωσφορικές αμφολυτικές ρητίνες (AFI-21 και AFI-22). Ως διαλύτης έκλυσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα θεικού οξέος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η επίδραση του pH αποδείχθηκε σημαντική στην ικανότητα συγκράτησης σκανδίου λόγω των χαρακτηριστικών του αμφολύτη. Γενικά, στην περιοχή pH 0,5-4,0 το σκάνδιο παρουσιάζεται με τη μορφή του υδρολυμένου κατιόντος Sc (H₂O)₆³⁺, ενώ με αύξηση του pH μεταβαίνει σε μία ψευδο-κolloειδή κατάσταση. Ωστόσο,

παρατηρήθηκε ότι στην πραγματικότητα ο μετασχηματισμός του σκανδίου από τη μορφή υδρολυμένου κατιόντος στην ψευδο-κolloειδή κατάσταση εμφανίστηκε σε σχετικά χαμηλό pH στις ανταλλαγές ιόντων των AFI-21 και AFI-22. Για την διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών δηλαδή τη μέγιστη ικανότητα συγκράτησης σκανδίου, την αντίστοιχη ελάχιστη συγκράτηση ως προς το αλουμίνιο, την ελάχιστη κατανάλωση διαλύματος θεικού οξέος επιλέχθηκε δυνητικά καταλληλότερο εύρος pH 0,9-1,5 και καταναλωμένη ποσότητα οξέος 0,3-0,4 g για 1 g ξηρής ερυθράς ιλύος, αντίστοιχα. Στο σύστημα ανταλλαγής ιόντων περιέχονται 6 ml αμφολυτικών ρητινών και 100 ml φρέσκου πολτού ερυθράς ιλύος σε pH 1,5 , ενώ διαπιστώθηκε ότι σε χρόνο επαφής 6 h, οι AFI-21 και AFI-22 παρουσίασαν μέγιστη ικανότητα συγκράτησης 0,014% και 0,012% για το Sc, 0,8% και 0,6% για το Al, 1,4% και 1,4% για το Ti, 0,8% και 0,6% για το Fe, αντίστοιχα. Στις κορεσμένες ρητίνες, το Sc εκλούστηκε αποτελεσματικά με διάλυμα φόρτωσης Na₂CO₃- συγκέντρωσης 150 gL⁻¹ και η διαδικασία έκλουσης επαναλήφθηκε 12 φορές, δίχως μείωση της ικανότητας συγκράτησης, ενδεικτική της καλής αναπαραγωγιμότητας των ρητινών AFI-21 και AFI-22. Μετά από καθαρισμό του συμπυκνωμένου προϊόντος έκλουσης από το Ti με θερμοϋδρόλυση, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα NaOH (περίσσειας συγκέντρωσης 20-30 g L⁻¹) για την καθίζηση ακατέργαστου συμπυκνώματος Sc. Το ακατέργαστο υλικό (με τη μορφή ‘κέικ’) περιείχε 5,0% κ.β. -7,0% κ.β. Sc, 4,5% κ.β. U και 0,9% κ.β. Th. Η παραλαβή καθαρού Sc₂O₃ θα μπορούσε να επιτευχθεί σε επόμενο στάδιο με τη χρήση κάποιων συμβατικών μεθόδων καθαρισμού, όπως η εκχύλιση με διαλύτη και η καταβύθιση. ⁽⁴⁷⁾

Η διεργασία της ιονεναλλαγής μελετήθηκε και από την ομάδα της καθ. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου με σκοπό τον καθαρισμό και διαχωρισμό του σκανδίου και των υπόλοιπων σπανίων γαιών από τα κύρια στοιχεία, που συνυπάρχουν στο υγρό έκπλυσης μετά την κατεργασία της ελληνικής ερυθράς ιλύος. Στη μέθοδο, που αρχικά αναπτύχθηκε ως ιονεναλλάκτης χρησιμοποιήθηκε η εργαστηριακή κατιονική ρητίνη DOWEX 50W-X. Η διεργασία προτείνεται στην έρευνα αυτή πραγματοποιείται σε τρία διαδοχικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η φόρτωση του ιονεναλλάκτη με διέλευση του υγρού έκπλυσης από τη ρητίνη. Στο στάδιο αυτό όλες οι σπάνιες γαίες συγκρατούνται στη ρητίνη μαζί με τα κύρια στοιχεία, Ακολουθεί η πρώτη έκλυση με 1.75M HNO₃ για την ποσοτική απομάκρυνση των κυρίων στοιχείων και σε επόμενο στάδιο οι σπάνιες γαίες συμπεριλαμβανομένου και του σκανδίου παραλαμβάνονται με υψηλότερης συγκέντρωσης νιτρικό οξύ ως μίγμα χωρίς

προσμίξεις^(52,102). Η παραπάνω μέθοδος βελτιστοποιήθηκε από την ίδια ομάδα στοχεύοντας στον εκλεκτικό διαχωρισμό του σκανδίου έναντι των υπόλοιπων σπανίων γαιών. Η νέα μέθοδος, η οποία ακολούθως εφαρμόστηκε και σε πιλοτική κλίμακα οδηγώντας σε συγκρίσιμα αποτελέσματα, χρησιμοποιεί ως ιονεναλλάκτη τη βιομηχανική κατιονική ρητίνη PUROLITE C100H και περιλαμβάνει ένα επιπλέον στάδιο για το διαχωρισμό μόνο του Sc. Η μέθοδος ξεκινά με τη φόρτωση της ρητίνης και τα κύρια στοιχεία απομακρύνονται από τη ρητίνη κατά την πρώτη έκλυση με διάλυμα 1.75M HCl και αναλογία διαλύματος έκλυσης / υγρό τροφοδοσίας (υγρού έκπλυσης) ~2:1 με το ποσοστό απομάκρυνσης του σιδήρου να αγγίζει πλέον του 99%. Ακολουθεί δεύτερη έκλυση με διάλυμα 1M H₂SO₄ και αναλογία υγρού έκλυσης/ υγρό τροφοδοσίας 1-1.2:1, όπου επιτυγχάνεται η εκλεκτική παραλαβή του σκανδίου σε ποσοστό 80%. Οι υπόλοιπες σπάνιες γαίες ανακτώνται σε υψηλά ποσοστά άνω του 80% ανάλογα με το στοιχείο κατά την τελευταία έκλυση με 5M HCl. ^(51,103-105,108)

5.4 Εκχύλιση υγρού-υγρού

Η εκχύλιση υγρού-υγρού με εκλεκτικούς διαλύτες είναι μια κοινή μέθοδος, που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό και την παραλαβή του Sc από διαλύματά του π.χ. διαλύματα έκπλυσης. Γενικά, τα όξινα εκχυλιστικά οργανοφωσφορικά, όπως δι- (2-αιθυλεξυλ) φωσφορικό οξύ (D2EHPA, HDEHP, P204), φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP), μονο- 2-αιθυλεξυλεστέρας 2-αιθυλεξυλ φωσφορικού οξέος (HEHEHP, Ionquest 801, P507) και κάποια τριαλκυλοφωσφινικά οξέα όπως το δι2,4,4-τριμεθυλοπεντυλοφωσφινικό οξύ (Cyanex 272), το μίγμα τριαλκυλοφωσφिनοξειδίων (Cyanex 923) έχουν βρεθεί ότι είναι ιδιαίτερα εκλεκτικά ως προς την ανάκτηση του σκανδίου και των σπανίων με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ευρέως στις διεργασίες καθαρισμού των στοιχείων. ^(48, 51,96,99,109-111,119-122)

Η ερευνητική ομάδα του Xu χρησιμοποίησε P₂O₄ για να εκχυλίσει Sc από το διάλυμα έκπλυσης HCl υπολείμματος βωξίτη και η απόδοση εκχύλισης ανήλθε σε 97.99% σε συγκέντρωση P₂O₄ 8% κ.ο., σε αναλογία υδατικής / οργανικής (Y/O)10, χρόνο εκχύλισης 2.5 λεπτών και συγκέντρωση εκχυλιστικού μέσου-αλκοόλης 4% κ.ό. ⁽⁹⁹⁾

Ο Zhang και οι συνεργάτες του ανέκτησαν επίσης το περιέχον Sc διαλύματος έκπλυσης

με HCl (με συγκέντρωση Sc της 6.7 mg L^{-1}), χρησιμοποιώντας 1% κ.ό. P₅₀₇ : κηροζίνη ως εκχυλιστικό και η απόδοση εκχύλισης διαπιστώθηκε ανώτερη του 90% για λόγο οργανικής/υδατικής φάσης 1 και χρόνο εκχύλισης 15 λεπτών. Μετά την εκχύλιση με διαλύτη, η οργανική φάση εκπλύθηκε δις με 6 mol L^{-1} HCl και απεσταγμένο νερό, αντίστοιχα, σε αναλογία οργανικής/υδατικής (O/Y) φάσης 3, και στη συνέχεια, ακολουθεί απόχυση για 15 λεπτά της οργανικής φάσης σε 2 mol L^{-1} NaOH σε αναλογία 3 αντίστοιχα και θερμοκρασία 50 βαθμών κελσίου. Στη συνέχεια, το Sc(OH)₃ διηθείται και επαναδιαλύεται με 6 mol L^{-1} HCl παρουσία υδροξειδίου του αμμωνίου ρυθμίζοντας το pH γύρω στο 1,5. Ακολουθεί κατακρήμνιση με οξαλικό οξύ και φρύξη στους 850°C , με τελικό αποτέλεσμα να προκύψει υλικό εμπλουτισμένο με 66.09% κατά βάρος Sc₂O₃.⁽¹¹⁸⁾

Σημαντική αποτελεί και η συνεισφορά του Wang και των συνεργατών του, οι οποίοι επεξεργάστηκαν πρωτίτως υπολείμματα βωξίτη από την Αυστραλία, ώστε το υλικό να εμπλουτιστεί σε Sc και περαιτέρω εκχύλιση με συνθετικό υγρό εκχύλισης αποτελούμενο από διάφορα φωσφορικά οξέα. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι από το προκύπτον διάλυμα έκπλυσης του αποβλήτου με H₂SO₄, είναι δυνατόν να ανακτηθεί άνω του 99% του Sc εφόσον εκχυλιστεί με 0.05 M D2EHPA και 0.05 M TBP, με αναλογία οργανικής/υδατικής φάσης 5:1, σε pH 0.25 και θερμοκρασία 40°C . Το Sc παραλαμβάνεται από την οργανική φάση με τη μορφή Sc(OH)₃, εφόσον καταβυθίζεται με την προσθήκη NaOH συγκέντρωσης 5 M.⁽⁴⁸⁾

Από το σύνολο των ερευνών παρατηρείται ότι το D2EHPA χρησιμοποιείται κυρίως για την παραλαβή σκανδίου από τα όξινα διαλύματα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος διότι διακρίνεται για χαμηλό κόστος του ενώ υψηλότερη ανάκτηση μπορεί να επιτευχθεί μέσω του συνδυασμού του D2EHPA με το TBP. Αν και η υψηλή εκχύλιση σκανδίου από τα διαλύματα έκπλυσης οξέος μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση όξινων οργανοφωσφορικών εκχυλιστικών, άλλα που συνυπάρχουν, ιδίως ο σίδηρος, συνεκχυλίζονται και αυτά. Συνεπώς, απαιτείται η διερεύνηση και βελτιστοποίηση των κατάλληλων συνθηκών εκχύλισης με στόχο την υψηλή εκλεκτικότητα ως προς Sc έναντι των άλλων μετάλλων.⁽⁹⁶⁾

Το DEHPA καθώς και άλλα εκχυλιστικά μέσα, όπως τα TOPO, TBP μελετήθηκαν είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό και από την ερευνητική ομάδα της καθ. Μ. Όξενκιουν –

Πετροπούλου. Ως καταλληλότερη οργανική φάση προτείνεται το DEHPA σε εξάνιο σε αναλογία φάσεων οργανική /υδατική 1:10. Η εκλεκτική εκχύλιση του σκανδίου πραγματοποιείται αρχικά με ρύθμιση του pH της υδατικής φάσης στην τιμή 0. Η ακρίβεια στη ρύθμιση του pH κρίνεται σημαντική για την υψηλή απόδοση της εκχύλισης και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Διαδοχική αύξηση των τιμών του pH οδηγεί στην παραλαβή και των υπολοίπων σπανίων γαιών σε επόμενα στάδια σε μικρότερες ομάδες ανά περίπτωση. Τα στοιχεία επανεκχυλίζονται στην υδατική φάση ως υδροξείδια με διάλυμα NaOH 2M.^(52,102) Σε μεταγενέστερη έρευνα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, η ομάδα της καθ. Μ. Όξενκιουν–Πετροπούλου μελέτησε ως εκχυλιστικό μέσο το CYANEX 923, ένα μίγμα τριαλκυλοφωσφινολοξείδων. Σύμφωνα με τους ερευνητές βρέθηκε ότι χρησιμοποιώντας ως οργανική φάση 10% CYANEX 923/κ-εξάνιο με αναλογία οργανική /υδατική (O/Y) φάση 1:5 το Sc εκχυλίζεται εκλεκτικά από τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες σε υψηλό ποσοστό 95% αφήνοντας τις προσμίξεις σιδήρου εξ ολοκλήρου στην υδατική φάση. Πέραν της υψηλής απόδοσης, πλεονέκτημα του νέου εκχυλιστικού αποτελεί η μη απαίτηση ρύθμισης του pH. Σε επόμενο στάδιο το Sc επανεκχυλίζεται ως οξαλικό με διάλυμα (NH₄)₂C₂O₄ 5-6% και αναλογία φάσεων υδατική /οργανική (Y/O) 2:1.^(51,110-111) Η διεργασία της εκχύλισης / επανεκχύλισης του Sc εφαρμόστηκε και σε πιλοτική κλίμακα με καλά αποτελέσματα ιδιαίτερα στην περίπτωση του CYANEX 923 ^(51,105) Για την απομόνωση των υπολοίπων σπανίων γαιών ρυθμίζεται αρχικά το pH σε τιμές >1 και στη συνέχεια εκχυλίζονται όλες μαζί ως ομάδα στην οργανική φάση CYANEX 923/κ-εξάνιο υπό τις ίδιες συνθήκες, που ισχύουν και για το σκάνδιο. Διαχωρισμός των Σ.Γ. σε δύο επιμέρους ομάδες ελαφριών και βαριών Σ.Γ. επιτυγχάνεται στο στάδιο της επανεκχύλισης με 2M HCl και 0.4M α-HIBA.^(51,109,111)

5.5 Χρωματογραφικός διαχωρισμός σπανίων γαιών ως μεμονωμένα στοιχεία σε υψηλή καθαρότητα

Ο διαχωρισμός των σπανίων γαιών ως μεμονωμένα στοιχεία σε υψηλή καθαρότητα έχει επίσης μελετηθεί. Διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί και βελτιστοποιηθεί στοχεύοντας στην υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια, χαμηλά όρια ανίχνευσης, υψηλή απόδοση και καθαρότητα των παραλαμβανόμενων στοιχείων. Συγκεκριμένα αναφέρονται οι τεχνικές της ιοντικής χρωματογραφίας, της υψηλής απόδοσης υγρής χρωματογραφίας, της αέριας χρωματογραφίας

και τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης⁽¹²³⁻¹²⁵⁾.

Στο πλαίσιο αυτό κινήθηκε και έρευνα της Λ. Α. Τσακανίκα, για το διαχωρισμό του σκανδίου και των υπόλοιπων σπανίων γαιών ως μεμονωμένα στοιχεία εφαρμόζοντας Αντιστρόφου φάσεως Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (RP-HPLC) με παραγωγοποίηση και UV-Vis ανιχνευτή. Η μέθοδος αναπτύχθηκε σε συνθετικά δείγματα και εφαρμόστηκε με πολύ καλή αναπαραγωγιμότητα και σε εμπλουτισμένα διαλύματα σπανίων γαιών, προερχόμενα από διαδικασία αξιοποίησης ελληνικής ερυθράς ιλύος. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται σε μικρό χρόνο με κατάλληλη βαθμωτή έκλυση δύο διαλυτών α -HIBA διαφορετικής συγκέντρωσης 0.06 και 0.4M αντίστοιχα, παρουσία τροποποιητή (modifier) επιφάνειας της στατικής φάσης. με αποτέλεσμα την καλή διαχωριστικότητα (R_s) μεταξύ 0.70-1.58, σχεδόν πλήρη ανάκτηση των μεμονωμένων στοιχείων και χαμηλά όρια ανίχνευσης. ^(51,106,107). Επιπρόσθετα σύμφωνα με τους ερευνητές παρατηρήθηκε ότι η ύπαρξη μικρών ποσοτήτων ακαθαρσιών (υπολείμματα κυρίων στοιχείων), κυρίως σιδήρου, δεν επηρεάζουν το διαχωρισμό καθώς εκλούνται στο νεκρό χρόνο. ^(51,106) Περαιτέρω βελτιστοποίηση της μεθόδου με προσθήκη δύο ακόμα διαλυτών, μεθανόλης και οξικού οξέος 1.7 M και ανάπτυξη κατάλληλου προγράμματος βαθμωτής έκλυσης, οδήγησε σε βελτίωση του διαχωρισμού των ζευγών Sc / Lu και Y / Dy και αύξηση των τιμών διαχωριστικότητας σε 1.28 και 0.77 αντίστοιχα ^(51,107). Σε μεταγενέστερη μελέτη τους οι ερευνητές εφάρμοσαν την αναπτυχθείσα μέθοδο τεσσάρων διαλυτών για κάθε μία από τις ομάδες ελαφριών και βαριών σπανίων γαιών, τις προερχόμενες από διεργασία επανεκχύλισης των Σ.Γ. από την εμπλουτισμένη οργανική φάση CYANEX/κ-εξάνιο με κατάλληλες υδατικές φάσεις 2M HCl και 0.4M α -HIBA. ^(51,106,109). Εφαρμόζοντας κατάλληλο πρόγραμμα βαθμωτής έκλυσης πέτυχαν ικανοποιητικό διαχωρισμό και υψηλές τιμές διαχωριστικότητας, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2.76 για το Pr / Ce έως 5.22 για το Sm / Nd για τις ελαφριές Σ.Γ. και 1.58 για το Y / Dy έως 4.67 για το Er / Ho για τις βαριές Σ.Γ, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η κλιμάκωση της νέας βελτιστοποιημένης τεχνικής σε παρασκευαστική κλίμακα και η παραλαβή των στοιχείων σε υψηλή καθαρότητα. ⁽⁵¹⁾

Από την παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι σαφές ότι η έκπλυση με οξέα, η

ιοντοεναλλαγή και η εκχύλιση υγρού-υγρού αποτελούν καθεμία σημαντική τεχνική για την ανάκτηση και το διαχωρισμό του σκανδίου. Μεμονωμένη χρήση των τεχνικών δεν είναι σε θέση να οδηγήσει σε ποσοτική ανάκτηση και παραλαβή Sc υψηλής καθαρότητας, παρά μόνο ο συνδυασμός των τεχνικών σε διαδοχικά στάδια

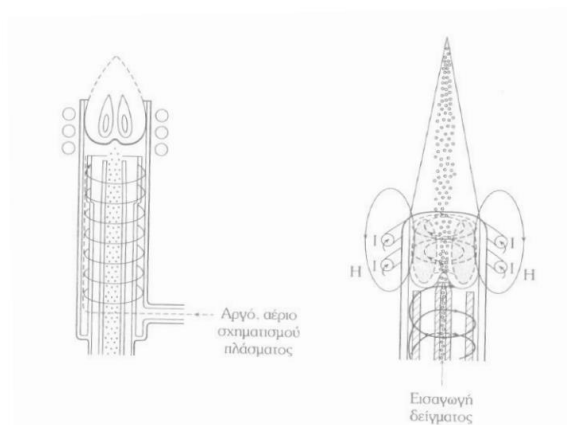
Κεφάλαιο 6: Αναλυτικές μέθοδοι

Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES) για τον προσδιορισμό του σκανδίου και κυρίων στοιχείων και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) για τη στοιχειακή ανάλυση των διαλυμάτων έκπλυσης και της ερυθράς ύλης πριν και μετά την υδρομεταλλουργική κατεργασία με οξέα (leaching). Για την ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης πριν και μετά την κατεργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος της περίθλασης με ακτίνες X (XRD) κ Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή όλων των μεθόδων.

6.1 Φασματομετρία οπτικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES)

Ο όρος οπτική φασματοσκοπία εκπομπής αναφέρεται στη διεργασία κατά την οποία αρχικά μεταφέρεται ένα ποσό ενέργειας στα άτομα της ύλης του δείγματος με στόχο να διεγερθούν και εν συνεχεία να αποδιεγερθούν εκπέμποντας ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Η εκλεκτική ανίχνευση των μηκών κύματος της εκπεμπόμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να οδηγήσει στην ποιοτική ανάλυση των συστατικών του δείγματος, ενώ η μέτρηση της έντασης αυτής σε ποσοτική εκτίμηση των μετρήσεων με χρήση κατάλληλων καμπυλών αναφοράς. Σε κάθε μέθοδο ατομικής εκπομπής απαιτείται μία πηγή για την ατομοποίηση και τη διέγερση των ατόμων του δείγματος, η οποία στην παρούσα μέθοδο είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. Για την παραγωγή του πλάσματος είναι απαραίτητη η χρήση κάποιου αερίου όπως το ήλιο, το οξυγόνο, ο αέρας και το αργό. Συνήθως χρησιμοποιείται το τελευταίο γιατί δεν προκαλεί φασματικές παρεμποδίσεις, εμφανίζει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά κατά την ατομοποίηση και τη διέγερση, έχει χαμηλό κόστος. Βασικό πλεονέκτημα του πλάσματος είναι οι υψηλές θερμοκρασίες (έως και 10,000K), που μπορούν να επιτευχθούν συγκριτικά με τα άλλα είδη ατομοποιητών (φλόγα, φούρνος γραφίτη), οδηγώντας σε μεγαλύτερα ποσοστά απόδοσης της ατομοποίησης και επιτρέποντας τον προσδιορισμό μετάλλων, όπως το Al, Ti, V, Pt, P, B, W κ.ά., τα οποία δεν είναι εφικτό να ατομοποιηθούν σε θερμοκρασίες φλόγας. Ο πυρσός (Torch) (Εικόνα 6.1), αποτελεί βασικό μέρος της διάταξης της μεθόδου ICP-OES, στο οποίο λαμβάνει χώρα η παραγωγή του επαγωγικά διεγερμένου

πλάσματος. (126-127)



Εικόνα 6.1: Διάταξη Torch (πυρσός) όπου παράγεται το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα στη μέθοδο ICP-AES⁽¹²⁶⁾

Η παραγωγή του πλάσματος πραγματοποιείται με τη διέλευση του φέροντος αερίου από ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, προκαλώντας ιονισμό στα άτομα αργού με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο χώρο (10^5 ηλεκτρόνια/cm³) και κατ' επέκταση και υψηλές θερμοκρασίες. Η εισαγωγή του δείγματος (υγρό) γίνεται μέσω ενός εκνεφωτή (nebulizer), με τη μορφή νέφους σωματιδίων, το οποίο αρχικά δίσταται και εν συνεχεία διεγείρεται σχηματίζοντας κατά κύριο λόγο ιόντα απλού φορτίου.

Ο βαθμός ιονισμού ενός στοιχείου υπολογίζεται από την εξίσωση SAHA:

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

όπου:

N^+ = αριθμός ιόντων απλού φορτίου

N_0 = αριθμός ουδέτερων ατόμων

n_e = ηλεκτρονιακή πυκνότητα m_e = Μάζα ηλεκτρονίου

k, h = σταθερές Boltzmann, Planck

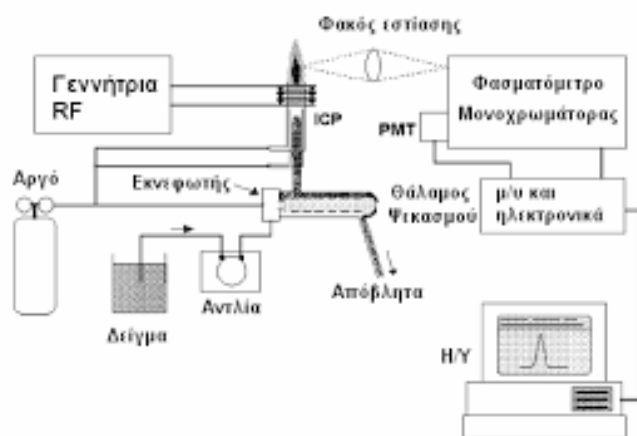
Q^+, Q_0 = συναρτήσεις κατανομής των ιόντων και ατόμων αντίστοιχα

IP = δυναμικό ιονισμού του στοιχείου

T = θερμοκρασία K

Τα κύρια μέρη ενός ICP-OES είναι: το πλάσμα (ICP), που αποτελεί την πηγή ιονισμού

του δείγματος, ο μονοχρωμάτορας (διαδοχική ή ταυτόχρονη μέτρηση), ο ανιχνευτής ιόντων (φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές, πολυδιαυλικοί ανιχνευτές), ηλεκτρονικός υπολογιστής. Παρακάτω απεικονίζεται σχηματικά μία τυπική διάταξη ICP-OES. ⁽¹²¹⁾



Εικόνα 6.2: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης ICP-OES⁽¹²⁸⁾

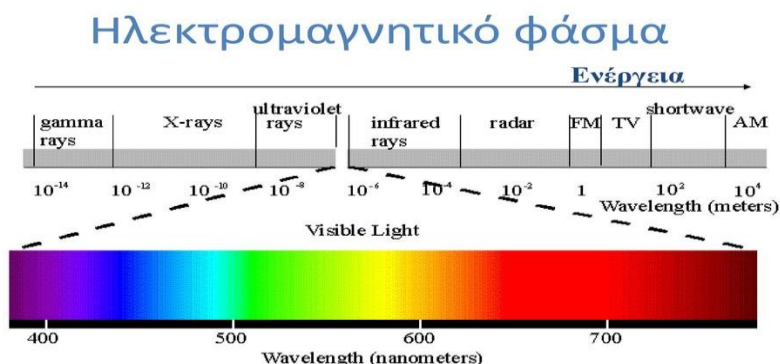
Η ευαισθησία του οργάνου εξαρτάται από τις εξής μεταβλητές: ροή του φέροντος αερίου εκνέφωσης, ροή του αερίου πλάσματος, ροή του αερίου ψύξης, θεατό μήκος της φλόγας του πλάσματος, και την ισχύ της γεννήτριας για τη δημιουργία πλάσματος. Η μεταβολή των συνθηκών αυτών γίνεται με την τεχνική της “Simplex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

Πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η ταχύτητα των αναλύσεων, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης 1-100 ppb, καθώς και ταυτόχρονη μέτρηση έως και 48 διαφορετικών στοιχείων (φασματική περιοχή 175-780 nm), που μπορεί να περιέχονται στο υγρό δείγμα, ενώ εμφανίζει μεγάλη ακρίβεια εκφρασμένη ως σχετικό σφάλμα της τάξης του 1-2% και επαναληψιμότητα ως σχετική τυπική απόκλιση 1-5%.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι κυρίως οι φασματικές παρεμβολές, φαινόμενο το οποίο μπορεί να περιοριστεί με τη χρήση μονοχρωμάτορα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας. Επιπροσθέτως, η απαίτηση προκατεργασίας του δείγματος (διαλυτοποίηση) του δείγματος, αυξάνει το χρόνο ανάλυσης, όντας άλλο ένα μειονέκτημα της μεθόδου. ⁽¹²⁶⁾

6.2. Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων X

Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X από τον Γερμανό φυσικό Wilhelm K. Röntgen (1898), έγιναν σημαντικές προσπάθειες για τη χρήση της ακτινοβολίας στο χαρακτηρισμό των υλικών. Τα μικρά μήκη κύματος της δέσμης, που είναι της τάξης των ατομικών αποστάσεων στα στερεά και υγρά υλικά, καθώς και η υψηλή διεισδυτικότητα, καθιστά διαφορετικές τις δυνατότητες ανάλυσης των υλικών. Οι ακτίνες X βρίσκονται ανάμεσα στις ακτίνες γ και στην υπεριώδη ακτινοβολία στην περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Υπάρχουν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις των ακτίνων X με την ύλη όπως η απορρόφηση, η σκέδαση, η περίθλαση, η εκπομπή και η διάθλαση. ⁽¹²⁹⁾



Εικόνα 6.3: Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ⁽¹³⁰⁾

6.2.1 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF)

Η διαδικασία απορρόφησης των ακτίνων X από την ύλη μπορεί να παράγει φωτόνια όπως κατά τη διέγερση ατόμων από την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας των ακτίνων X, το ηλεκτρόνιο μπορεί να προέρχεται από τις εσωτερικές ηλεκτρονικές στιβάδες του ατόμου. Εάν το κενό καλυφθεί από τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας, το άτομο πηγαίνει στη θεμελιώδη κατάσταση και η ενέργεια εκπέμπεται ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία έχει ενέργεια της τάξης των ακτίνων X. Η διαδικασία ονομάζεται φθορισμός ακτίνων X γιατί η διέγερση γίνεται λόγω της ακτινοβολίας ή της

εκπομπής χαρακτηριστικών ακτίνων X. Οι ενέργειες είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο. ⁽¹³¹⁾

Σύμφωνα με τον Moseley η σχέση μεταξύ της ενέργειας της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας E και του ατομικού αριθμού Z από το άτομο, που εκπέμπεται είναι:

$E=C_1(Z - C_2)^2$ όπου: C1, C2 είναι σταθερές εξαρτώμενες από τις στιβάδες των ηλεκτρονίων

Η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας εξαρτάται από την ένταση της ακτινοβολίας διέγερσης και την απορρόφηση από το υλικό, π.χ. από τον μαζικό συντελεστή εξασθένησης μ. Αλλά αυτό περιγράφει μόνο την παραγωγή ενός κενού σε μια εσωτερική ηλεκτρονιακή στιβάδα. Το κενό αυτό καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στιβάδας, που περιγράφεται από την πιθανότητα μετάπτωσης ρ. Επομένως, η ενεργειακή διαφορά της δέσμησης των δύο ηλεκτρονιακών στιβάδων μπορεί να προκαλέσει άμεση εκπομπή της ενέργειας ως ακτίνες X που είναι χαρακτηριστική ακτινοβολία.

$$E_{\text{διαφοράς}} = E_{\text{κενής}} - E_{\text{εξωτερικής}}$$

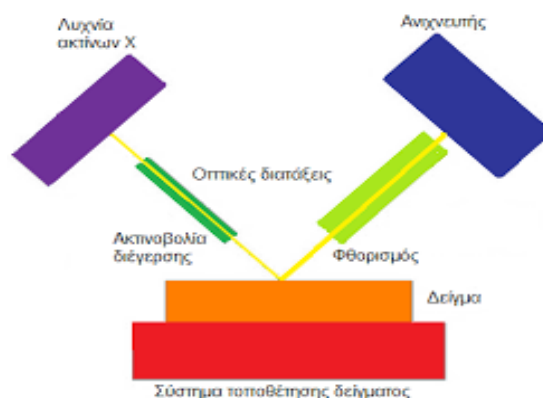
Άλλη μια δυνατότητα είναι η εκπομπή ως ηλεκτρόνια Auger. Στην περίπτωση αυτή, η ενεργειακή διαφορά μεταφέρεται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρόνιο, το οποίο φεύγει από το άτομο με την ενέργεια:

$$E_{\text{Auger}} = E_{\text{διαφοράς}} - E_{\text{δέσμησης}}$$

Επειδή μόνο μια από τις δύο διαδικασίες μπορεί να συμβεί, η πιθανότητα για το άθροισμά τους να είναι ίση με τη μονάδα ισχύει: $p_{\text{Auger}} + p_{\text{X-ray}}=1$. Η πιθανότητα για την εκπομπή ακτίνων X ονομάζεται απόδοση φθορισμού και εξαρτάται από την ενέργεια και την ηλεκτρονιακή μετάπτωση. ⁽¹³²⁾

Η εκπομπή των χαρακτηριστικών ακτίνων X μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων, καθώς και στην ανάλυση επικαλύψεων ανάλογα με το πάχος και τη σύσταση. Εκτός από τις ακτίνες X με τις χαρακτηριστικές ενέργειες, υπάρχει και ένα συνεχές

φάσμα ακτινοβολίας που ονομάζεται ακτινοβολία Bremsstrahlung. Οι κορυφές του γραμμικού φάσματος εμφανίζονται σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος όταν προκαλείται ιονισμός εσωτερικών ηλεκτρονίων. Το πλεονέκτημα της XRF είναι η επαναληψιμότητα, η υψηλή ακρίβεια και το εύρος των στοιχείων που μπορούν να ανιχνευτούν. Όλα τα φασματοφωτόμετρα ακτίνων X έχουν παρόμοιο σχεδιασμό και ίδια βασικά εξαρτήματα, μία πηγή ακτίνων X, τις οπτικές διατάξεις και τον ανιχνευτή.⁽¹³²⁾



Εικόνα 6.4: Κύρια χαρακτηριστικά διάταξης φασματοφωτόμετρου ακτίνων X ⁽¹³³⁾

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X εφαρμόζεται στην ανάλυση διαφόρων δειγμάτων όπως πλαστικών, τροφίμων, περιβαλλοντικών δειγμάτων, φαρμάκων, ορυκτών, μετάλλων, κεραμικών, χρωστικών, γυαλιού, αντικειμένων πολιτιστικής κληρονομιάς. Ιδιαίτερης σπουδαιότητας είναι η εφαρμογή που βρίσκει η μέθοδος στον τομέα της περιβαλλοντικής έρευνας. Η XRF ανιχνεύει γρήγορα και αποτελεσματικά τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα από το νάτριο (Na) έως το ουράνιο (U), με την ανάλυση των φασμάτων σε μερικά λεπτά. Σε σύγκριση με τις επεμβατικές μεθόδους ατομικής απορρόφηση όπως η AAS και ICP-MS, που εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία, πλεονεκτεί ως προς την ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος, τον χρόνο ανάλυσης, τον μεγάλο αριθμό των στοιχείων που ανιχνεύονται και τη φορητότητα των οργάνων.

Η τεχνική XRF χρησιμοποιείται ευρέως στις παρακάτω εφαρμογές⁽¹³⁴⁻¹³⁵⁾:

- ανάλυση εδαφών, ειδικότερα σε αγροτικές και ρυπασμένες περιοχές,
- παρακολούθηση περιβαλλοντικών συνθηκών σε σχέση με την ατμοσφαιρική ρύπανση,
- έλεγχος των βιομηχανικών διεργασιών για την παραγωγή πρώτων υλών,

- γεωχημική χαρτογράφηση και έρευνα για τον εντοπισμό ορυκτών αποθεμάτων,
- διαχωρισμός των μεταλλικών απορριμμάτων (scrap) και πλαστικών με σκοπό να αυξήσουν την αξία των ανακυκλώσιμων υλικών.

6.2.2 Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction)

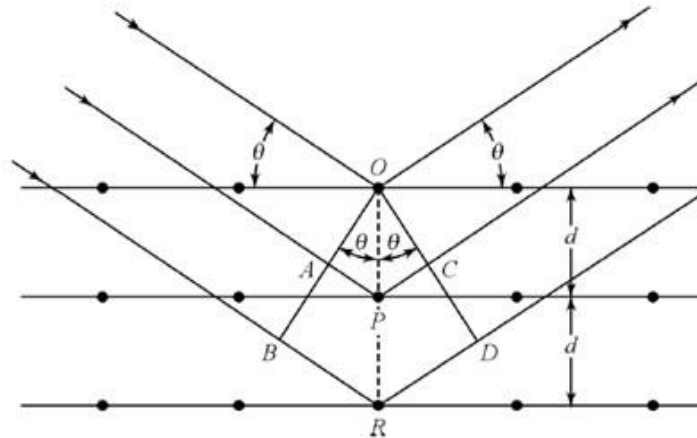
Μετά την ανακάλυψη των ακτίνων X, ο Laue και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι οι ακτίνες X σκεδάζονται στους κρυστάλλους (1912). Αυτό ερμηνεύτηκε ως μια παρεμβολή των σκεδαζόμενων ακτίνων X στη δομή ενός κρυστάλλου. Περαιτέρω μελέτες από τον τον Bragg οδήγησαν στον νόμο της σκέδασης⁽¹²⁶⁾:

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

λ : το μήκος κύματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,

d : η απόσταση μεταξύ των ατομικών επιπέδων

θ : η γωνία σκέδασης



Εικόνα 6.5: Νόμος του Bragg⁽¹³⁴⁾

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι άμεσα συνδεδεμένη με τα άτομα του πλέγματος. Οι ακτίνες X, που προσπίπτουν σε ένα ατομικό επίπεδο με γωνία θ ως προς αυτό, καθώς ανακλώνται, θα εμφανίσουν φαινόμενα συμβολής. Η ένταση εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας X. Εάν το μήκος της διαδρομής είναι πολλαπλάσιο n του μήκους κύματος λ , τότε η αλληλοεπικάλυψη των κυμάτων δημιουργεί ανακλάσεις υψηλής έντασης με γωνία

σκέδασης θ .⁽¹³³⁾

Μέσω του προσδιορισμού των κρυσταλλικών επιπέδων d , που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.⁽¹³³⁾

Με τη μέθοδο XRD είναι δυνατή η εξέταση της συμμετρίας των κρυστάλλων και η ερμηνεία της δομής τους, καθώς και η κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυκρυσταλλικών υλικών και σκονών. και της μετατροπής τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία. Επίσης καθίσταται εφικτός ο χαρακτηρισμός της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, π.χ. στερεοειδών, βιταμινών, αντιβιοτικών. Αποτελεί χρήσιμη μέθοδο στη μελέτη της κατανομής βάθους υμενίων και γενικά στο σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών.⁽¹²⁶⁾

Σημαντικό χαρακτηριστικό της μεθόδου XRD αποτελεί το γεγονός ότι είναι μία μη καταστρεπτική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής σε ερευνητικό και βιομηχανικό επίπεδο. Γενικά απαιτούνται συγκεντρώσεις άνω του 1%, ώστε να πραγματοποιηθεί προσδιορισμός. Με χρήση νεότερων ανιχνευτών στερεάς κατάστασης, επιτυγχάνονται και όρια συγκεντρώσεων της τάξης του 0,1%, ανάλογα με τη φύση του δείγματος, εξαιτίας του μικρού θορύβου των παραπάνω ανιχνευτών.⁽¹²⁶⁾

6.3 Φασματομετρία Raman (Raman Spectrometry, RS)

Η φασματομετρία Raman βασίζεται στη σκέδαση ενός μέρους της προσπίπτουσας ακτινοβολίας IR πάνω στα μόρια του δείγματος και στη μετατόπιση ενός μικρού κλάσματος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Η μετατόπιση αυτή συμβαίνει λόγω της αλληλοεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα μόρια και της διέγερσης των δονητικών τους ενεργειακών επιπέδων, που είναι χαρακτηριστική και εξαρτάται από τη χημική δομή των μορίων που προκαλούν σκέδαση.⁽¹²⁶⁾

Η φασματομετρία Raman είναι μη καταστρεπτική χημική μέθοδος ανάλυσης, η οποία παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες για τη χημική δομή του δείγματος, την κρυσταλλικότητα και την πολυμορφία αυτού καθώς και για τις μοριακές αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν στο δείγμα. Η τεχνική είναι σε θέση να παρέχει ποιοτικά δεδομένα με τη χρήση κατάλληλων φασματικών βιβλιοθηκών και ποσοτικά δεδομένα, εφόσον έχει προηγηθεί βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα υλικά.⁽¹⁵⁶⁾

Ένα πολύ μικρό κλάσμα της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας (τυπικά 0,0000001%) σκεδάζεται σαν Raman που σε μη συνεστιακά όργανα μπορεί να μετριέται και σε γωνία συνήθως 90°, είναι απαραίτητες ισχυρές πηγές λέιζερ ορατής ή εγγύς υπέρυθρης μονοχρωματικής ακτινοβολίας (λέιζερ Ar⁺ στα 488 nm ή λέιζερ Nd:YAG στα 1,06 μm) για τη διέγερση του δείγματος, αν και η χρήση για το δεύτερο λέιζερ απαιτεί ειδικές διατάξεις. Η μετατόπιση των κορυφών Raman είναι ανεξάρτητη από το μήκος κύματος διέγερσης της πηγής – λέιζερ, αλλά η ένταση της σκέδασης Raman είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της συχνότητας της πηγής. Έτσι η γραμμή του λέιζερ αργού παράγει έντονες γραμμές Raman, αλλά οδηγεί σε φθορισμό. Στα σύγχρονα όργανα χρησιμοποιούνται πολλαπλές πηγές λέιζερ ή πηγή πολλαπλών μηκών κύματος.^(126,156)

Η μέθοδος δεν απαιτεί κατεργασία του δείγματος και μπορεί να γίνει σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση του υλικού (στερεό, υγρό, ή αέριο). Στην περίπτωση ρευστών ή αέριων δειγμάτων μικρής ποσότητας για τις μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ μικροί δειγματοφορείς (π.χ. υάλινοι τριχοειδείς σωληνίσκοι). Επιπλέον η μεταφορά της ακτινοβολίας από την πηγή (λέιζερ) προς το δείγμα και τον μονοχρωμάτορα, μπορεί να γίνει με οπτικές ίνες και σε συνδυασμό με μικροσκόπιο αναπτύχθηκε ο μικροανιχνευτής (microprobe) Raman.⁽¹²⁶⁾

Η μετατόπιση της συχνότητας ή του κυματαριθμού της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ν_s , ως προς την ακτινοβολία διέγερσης, ν_0 , ονομάζεται μετατόπιση Stokes (Stokes shift) όταν έχει θετικό πρόσημο (+) $\Delta\nu = \nu_0 - \nu_s$, και οι γραμμές Stokes βρίσκονται στο φάσμα Raman σε μικρότερους κυματαριθμούς από τον κυματαριθμό της πηγής, που δίνει την κορυφή Rayleigh. Αντίθετα, όταν το $\Delta\nu$ είναι αρνητικό ονομάζεται μετατόπιση anti-Stokes (anti-Stokes shift) και οι κορυφές εμφανίζονται σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους από τον κυματαριθμό της πηγής.⁽¹²⁶⁾

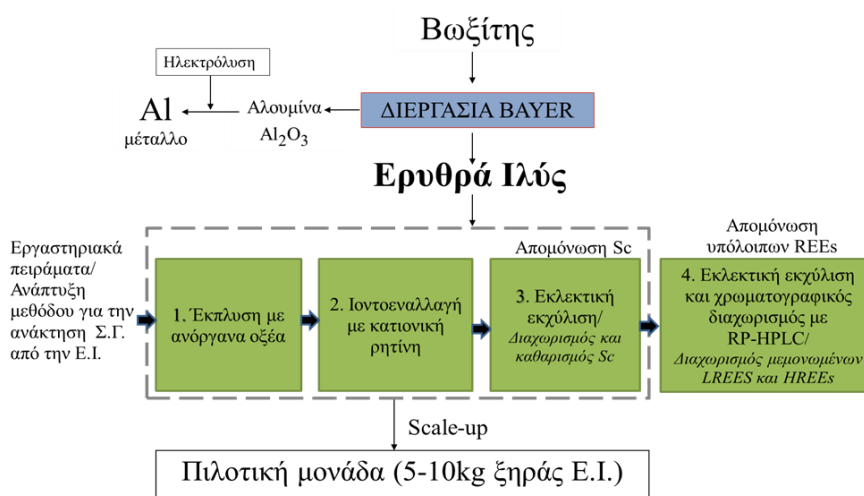
Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της φασματομετρίας Raman σε σύγκριση με άλλες φασματομετρικές τεχνικές (φασματομετρία υπέρυθρου) είναι ότι τα φάσματα Raman μπορούν να ληφθούν σε υδατικά διαλύματα και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυψελίδες από γυαλί. Αυτό συμβαίνει διότι το νερό παρουσιάζει ελάχιστη σκέδαση Raman, δηλ. δεν υπάρχει παρεμβολή του διαλύτη, ενώ απορροφά έντονα στην υπέρυθρη ακτινοβολία. Επιπλέον, λόγω του ότι η φασματομετρία Raman καλύπτει όλη την υπέρυθρη φασματική περιοχή από $3600 - 10 \text{ cm}^{-1}$ (περιοχή MIR και FIR) παρέχει πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ομάδες και την ταυτοποίηση (fingerprinting) ολόκληρου του μορίου. Δεσμοί μεταξύ των ατόμων $-C-S$, $-S-S$, $-N-N-$, και $-C=C-$, που απορροφούν ελάχιστα στο φάσμα IR, αλλά πολώνονται εύκολα με τη διέγερση τους με λέιζερ, δίνουν έντονες εκπομπές στο φάσμα Raman. ⁽¹²⁶⁾

Συνεπώς η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί και σε βιολογικά συστήματα όπου μπορεί να γίνει παρακολούθηση επί τόπου (in situ) μεταβολών δομής σε βιομόρια (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα, λιπίδια κ.ά.), καθώς και για τη διερεύνηση ανόργανων ενώσεων, ιδιαίτερα χηλικών συμπλοκών μετάλλων και ιόντων σε υδατικά διαλύματα, λόγω της δυνατότητας χρήσης της κάτω από 500 cm^{-1} . Επιπλέον, δεδομένου ότι κάποια σύγχρονα φασματομέτρα Raman είναι όργανα μετασχηματισμού Fourier με πολυδιαυλικούς ανιχνευτές CCD, δίνοντας ταχύτατες μετρήσεις, χρησιμοποιείται η φασματομετρία Raman και για αναλύσεις στη Βιομηχανία, όπως αναλύσεις πολυμερών, τροφίμων, ημιαγωγών. ⁽¹²⁶⁾

Για την αύξηση της ευαισθησίας των μετρήσεων χρησιμοποιείται η φασματομετρία συντονισμού Raman (Resonance Raman Spectrometry, RRS), όπου το μόριο διεγείρεται με μήκη κύματος τα οποία πλησιάζουν το μήκος κύματος μιας ηλεκτρονιακής απορρόφησης του δείγματος, με αποτέλεσμα να αυξάνονται σημαντικά οι εντάσεις των κορυφών Raman κατά έναν παράγοντα περίπου 10^4 και επομένως η ευαισθησία των μετρήσεων. ⁽¹²⁶⁾

Κεφάλαιο 7: Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η ανάκτηση των σπανίων γαιών από ερυθρά ιλύ έχει αναδειχθεί σε ένα επιστημονικό ζήτημα μεγάλου ενδιαφέροντος ιδιαίτερα τις τελευταίες δεκαετίες. Πλήθος ερευνητικών ομάδων έχει μελετήσει αλλά και συνεχίζει να μελετά εκτενώς την αξιοποίηση του βωξιτικού αποβλήτου ως πηγή ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων. Μεταξύ των οποίων και το σκάνδιο καθώς αυτό έχει χαρακτηριστεί ως κρίσιμη πρώτη ύλη λόγω της κρίσης στην αλυσίδα προμήθειάς του. Στόχος των ερευνών αποτελεί η αξιοποίηση του αποβλήτου με το βέλτιστο δυνατό τρόπο. Οι έρευνες επικεντρώνονται στην ανάπτυξη και βελτιστοποίηση διαδικασιών αρχικά σε εργαστηριακή κλίμακα, αποσκοπώντας εν συνεχεία στη βιομηχανική εφαρμογή τους. Στην επιστημονική αυτή περιοχή αδιαμφισβήτητη είναι η συνεισφορά της εικοσαετούς έρευνας της ερευνητικής ομάδας της καθηγήτριας Μ.Οξενκιουν-Πετροπούλου, η οποία οδήγησε στην ανάπτυξη μιας καινοτόμου μεθόδου για τον εκλεκτικό διαχωρισμό και τον καθαρισμό των σπανίων γαιών και ειδικότερα του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Η μέθοδος περιλαμβάνει διαδοχικές διεργασίες έκπλυσης με οξύ, ιονεναλλαγής, εκλεκτικής εκχύλισης και χρωματογραφικού διαχωρισμού με HPLC. Η όλη διαδικασία (Εικ.7.1) έχει αναπτυχθεί και βελτιστοποιηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα και έχει μεταφερθεί εν μέρει σε πιλοτική μονάδα για την ανάκτηση σκανδίου, παρουσιάζοντας συγκρίσιμα αποτελέσματα. (49,51-53,59101-111,153,154)



Εικόνα 7.1 : Διάγραμμα ροής αναπτυχθείσας μεθόδου διαδοχικών σταδίων για την ανάκτηση και παραλαβή σκανδίου και άλλων σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ.

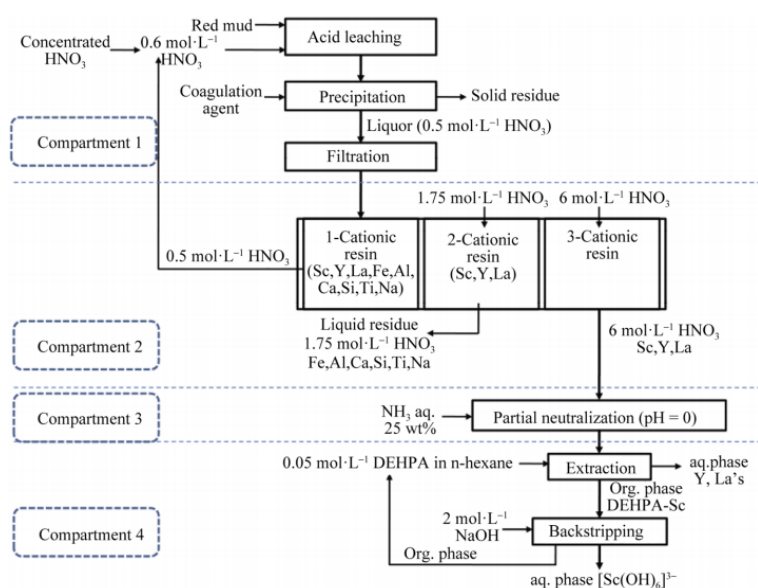
Στη διαχρονική αυτή έρευνα η ομάδα της καθ. Μ.Οξενκιουν-Πετροπούλου έχει μελετήσει διάφορα ανόργανα οξέα και μίγματά τους, όπως το υδροχλωρικό, το νιτρικό, το θειικό και το βασιλικό νερό (Aqua regia). Οι ανακτήσεις του σκανδίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κάτω από τις βέλτιστες συνθήκες ανά περίπτωση παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1. (49,51,52,53,102,105,151) Μεταξύ των οξέων το νιτρικό αποδείχθηκε καταλληλότερο του υδροχλωρικού και του βασιλικού νερού αφού επιτυγχάνει χαμηλότερη συνανάκτηση σιδήρου περίπου 2-3% έναντι 12% στις άλλες περιπτώσεις. Όσο αφορά το θειικό οξύ, η χρήση του οδηγεί σε ικανοποιητικές ανακτήσεις πάνω από 50% με τα ποσοστά συνανάκτησης του σιδήρου να μην υπερβαίνουν το 5%. Επιπροσθέτως πλεονεκτεί του νιτρικού καθώς είναι περιβαλλοντικά φιλικότερο προς το περιβάλλον και η τιμή του ανέρχεται στο 1/3 της τιμής του νιτρικού οξέος μειώνοντας κατά πολύ το λειτουργικό κόστος με θετική επίδραση στη βιωσιμότητα της διεργασίας. Για θερμοκρασία περιβάλλοντος, αναλογία στερεού υγρού 5%, συγκέντρωση οξέων 3M (πλην του aqua regia το οποίο αποτελεί μίγμα με σταθερές αναλογίες) και χρόνο αντίδρασης 60 λεπτά, διαπιστώνονται οι κάτωθι ανακτήσεις σκανδίου.

Πίνακας 7.1: Ανάκτηση σκανδίου από έκπλυση ερυθράς ιλύος με διάφορα οξέα ⁽⁵³⁾

Οξέα έκπλυσης	Ανάκτηση σκανδίου %
HCL	68
HNO ₃ (εργαστηριακή κλίμακα)	78
HNO ₃ (πυλοτική κλίμακα-2στάδια)	75
H ₂ SO ₄	52
Aqua regia	83

Στην εικόνα 7.2 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό διάγραμμα ροής των διαδοχικών διεργασιών σε πυλοτική κλίμακα.. Η όλη διαδικασία αποτελείται από τέσσερα στάδια : έκπλυση με νιτρικό οξύ-καθίζηση παρουσία κροκιδωτικού-διήθηση, ιονεναλλαγή με κατιονικές ρητίνες για την απομάκρυνση των κυρίων στοιχείων και την παραλαβή του σκανδίου χωρίς προσμίξεις, εκλεκτική εκχύλιση με κατάλληλο εκχυλιστικό μέσο και επανεκχύλιση σε κατάλληλο υδατικό διάλυμα. Στο στάδιο της έκπλυσης η ερυθρά ιλύς κατεργάζεται με αραιό νιτρικό οξύ (0.6 molL⁻¹ HNO₃) υπό συνθήκες περιβάλλοντος με αποτέλεσμα την ανάκτηση Sc, Y και λανθανιδών σε ένα

εύρος 50% έως 75%, ενώ μόνο ένα μικρό κλάσμα Fe 2-3% διαλύεται στο διάλυμα έκπλυσης. Αν και ο σίδηρος δύσκολα διαχωρίζεται από το σκάνδιο λόγω των παρόμοιων ιοντικών τους ακτίνων, διαπιστώθηκε ότι η κατάλληλη επιλογή του οξέος έκπλυσης και της μοριακότητάς του παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσοτική εκλεκτική ανάκτηση σκανδίου και στην ελαχιστοποίηση συνεκχύλισης του σιδήρου στην υγρή φάση (< 4%). Τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης έδειξαν ότι η βέλτιστη ανάκτηση σκανδίου, με την υψηλότερη αναλογία συγκέντρωσης Sc / Fe στο αραιωμένο διάλυμα έκπλυσης HNO₃, επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός υψηλού λόγου στερεού αποβλήτου / διάλυμα έκπλυσης (> 1: 10) με επαρκή διάρκεια ανάδευσης σε ένα στάδιο και σε εύρος pH 0-0,2. ⁽¹⁰¹⁾



Εικόνα 7.2: Διάγραμμα ροής της ανάκτησης σκανδίου από ερυθρά ιλύ σε πιλοτική κλίμακα⁽¹⁰¹⁾

Η ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra, πραγματοποίησε πειράματα σε διάφορες τιμές κανονικότητας του H₂SO₄, σε θερμοκρασία δωματίου (T = 25°C), αναλογία στερεού-υγρού 1/50, ανάδευση 160 rpm και χρόνο διεξαγωγής 24h. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι υπό αυτές της συνθήκες, μέγιστη ανάκτηση σκανδίου επιτυγχάνεται σε κανονικότητα 0,75N H₂SO₄. Όσο αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν από 25 – 90°C, έδειξαν ότι δεν υπάρχει σημαντική αύξηση του ποσοστού ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ.

Επιπροσθέτως, η ίδια ερευνητική ομάδα (Chenna Rao Borra,) πραγματοποίησε μια μέθοδο leaching σκανδίου από ερυθρά ιλύ με τη χρήση HCl. Συγκεκριμένα, σε κλειστές φιάλες και με συνεχή ανάδευση (160 rpm), μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος κατά την εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ σε αναλογία στερεού-υγρού 1/50. Η μελέτη έγινε για κανονικότητες 0,5N, 1N, 1,5N, 3N, 6N HCl σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για μέγιστο χρόνο 24h. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος έως και 3N HCl (ανάκτηση έως ~50%) παρουσιάζουν μικρή αύξηση, ενώ για 6N HCl (ανάκτηση έως >75%), το ποσοστό ανάκτηση του σκανδίου είναι υψηλότερο. Ωστόσο, ταυτόχρονα, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του σιδήρου, και συγκεκριμένα για τη περίπτωση του 1N HCl το ποσοστό ανάκτησης του σιδήρου είναι περίπου 70%. Η μελέτη αυτή έδειξε ότι το υδροχλωρικό οξύ στερείται της εκλεκτικότητας, και η βέλτιστη συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος είναι 3N, διότι τότε επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου (~50%) σε συνδυασμό με την ελάχιστη ανάκτηση του σιδήρου (~11%)⁽⁹³⁾.

Και άλλες ερευνητικές ομάδες μελέτησαν τη χρήση ανόργανων οξέων για την ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, όπως η ερευνητική ομάδα του Zhang χρησιμοποίησε υδροχλώριο ως μέσο έκπλυσης⁽⁹⁷⁾. Για συγκέντρωση HCl 6 mol L⁻¹, αναλογία υγρού προς στερεό (L / S) 4, θερμοκρασία 50 ° C και χρόνο έκπλυσης 60 λεπτά, επιτυγχάνεται ανάκτηση του Sc₂O₃ 82,09%. Μεγαλύτεροι λόγοι υγρού/στερεού και υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν την ανάκτηση σκανδίου σε ποσοστό άνω του 85%, όπως έδειξε η μελέτη της ομάδας του Wang⁽⁹⁸⁾. Έρευνα της ομάδας του Xu κατέληξε στο συμπέρασμα ότι ακόμα εντονότερες συνθήκες, συγκέντρωση HCl 7 mol L⁻¹, αναλογία L / S 8, θερμοκρασία 80 ° C και χρόνο 90 λεπτά Για το ίδιο μέσο και συνθήκες συγκέντρωση HCl 6 mol L⁻¹, αναλογία L / S 5, θερμοκρασία 60 ° C και χρόνο αντίδρασης 60 λεπτά η ομάδα του Wang υπολόγισε ότι η ανάκτηση του σκανδίου είναι σε ποσοστό άνω του 85%, ενώ η ομάδα του Xu σε συνθήκες έδειξαν ότι η ανάκτηση φθάνει το 96,63%⁽⁹⁹⁾.

Όσον αφορά τη διεργασία της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας του υπολείμματος βωξίτη, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση οργανικών οξέων οδηγεί σε εξαιρετικά χαμηλές ανακτήσεις σκανδίου ενώ η χρήση αλκαλικών μέσων δε διευκολύνουν τις ακόλουθες διεργασίες ιονεναλλαγής και εκλεκτικής εκχύλισης για την απομόνωση και τον καθαρισμό του Sc^(47,52).

Η χρήση του φωσφορικού οξέος ως μέσο έκπλυσης έχει μελετηθεί πρόσφατα από κάποιες ερευνητικές ομάδες για την ανάκτηση του σκανδίου σε ερυθρά ιλύ, η οποία όμως έχει προηγουμένως υποστεί κατεργασία, ώστε να εμπλουτιστεί σε σκάνδιο λόγω της ποσοτικής απομάκρυνσης κυρίων στοιχείων από το απόβλητο. Το εμπλουτισμένο υπόλειμμα στη συνέχεια κατεργάζεται κατάλληλα για την ποσοτική παραλαβή σκανδίου και άλλων πολύτιμων μετάλλων. Ο εμπλουτισμός σε σκάνδιο πραγματοποιείται με πυρομεταλλουργικές διεργασίες και εν συνεχεία με μαγνητικό διαχωρισμό για την απομάκρυνση των ενώσεων σιδήρου, ενώ τα οξείδια του πυριτίου και του αλουμινίου απομακρύνονται μέσω έκπλυσης με αραιό φωσφορικό οξύ και υδροξείδιο του νατρίου. Η μελέτη της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας σε διάφορες συνθήκες οδήγησε στα συμπεράσματα ότι το φωσφορικό οξύ είναι καταλληλότερο για το διαχωρισμό του σκανδίου από τα υπόλοιπα συστατικά του υλικού, ενώ για συγκεντρώσεις φωσφορικού οξέος 6-8 M, θερμοκρασία 120-140°C, χρόνο αντίδρασης 60-90 λεπτά και αναλογία στερεού-υγρού S/L 10-12% είναι εφικτό να ανακτηθεί άνω του 90% της ποσότητας του σκανδίου από το εμπλουτισμένο υλικό. (138-140)

Επιπρόσθετα πλήθος μελετών έχει αποδείξει την εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν τα όξινα εκχυλιστικά οργανοφωσφορικά, όπως δι- (2-αιθυλεξυλ) φωσφορικό οξύ (D2EHPA, HDEHP, P204), φωσφορικός τριβουτυλεστέρας (TBP), μονο- 2- αιθυλεξυλεστέρας 2-αιθυλεξυλ φωσφορικού οξέος (HEHEHP, Ionquest 801, P507) και κάποια τριαλκυλοφωσφινικά οξέα όπως το δι2,4,4-τριμεθυλοπεντυλοφωσφινικό οξύ (Cyanex 272), το μίγμα τριαλκυλοφωσφिनοξειδίων (Cyanex 923) (48, 51,96,99,109-111,121-124)

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω δεδομένα, πραγματοποιήθηκε και η παρούσα μελέτη με στόχο την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου με απευθείας έκπλυση του βωξιτικού υπολείμματος με φωσφορικό οξύ ως μέσο έκπλυσης.

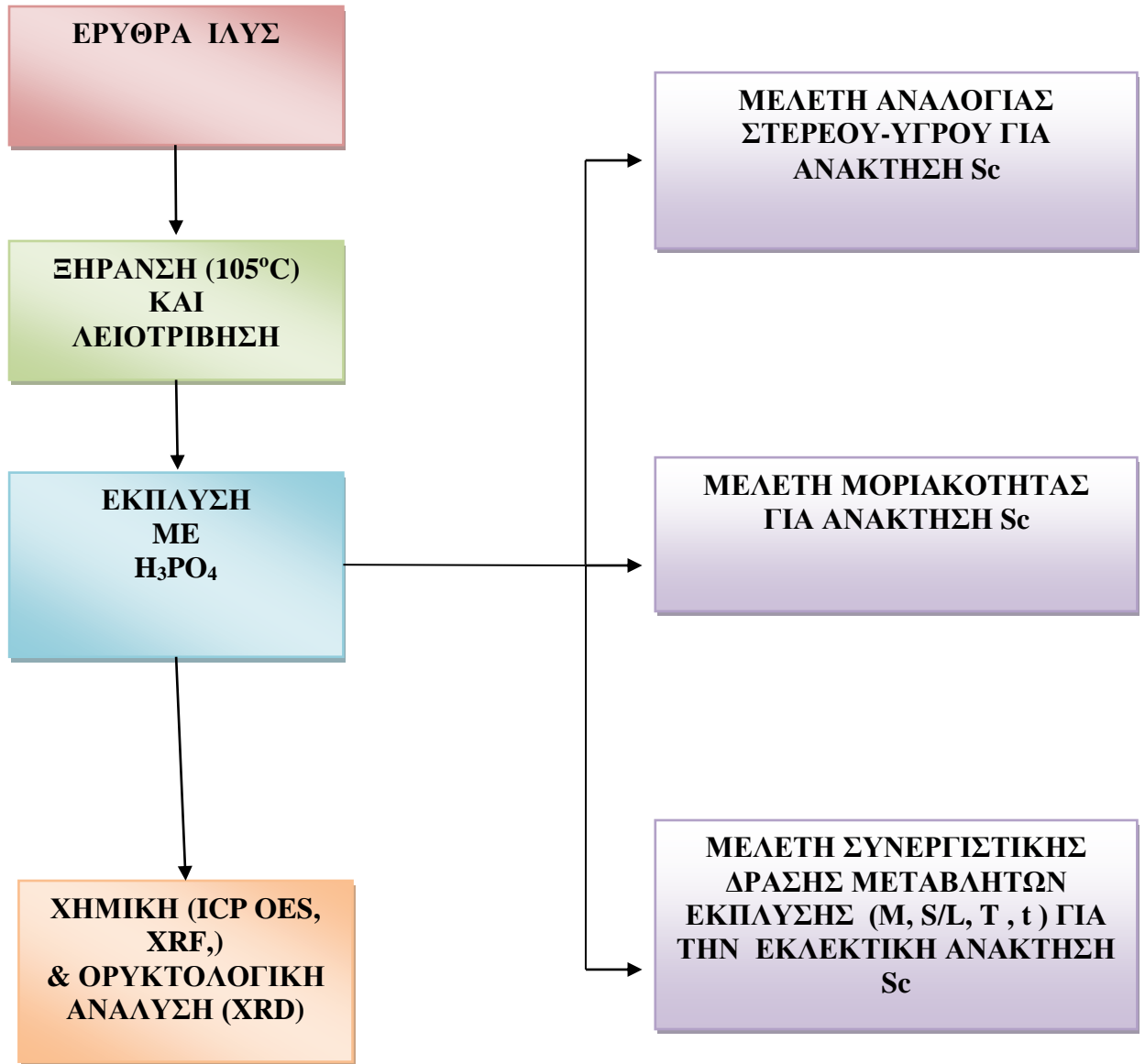
Κεφάλαιο 8: Σχεδιασμός πειραμάτων

Η παρούσα έρευνα επικεντρώνεται στη μελέτη της ανάκτησης του σκανδίου με τη χρήση φωσφορικού οξέος με απευθείας υδρομεταλλουργική κατεργασία της ερυθράς ιλύος (χωρίς προηγούμενη κατεργασία της) και τη βελτιστοποίηση των μεταβλητών έκπλυσης, με στόχο τη μέγιστη δυνατή ανάκτηση σκανδίου .

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν αρχικά ήταν η αναλογία στερεού υγρού και η μοριακότητα του οξέος. Στηριζόμενοι σε προκαταρκτικά πειράματα, τα οποία είχαν διεξαχθεί από την ερευνητική ομάδα της Όξενκιουν-Πετροπούλου, μελετήθηκε η ανάκτηση του σκανδίου σε ένα εύρος συγκεντρώσεων φωσφορικού οξέος 1-7M τόσο για να διερευνηθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε σύγκριση με τα προκαταρκτικά πειράματα (συγκεντρώσεις 1M και 3M) ⁽¹⁴⁰⁾ όσο και για να προκύψουν δεδομένα και για πιο έντονες συνθήκες (5M και 7M) στοχεύοντας στη βέλτιστη ανάκτηση του σκανδίου. Αντίστοιχα μελετήθηκαν και τέσσερις διαφορετικές αναλογίες στερεού-υγρού : 2%, 5%, 10%, 20%. Ως θερμοκρασία έκπλυσης αρχικά επιλέχθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος και ως επαρκής χρόνος ολοκλήρωσης της διεργασίας έκπλυσης τα 60 λεπτά, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου για άλλα οξέα.

. Επιπλέον σε αυτή τη μελέτη, διερευνάται η συνεργιστική επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην διεργασία της έκπλυσης σκανδίου από το βωξιτικό απόβλητο, με φωσφορικό οξύ, καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση του στοιχείου χρησιμοποιώντας πειραματικό σχεδιασμό με τη μεθοδολογία Taguchi.

Ο σχεδιασμός της πειραματικής, διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία παρουσιάζεται στο ακόλουθο διάγραμμα ροής (Διάγραμμα 8.1).



Διάγραμμα 8.1: Διάγραμμα ροής πειραμάτων

Κεφάλαιο 9: Όργανα και συσκευές

9.1 Ποσοτική ανάλυση σκανδίου (Sc) με την αναλυτική τεχνική ICP-OES

Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης της εταιρείας Parkin Elmer, τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου καταγράφονται στους πίνακες 9.1 και 9.2 αντίστοιχα, ενώ στις εικόνες 9.1 παρουσιάζονται τα τμήματα της διάταξης.

Για τον προσδιορισμό του σκανδίου επιλέχτηκε η φασματική γραμμή των 361.384nm. Τα όρια ανίχνευσης στο συγκεκριμένο όργανο για το σκάνδιο είναι τα 0.1 ppb για υδατικά συνθετικά πρότυπα δείγματα και 1.6 ppb για δείγματα πλούσια σε σίδηρο και άλλα κύρια στοιχεία. Τέλος τα στοιχεία που δρουν ως παρεμβολές κατά τη μέτρηση του σκανδίου, είναι τα στοιχεία ζιρκόνιο και δημήτριο.

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων Fe, Si, Al καθώς και Ti, οι φασματικές γραμμές οι οποίες επιλέχθηκαν ήταν αυτές των 259.939 nm, 251.611 nm, 396.153 nm και 334.94 nm αντίστοιχα για κάθε στοιχείο.

Πίνακας 9.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά ICP-OES Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer

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

Πίνακας 9.2: Παράμετροι λειτουργίας Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer

Παράμετροι λειτουργίας Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer	
Ροή Ar πλάσματος	15L/min
Ροή δείγματος	1.5mL/min
Βοηθητική ροή Ar	0.2L/min
Ροή αερίου εκνεφωτή (Ar)	0.7L/min
Ροή αερίου ψύξης (Ar)	18-25L/min
Ευθυγράμμιση	x: a5, y:0
Αριθμός μετρήσεων	3
Χρόνος ολοκλήρωσης	1-5s



Εικόνες 9.1: (α) Φασματοφωτόμετρο Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης Parkin Elmer (επάνω αριστερά) , (β) Φιάλες αδρανών αερίων (επάνω δεξιά) , (γ) Εκνεφωτής δείγματος (κάτω αριστερά) , (δ) Σύστημα Η/Υ συνδεδεμένο με τη διάταξη του φασματοφωτόμετρου (κάτω δεξιά)

9.2 Προσδιορισμός χημικής σύστασης ερυθράς ιλύος με την τεχνική XRF

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης της ερυθράς ιλύος, προτού υποστεί έκπλυση και δειγμάτων μετά το πέρας αυτής, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού με ακτίνες X (XRF). Το μοντέλο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ήταν το Model Epsilon 1 της εταιρείας Malvern Panalytical, ενώ οι παράμετροι του οργάνου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 9.3

Πίνακας 9.3: Παράμετροι λειτουργίας Model Epsilon 1 της εταιρείας Malvern Panalytical

Παράμετροι λειτουργίας Model Epsilon 1 της εταιρείας Malvern Panalytical	
Τάση	50kV
Ρεύμα	1 mA
Ισχύς	10000 mW
Χρόνος μέτρησης	30 min
Στοιχείο ανόδου	Ag



Εικόνα 9.2: Φασματοφωτόμετρο φασματοσκοπίας φθορισμού XRF, Model Epsilon 1 της εταιρείας Malvern Panalytical

9.3 Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος με την τεχνική XRD

Η ερυθρά ιλύς η οποία χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων, μελετήθηκε ως προς την ορυκτολογική της σύσταση πριν τη διεργασία της έκπλυσης, καθώς και μία σειρά δειγμάτων μετά το πέρας του leaching με την τεχνική περίθλασης ακτινών X. Πριν την ανάλυση με την τεχνική XRD, προηγείται η κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων, συγκεκριμένα ξήρανση για την απομάκρυνση της υγρασίας και λειοτριβήση σε τέτοια κοκκομετρία, ώστε να αποφευχθεί ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων. Επιπλέον η μικρή κοκκομετρία διευκολύνει τη δημιουργία λείας επιφάνειας του προς ανάλυση υλικού, όταν αυτό τοποθετηθεί στον δειγματοφορέα και με τη χρήση υάλου μικροσκοπίου πακτωθεί. Το μοντέλο με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις ήταν το D8 ADVANCED TWIN-TWIN της εταιρείας BRUKER (Εικ.9.3), με λυχνία χαλκού στα $1,5418\text{\AA}$ και ανιχνευτή LYNEXEYE (1D mode). Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζονται στον πίνακα 9.4 .

Πίνακας 9.4: Παράμετροι λειτουργίας D8 ADVANCED TWIN-TWIN της εταιρείας BRUKER

Παράμετροι λειτουργίας D8 ADVANCED TWIN-TWIN	
Μοίρες	10-90 ⁰
Τάση	40 kV
Ρεύμα	40mA
Βήμα μέτρησης	0,035
Χρόνος μέτρησης	40 min
Twin primary	1mm
Twin secondary	5mm
Lower discriminator	0.18V



Εικόνα 9.3: Φασματομέτρο περίθλασης ακτινών X, D8 ADVANCED TWIN-TWIN (BRUKER)

9.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης ερυθράς ιλύος με φασματοσκοπία Raman

Η ερυθρά ιλύς η οποία δεν είχε υποστεί υδρομεταλλουργική κατεργασία αναλύθηκε με την φασματομετρία Raman ώστε να ταυτοποιηθούν οι ορυκτές της φάσεις. Οι μετρήσεις Raman έγιναν με το Renishaw Ramascope RM1000, το οποίο είναι συνδεδεμένο με το μικροσκόπιο LEICA DMLM. Το φασματόμετρο βασίζεται σε μια πηγή λέιζερ HeNe (Ηλίου-Νέου) που εκπέμπει στα 632.8 nm, και σε ένα οπτικό φράγμα (grating) των 1800 γραμμών ανά χιλιοστό. Περιέχει επίσης ένα φίλτρο τύπου Edge το οποίο μειώνει την ελαστική ακτινοβολία Rayleigh των 632.8 nm κατά τουλάχιστον 100 φορές, ενώ ακολουθεί ένα διάφραγμα, το διάφραγμα εισόδου της δέσμης πριν από το οπτικό φράγμα, το οποίο έχει άνοιγμα 50 μm . Ο συλλέκτης της ακτινοβολίας είναι μια κάμερα CCD η οποία ψύχεται με ένα θερμοηλεκτρικό στοιχείο τύπου Peltier. Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν οι φακοί x100 και x50 που εστιάζουν σε ένα περιοχή διαμέτρου μικρότερης των 2.5 μm και 5 μm , αντίστοιχα. Η ενέργεια της ακτινοβολίας στο σημείο εστίασης δεν ξεπερνά τα 5 mJ.

Το δείγμα ήταν με την μορφή συσσωματωμάτων κόκκων σκόνης (ερυθρά ιλύς) με κάθε κόκκο να έχει μέγεθος μικρότερο των 20 μm , οπότε η εστίαση αυτή επέτρεπε να επιλεγθούν διακριτοί κόκκοι από το δείγμα ερυθράς ιλύος, μειώνοντας σημαντικά το υπόβαθρο φάσματος που προκύπτει από τον φθορισμό κάποιων ορυκτών φάσεων αλλά και κατά την ανάλυση ιδιαίτερα λεπτόκοκκων πολυφασικών υλικών. Η προσπάθεια ανάλυσης με δέσμη μεγαλύτερης διαμέτρου παρουσίαζε σημαντικές δυσκολίες λόγω του αυξημένου υποβάθρου και δεν έδινε διακριτές κορυφές για την αναγνώριση των ορυκτών φάσεων.

Κάθε φάσμα που ελήφθη είναι το άθροισμα τουλάχιστον πέντε φασμάτων που κάθε ένα κάλυπτε την φασματική περιοχή από 180 έως 2000 cm^{-1} . Κάποια από τα φάσματα που ελήφθησαν κάλυψαν την φασματική περιοχή μέχρι και τα 4000 cm^{-1} με στόχο την αναγνώριση πιθανών ένυδρων ορυκτών φάσεων. Τα φάσματα ελήφθησαν με το λογισμικό GRAMs της Thermo Scientific που συνδέεται και ελέγχει το φασματόμετρο μέσω του WIRE 3.1 server της Renishaw. Η ερμηνεία τους έγινε με την βοήθεια του λογισμικού spaceRaman, το οποίο έχει αναπτυχθεί στα εργαστήριά της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, και περιέχει

εκτεταμένη βιβλιοθήκη φασμάτων ορυκτών φάσεων για ταυτοποίηση, καθώς και εργαλεία για την επεξεργασία αυτών, π.χ., διόρθωσης υποβάθρου και εκτίμησης των παραμέτρων των κορυφών με προσαρμογή καμπυλών προσομοίωσης τύπου Gaussian-Lorentzian.

9.5 Συσκευές

Η πραγματοποίηση των πειραμάτων έκπλυσης, απαιτούσε την χρήση διαφόρων υάλινων σκευών όπως τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, κωνικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως, ογκομετρικές φιάλες, υάλινες ράβδους, υάλους ωρολογίου, κωνική φιάλη κενού, χωνί διηθήσεως με φίλτρο, δίσκος πορώδους κεραμικού υλικού, μεταλλικός σύνδεσμος τύπου μανταλάκι, σιφόνια, ογκομετρικοί κύλινδροι, ξηραντήρας καθώς και σπάτουλες, μαγνητικοί αναδευτήρες, πλαστικά δοχεία αποθήκευσης διαλυμάτων έκπλυσης και γουδί από αγάτη για λειοτρίβηση της ερυθράς ύλης πριν την έκπλυση, αλλά και μετά την διεργασία ώστε να πραγματοποιηθούν αναλύσεις με τις τεχνικές XRD και XRF.

Όσον αφορά τον μικροεξοπλισμό, έγινε χρήση των ακόλουθων συσκευών:

- Φυγόκεντρος: ROTOFIX 32 HETICH (Germany) (Volt 240-280, 50-80 HZ, 6000U/min)
- Πεχάμετρο: Multi 350i με ηλεκτρόδιο SenTix 41 WTW (Germany)
- Ζυγός ακριβείας: OHAUS Adventurer, μοντέλο AR2140, ± 0.0001 gr
- Αεροψυκτήρας : RADLEYS (United Kingdom) RR31100 Findenser B24 Cone, B24 Socket
- Μαγνητική πλάκα με θέρμανση: RADLEYS (United Kingdom) Pt1000 S/S Sensor-Tech & Advanced Stirring Hotplate RR91226 ,(30-1400 RPM, up to 300 °C, 800 Watt)
- Σύστημα παραγωγής υπερκαθαρού ύδατος Για την παραγωγή υπερκαθαρού ύδατος, 18 MΩ cm⁻¹ για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή απιονισμού δύο σταδίων EASYpure II της εταιρίας Barnstead

9.6 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν:

- Ερυθρά ύλη (παρτίδα σιδηροαλουμίνας: 6ος/2014, του εργοστασίου “Αλουμίνιον της Ελλάδος”)

- Φωσφορικό οξύ, H_3PO_4 (85 % w/w pro analysis) της εταιρείας Riedel-de Haen
- Πρότυπο διάλυμα αναφοράς Sc TraceCERT 92279 1000mg/L της εταιρείας Fluka Chemie GmbH (Buchs, Switzerland)
- Πολυστοιχειακό πρότυπο διάλυμα αναφοράς για ICP-OES CertiPUR 1.11355 συγκέντρωσης 1000mg/L για κάθε στοιχείο από την εταιρεία Merck KGaA (Darmstadt, Germany)
- Τετραβορικό λίθιο $Li_2B_7O_4$ SPECTROMELT ART 10783 100g από την εταιρεία Merck KGaA (Darmstadt, Germany)

Το βωξιτικό απόβλητο το οποίο χρησιμοποιήθηκε , είχε υποστεί επεξεργασία με φιλτρόπρεσσες, ώστε να απομακρυνθεί περίπου το 75% της υγρασίας του και να λάβει τη μορφή ‘κέικ’, μορφή γνωστή και ως σιδηροαλουμίνα.

Κεφάλαιο 10: Αναλυτική διαδικασία

10.1 Σύντηξη ερυθράς ιλύος

Η μέτρηση της περιεχόμενης ποσότητας σκανδίου στην ερυθρά ιλύ η οποία παραλήφθηκε από τις βιομηχανικές μονάδες του 'Αλουμίνιον της Ελλάδος', αποτέλεσε το πρώτο και καθοριστικό βήμα στην παρούσα μελέτη. Για το σκοπό αυτό αξιοποιήθηκε η τεχνική της σύντηξης της ερυθράς ιλύος.

Αρχικά πραγματοποιείται λειοτρίβηση της ερυθράς ιλύος, ώστε να σχηματιστεί όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκο ίζημα, και ακολουθεί τοποθέτηση αυτού στο πυριαντήριο (105°C), έως σταθερού βάρους. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για ποσότητα στερεού $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_4$, το οποίο έχει τον ρόλο του ευτηκτικού μέσου. Μετά το πέρας της ξήρανσης των στερεών, ζυγίζονται 0.4 g ερυθράς ιλύος και 1.2 g του ευτηκτικού μέσου και προστίθενται σε χωνευτήριο πλατίνας, όπου αναμιγνύονται μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση του στερεού μίγματος. Έπειτα προστίθεται μικρή ποσότητα ευτηκτικού μέσου στο μίγμα για τη δημιουργία λεπτής στρώσης ως επικάλυψη, και το χωνευτήριο καλύπτεται με το καπάκι του και τοποθετείται σε φούρνο στους 1100°C για χρόνο 45 λεπτών. Στη συνέχεια το μίγμα αποσύρεται από τον φούρνο και μεταφέρεται σε κάψα η οποία περιέχει ελάχιστη ποσότητα νερού ώστε να επιτευχθεί ρήξης της δομής του τήγματος με τη μορφή ρωγμών σε όλη τη μάζα του, και αφήνεται να κρυώσει έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Επόμενο βήμα είναι η διαλυτοποίηση του τήγματος, αφού τοποθετηθεί σε θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα ώστε να επικρατούν ελεγχόμενες ήπιες συνθήκες μέχρι την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Στο τήγμα προστίθενται τμηματικά 9 mL πυκνού νιτρικού οξέος και απιονισμένο νερό, ενώ ταυτόχρονα η διαλυτοποίηση του τήγματος υποβοηθείται μέσω ανάδευσης. Το τελικό διαυγές υγρό προϊόν, μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη και αραιώνεται έως τα 100 mL, με απιονισμένο νερό. Για την ποσοτική μεταφορά του δείγματος, εκπλένεται το χωνευτήριο τουλάχιστον τρεις φορές με απιονισμένο νερό το οποίο μεταφέρεται στην φιάλη, και στη συνέχεια ολοκληρώνεται η αραιώση. Τέλος το διάλυμα αναλύεται ως προς σκάνδιο με την τεχνική ICP-OES.⁽⁵³⁾

10.2 Πειράματα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος

Στην παρούσα εργασία ερευνήθηκε η επίδραση του φωσφορικού οξέος ως μέσου έκπλυσης για την εκλεκτική ανάκτηση του Sc από την ελληνική ερυθρά ιλύ. Οι παράγοντες, οι οποίες μελετήθηκαν είτε μεμονωμένα είτε σε συνέργεια ήταν η μοριακότητα του οξέος (1-7M), η αναλογία στερεού/υγρού (S/L) (2-20%), ο χρόνος ανάδευσης (1-7h) καθώς και η θερμοκρασία (25-85°C). Σε κάθε περίπτωση μετρήθηκε το τελικό pH τόσο του υγρού έκπλυσης πριν και μετά τη διήθηση, το οποίο έλαβε τιμές από -0.12-2.82, ενώ η κατεργασία πραγματοποιούνταν υπό μαγνητική ανάδευση σε ένα εύρος ταχύτητας 600-950 rpm. Η αύξηση της ταχύτητας θεωρήθηκε αναγκαία λόγω αύξησης του ιξώδους και της πυκνότητας του πολφού σε υψηλές μοριακότητες και αναλογίες S/L. Τέλος, το φωσφορικό οξύ ήταν αναλυτικής καθαρότητας χρήσης 85% w/w .

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε , χημικός και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός της ερυθράς ιλύος πριν και μετά το πέρας της υδρομεταλλουργικής της κατεργασίας. Η πρώτη ύλη προμηθεύτηκε από τη βιομηχανία ‘ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.’ υπό την μορφή κέικ, δηλαδή το υλικό, που παραλαμβάνεται μετά την απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους της υγρασίας (περίπου το 75%) με φιλτρόπρεσσες. Η παρτίδα, που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις διαδικασίες είναι του 6^{ου}/2014. Προκειμένου να προσδιορισθεί η χημική της σύσταση σε κύρια στοιχεία και σκάνδιο, η παραληφθείσα ελληνική ερυθρά ιλύς, υποβλήθηκε στη διαδικασία της σύντηξης ⁽⁵¹⁾. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ICP-OES και XRF ενώ η ορυκτολογική ανάλυση με τις τεχνικές XRD και Raman

10.2.1 Πειράματα επίδρασης της μοριακότητας του φωσφορικού οξέος

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα leaching της ερυθράς ιλύος για διάφορες συγκεντρώσεις φωσφορικού οξέος (1M,3M,5M,7M) , με κύριο στόχο τη μελέτη της επίδρασης της μοριακότητας στην ανάκτηση σκανδίου. Ως θερμοκρασία επιλέχθηκε η θερμοκρασία περιβάλλοντος , ενώ ο χρόνος της αντίδρασης ορίστηκε στα 60 λεπτά σύμφωνα με δεδομένα από προγενέστερες μελέτες. Οι αναλογίες στερεού-υγρού οι οποίες επιλέχθηκαν ήταν 2%,5%,10% και 20% .Σε όλα τα πειράματα προηγήθηκε ξήρανση της ερυθράς ιλύος σε πυριαντήριο (T= 105 ° C για 24 ώρες). Έπειτα ακολούθησε λειοτρίβηση του απαλλαγμένου από υγρασία υλικού και φύλαξη σε ξηραντήρα.

Η αφετηρία κάθε πειράματος έκπλυσης ήταν η παρασκευή διαλύματος φωσφορικού οξέος κατάλληλης συγκέντρωσης. Συνολικά παρασκευάστηκαν σε 4 ογκομετρικές φιάλες των 2L υδατικά διαλύματα φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1M, 3M, 5M και 7M αντίστοιχα έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις από το αρχικό οξύ. Οι αναλογίες υγρού-στερεού που μελετήθηκαν ήταν 2% ,5% ,10% και 20%, συνεπώς ζυγίστηκαν οι ποσότητες 10 g, 25 g, 50 g και 100 g αντίστοιχα για κάθε περίπτωση.

Για κάθε πείραμα έκπλυσης οι ποσότητες ερυθράς ιλύος ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και τοποθετήθηκαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη του 1L. Στην φιάλη προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας, τα δύο στόμια της φιάλης καλύφθηκαν με πλαστικά πώματα και τοποθετήθηκε στο μεταλλικό υποδοχέα της θερμαινόμενης μαγνητικής πλάκας (heat on block). Εν συνεχεία, ογκομετρήθηκαν 500 mL οξέος με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου και προστέθηκαν στη φιάλη. Η ανάδευση ρυθμίστηκε στη μέγιστη δυνατή για όλα τα πειράματα έκπλυσης, παρουσιάζοντας εύρος μεταξύ 600-950 rpm (το εύρος οφείλεται στην αύξηση του ιξώδους του διαλύματος οξέος αυξανόμενης της συγκεντρώσεως του και στην ποσότητα στερεού που προστέθηκε σε κάθε περίπτωση). Επειδή κατά την ανάδευση στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας παρατηρήθηκε ο σχηματισμός αερίων, η κάλυψη του τρίτου στομίου της σφαιρικής φιάλης πραγματοποιούνταν με το πέρασ του αφρισμού στο μίγμα.



Εικόνα 10.1: Διάταξη σφαιρικής φιάλης-μαγνητικής πλάκας για τα πειράματα έκπλυσης

Με το πέρας των 60 min μετρήθηκε το pH του διαλύματος ερυθράς ιλύος-φωσφορικού οξέος. Κατά την υδρομεταλλουργική κατεργασία της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ, έχουμε το σχηματισμό αιωρήματος, όπου πραγματοποιείται μερική ή ολική διαλυτοποίηση ορισμένων ορυκτών φάσεων του στερεού στο οξύ. Με το πέρας της διεργασίας, το προκύπτον αιώρημα διαχωρίζεται με φυγοκέντρηση για 15 λεπτά αρχικά για το διαχωρισμό του κύριου όγκου των στερεών σωματιδίων από το υπερκείμενο υγρό, ενώ ακολουθεί διήθηση υπό κενό ώστε να απομακρυνθούν και τα εναπομείναντα στερεά σωματίδια. Στη διήθηση υπό κενό γίνεται χρήση φίλτρων πορώδους 0,45 μm σε συσκευή διήθησης αποτελούμενη από τα εξής τμήματα: κωνική φιάλη κενού, μεταλλικός σύνδεσμος τύπου μανταλάκι, δίσκος πορώδους κεραμικού υλικού και φίλτρο διήθησεως (Εικ.10.2). Το υπερκείμενο υγρό το οποίο παραλήφθηκε από κάθε πειραματική διαδικασία, μετρήθηκε ως προς το pH του, ενώ πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις με απιονισμένο ύδωρ σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml για τις μετρήσεις σκανδίου (αραίωση 1/10) και κύριων στοιχείων Fe, Al, Ti, Si (1/500) με τη τεχνική ICP-OES.



Εικόνα 10.2: Συσκευή διήθησης διαλύματος ερυθράς ιλύος-φωσφορικού οξέος

10.2.2 Πειράματα επίδρασης της αναλογίας στερεού-υγρού

Τα πειράματα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος για την μελέτη της επίδρασης της αναλογίας στερεού-υγρού πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ,και χρόνο ανάδευσης 60 λεπτά .Οι αναλογίες στερεού-υγρού οι οποίες επιλέχθηκαν ήταν 2%,5%,10% και 20%, ενώ οι μοριακότητες των υδατικών διαλυμάτων φωσφορικού οξέος κυμαίνονταν από 1-7M.

Αρχικά παρασκευάστηκαν σε 4 ογκομετρικές φιάλες των 2L υδατικά διαλύματα φωσφορικού οξέος συγκέντρωσης 1M, 3M, 5M και 7M αντίστοιχα έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις από το αρχικό οξύ. Οι αναλογίες υγρού-στερεού που μελετήθηκαν ήταν 2% ,5% ,10% και 20%, συνεπώς ζυγίστηκαν οι ποσότητες 10 g, 25 g, 50 g και 100 g αντίστοιχα για κάθε περίπτωση.

Για κάθε πείραμα έκπλυσης οι ποσότητες ερυθράς ιλύος ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και τοποθετήθηκαν σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη του 1L .Στην φιάλη προστέθηκε μαγνητικός αναδευτήρας , τα δύο στόμια της φιάλης καλύφθηκαν με πλαστικά πώματα και τοποθετήθηκε στο μεταλλικό υποδοχέα της θερμαινόμενης μαγνητικής πλάκα (heat on block). Έπειτα, ογκομετρήθηκαν 500 mL οξέος με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου και προστέθηκαν στη φιάλη. Η ανάδευση ρυθμίστηκε στη μέγιστη δυνατή για όλα τα πειράματα έκπλυσης, παρουσιάζοντας εύρος μεταξύ 600-950 rpm. Επειδή κατά την ανάδευση στα πρώτα λεπτά της διαδικασίας παρατηρήθηκε ο σχηματισμός αερίων, η κάλυψη του τρίτου στομίου της σφαιρικής φιάλης πραγματοποιούνταν με το πέρασ του αφρισμού στο μίγμα.

Με το πέρασ των 60 min μετρήθηκε το pH του μίγματος και το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε για χρόνο 15 min. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό με τη χρήση φίλτρων πορώδους 0,45 μm σε συσκευή διήθησης. Τέλος, το υπερκείμενο υγρό, μετρήθηκε ως προς το pH του, ενώ αραιώθηκε με απιονισμένο ύδωρ σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml για τις μετρήσεις σκανδίου (αραιώση 1/10) και κύριων στοιχείων Fe , Al, Ti, Si (1/500) με τη τεχνική ICP-OES

10.2.3 Πειράματα έκπλυσης ερυθράς ιλύος για την ανάκτηση σκανδίου (μελέτη συνεργιστικής δράσης τεσσάρων παραμέτρων)

Η μελέτη της επίδρασης κάθε παράγοντα στη διεργασία του leaching ,καθώς και όλες οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορών παραμέτρων στην ανάκτηση του σκανδίου, απαιτεί μεγάλο αριθμό πειραμάτων και κατά συνέπεια υψηλότερο κόστος σε αναλώσιμα, μεγαλύτερη πιθανότητα τυχαίων σφαλμάτων κ.α.. Αντ 'αυτού, μπορεί να πραγματοποιηθεί πειραματικός σχεδιασμός με τη χρήση κατάλληλης μεθόδου, όπως στην παρούσα περίπτωση όπου αξιοποιήθηκε η μεθοδολογία Taguchi, από την οποία πρόεκυψαν 16 πειράματα έκπλυσης ώστε να μελετηθεί ταυτόχρονα η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου ανάδευσης, της μοριακότητας του οξέος και της αναλογίας στερεού-υγρού.

Ακολουθώντας αντίστοιχη πορεία με τα πειράματα που αναφέρθηκαν στις υποενότητες 10.2.1 και 10.2.2, παρασκευάστηκαν διαλύματα οξέων (συγκεντρώσεων 1M,3M,5M,7M) σε ογκομετρικές φιάλες των 2L, ενώ η ζύγιση για την εκάστοτε απαιτούμενη ποσότητα ερυθράς ιλύος έγινε σε ζυγό ακριβείας όπου ήταν τοποθετημένη τρίλαιμη σφαιρική φιάλη του 1 L.

Μετά τη ζύγιση , η σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκε στη θερμαινόμενη μαγνητική πλάκα , εντός του θερμαινόμενου μεταλλικού υποδοχέα και προστέθηκαν 500mL οξέος, ενώ τοποθετήθηκε και ο αεροψυκτήρας κάθετα στη φιάλη. Τα εναπομείναντα δύο στόμια της φιάλης σφραγίστηκαν με πλαστικά πώματα εφόσον είχε προστεθεί και ο μαγνητικός αναδευτήρας στο μίγμα. Έπειτα ενεργοποιήθηκαν η ανάδευση και η θέρμανση ταυτόχρονα ,ενώ η καταγραφή της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με θερμοστοιχείο συνδεδεμένο με την πλάκα .Όταν η ένδειξη της θερμοκρασίας έλαβε την επιθυμητή τιμή , το διάλυμα θερμομετρήθηκε με θερμόμετρο υδραργύρου ώστε να επαληθευθεί η ένδειξη της πλάκας. Σε περίπτωση απόκλισης μεταξύ των δύο τιμών, η θερμοκρασία αυξανόταν σταδιακά και επαναλαμβανόταν η παραπάνω διαδικασία, ώστε να καταλήξει στην ορισμένη τιμή από τον πειραματικό σχεδιασμό. Με την ολοκλήρωση της αντίδρασης έλαβαν χώρα φυγοκέντρηση του μίγματος, διήθηση , αραιώσεις με απιονισμένο ύδωρ σε ογκομετρικές φιάλες των 50 ml για τις μετρήσεις του σκανδίου (αραίωση 1/10) και των κύριων στοιχείων (1/500) και συλλογή του υπόλοιπου υπερκείμενου υγρού. Η μέτρηση του pH πραγματοποιείται στο υπερκείμενο υγρό εφόσον έχει φθάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος .

Γ.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 11: Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος

11.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος πριν την διεργασία της έκπλυσης

Η ερυθρά ιλύς ως βιομηχανικό παραπροϊόν, αποτελεί ένα υλικό, το οποίο δεν παρουσιάζει μία σταθερή χημική και ορυκτολογική σύσταση. Η σύστασή του εξαρτάται από τη σύσταση του μητρικού βωξίτη και τις συνθήκες της διαδικασίας Bayer. Ωστόσο, υπάρχει ένα εύρος διακύμανσης της περιεκτικότητας των στοιχείων, που απαντώνται σε αυτήν αλλά και σε ορισμένες ορυκτολογικές φάσεις, που ανιχνεύονται.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκε δείγμα ερυθράς ιλύος (παρτίδα 6^{ος}/2014) από την παραγωγική δραστηριότητα της βιομηχανίας 'ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.', με μέση περιεκτικότητα σε σκάνδιο 98 ± 3 $\mu\text{g/g}$ ερυθράς ιλύος. Πολυετής, άνω των 20 χρόνων μελέτη, της χημικής σύστασης της ελληνικής ερυθράς ιλύος έχει δείξει ότι το απόβλητο παρουσιάζει σχεδόν την ίδια σύσταση και επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί και ως χημικά σταθερό με μικρές αποκλίσεις ενώ η περιεκτικότητα σε σκάνδιο παραμένει και αυτή σχεδόν σταθερή σε υψηλές τιμές, με το μέσο όρο να αγγίζει τα $112,9 \pm 13$ g/t (βλ. Πίνακα Κεφ.3).

Στον πίνακα 11.1 παρουσιάζεται η σύσταση της ερυθράς ιλύος, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, σε σκάνδιο και κύρια στοιχεία. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ICP-OES μετά από σύντηξη του προς εξέταση δείγματος.

Πίνακας 11.1: Περιεκτικότητα σκανδίου και κυρίων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ πριν τη διεργασία της έκπλυσης με την τεχνική ICP-OES.

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (κ.β.)
Fe	28,6%
Al	8,7%
Si	4%
Ti	3%
Ca	7,5%
Na	2,6%
Sc	98 g/t

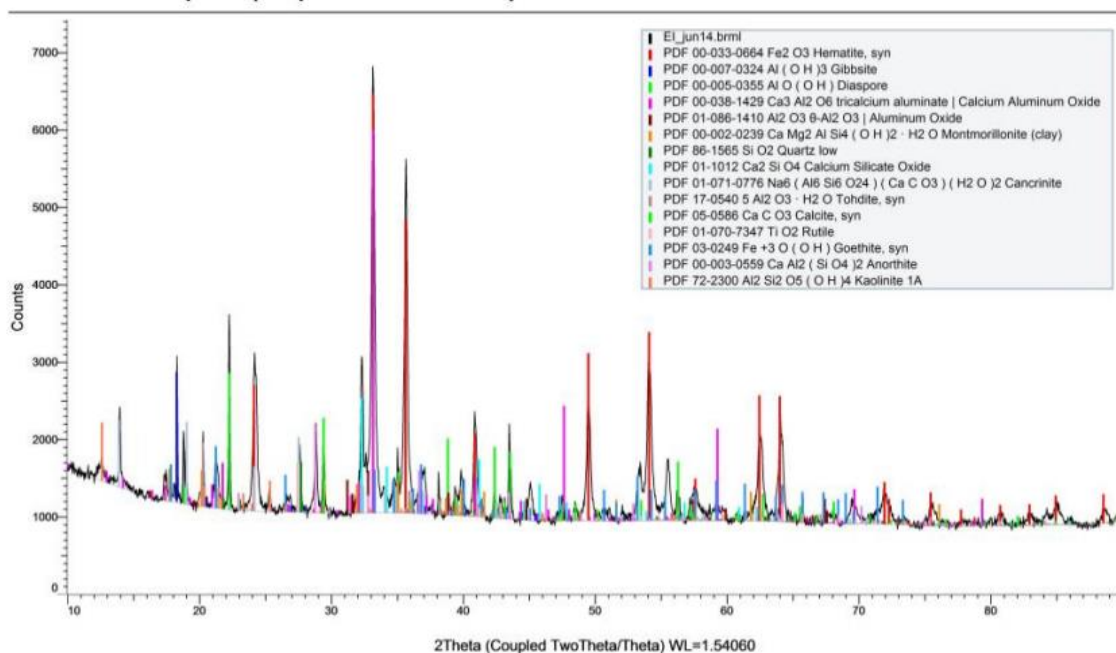
Επιπλέον για τη χημική ανάλυση της ερυθράς ιλύος εφαρμόστηκε και η ημιποσοτική τεχνική XRF, από την οποία προέκυψαν οι συγκεντρώσεις περισσότερων κυρίων, δευτερευόντων στοιχείων και ιχνοστοιχείων, που περιέχονται στο απόβλητο. Στον πίνακα 11.2 παρουσιάζεται τόσο η περιεκτικότητα των οξειδίων τους.

Πίνακας 11.2.: Περιεκτικότητα οξειδίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία της έκπλυσης με την ημιποσοτική μέθοδο XRF.

Στοιχείο	Συγκέντρωση (%κ.β.)	Οξείδιο	Συγκέντρωση (%κ.β.)
Al	12,432	Al₂O₃	15,12
Si	5,705	SiO₂	6,94
P	0,356	P₂O₅	0,43
S	0,422	SO₃	0,51
K	0,081	K₂O	0,10
Ca	7,604	CaO	9,25
Ti	4,768	TiO₂	5,80
V	0,203	V₂O₅	0,25
Cr	0,265	Cr₂O₃	0,32
Mn	0,062	MnO	0,08
Fe	39,408	Fe₂O₃	49,36
Ni	0,147	NiO	0,18
Cu	0,01	CuO	0,01
Zn	0,008	ZnO	0,01
Ga	0,007	Ga₂O₃	0,01
As	0,037	As₂O₃	0,05
Sr	0,013	SrO	0,02
Y	0,013	Y₂O₃	0,02
Zr	0,191	ZrO₂	0,23
Nb	0,016	Nb₂O₅	0,02
Sn	0,018	SnO₂	0,02
Sb	0,008	Sb₂O₃	0,01
Te	0,015	TeO₂	0,02
Pb	0,011	PbO	0,01
Σύνολο	73.98		90
		LOI	10

Όπως παρατηρείται από τους πίνακες 11.1 & 11.2 , το στοιχείο, το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ερυθρά ιλύ, όπως είναι αναμενόμενο είναι ο σίδηρος, σε ποσοστό που αγγίζει το 50 % ως οξείδιο, και ακολουθούν τα οξείδια του αργιλίου ~ 12% , ασβεστίου 10% , πυριτίου ~7% και τιτανίου 5%. Τα υπόλοιπα στοιχεία εντοπίζονται σε μικρότερες ποσότητες, ως ίχνη στο δείγμα. Το σκάνδιο δεν εμφανίζεται διότι βρίσκεται σε ποσότητες που είναι μικρότερες του ορίου ανίχνευσης του οργάνου.

Για την ορυκτολογική ανάλυση του υλικού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική περίθλασης με ακτίνες X (XRD). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ακτινοδιάγραμμα 11.1 και καταγράφονται στον πίνακα 11.3.



Διάγραμμα 11.1 : Ακτινοδιάγραμμα ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία έκπλυσης, με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X, (XRD)⁽¹⁴¹⁾

Πίνακας 11.3: Ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος πριν τη διαδικασία της έκπλυσης, σύμφωνα με την τεχνική XRD (***) υψηλή συγκέντρωση, ** μέση συγκέντρωση, * χαμηλή συγκέντρωση)

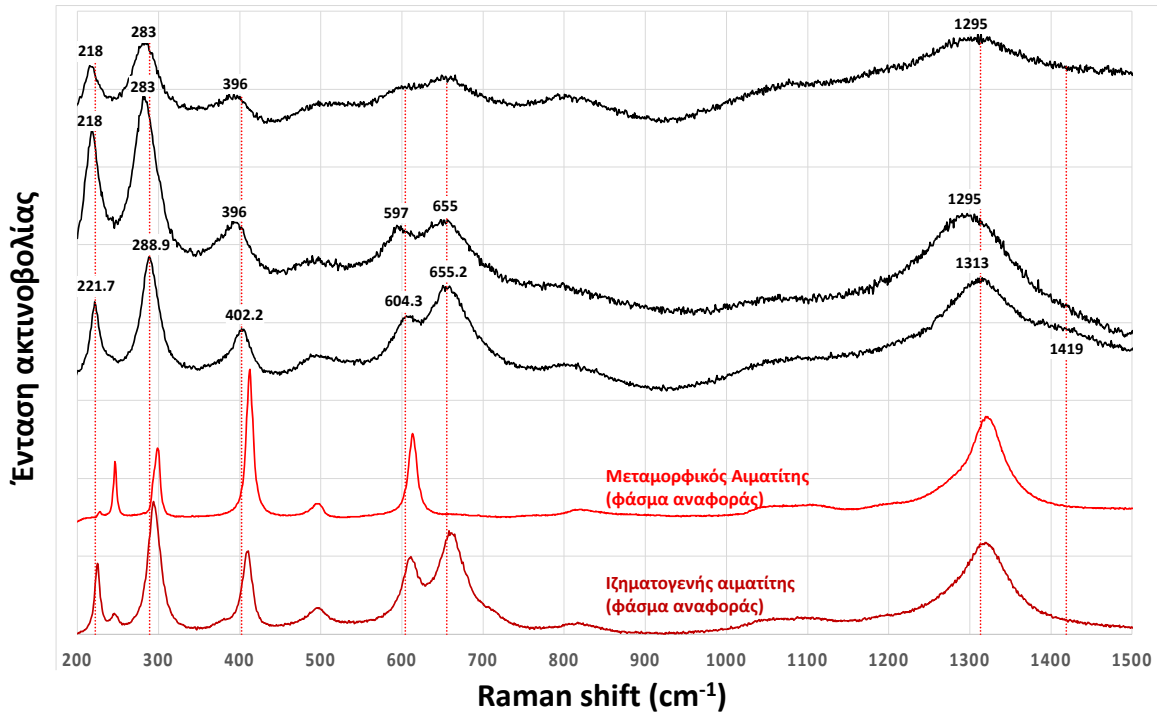
Ορυκτή φάση	Συγκέντρωση (ποιοτική)
Αιματίτης, Fe_2O_3	***
Αργλικό τριασβέστιο, $Ca_3Al_2O_6$	***
Γκιπσίτης, $Al(OH)_3$	**
Διάσπορος, $AlO(OH)$	**
Οξείδιο πυριτικού ασβεστίου, Ca_2SiO_4	**
Χαλαζίας, SiO_2	*
Κανκρινίτης, $(Al_6Si_6O_{24})(CaCO_3)(H_2O)_2$	*
Ρουτίλιο, TiO_2	*
Γκαιτίτης, $FeO(OH)$	*
Ανορθίτης, $CaAl_2(SiO_4)_2$	*

Από την ανάλυση των κορυφών του ακτινοδιαγράμματος, διαπιστώνεται ότι η κύρια ορυκτή φάση της ερυθράς ιλύος είναι ο αιματίτης (παρουσιάζει δύο κύριες κορυφές για $2\theta = 33^\circ$, $2\theta = 35,5^\circ$). Σε σημαντικά ποσοστά ανιχνεύονται επίσης ως ορυκτές φάσεις ο γκιψίτης, ο διάσπορος, το αργιλικό τριασβέστιο, το οξειδίο του πυριτικού ασβεστίου, ενώ σε χαμηλότερα ποσοστά εντοπίζονται το ρουτίλιο, ο γκαιτίτης, ο ανορθίτης, ο χαλαζίας και ο κανκρινίτης. Τέλος, υπάρχουν ίχνη ασβεστίτη, μοντμοριλονίτη και οξειδίου του αλουμινίου.

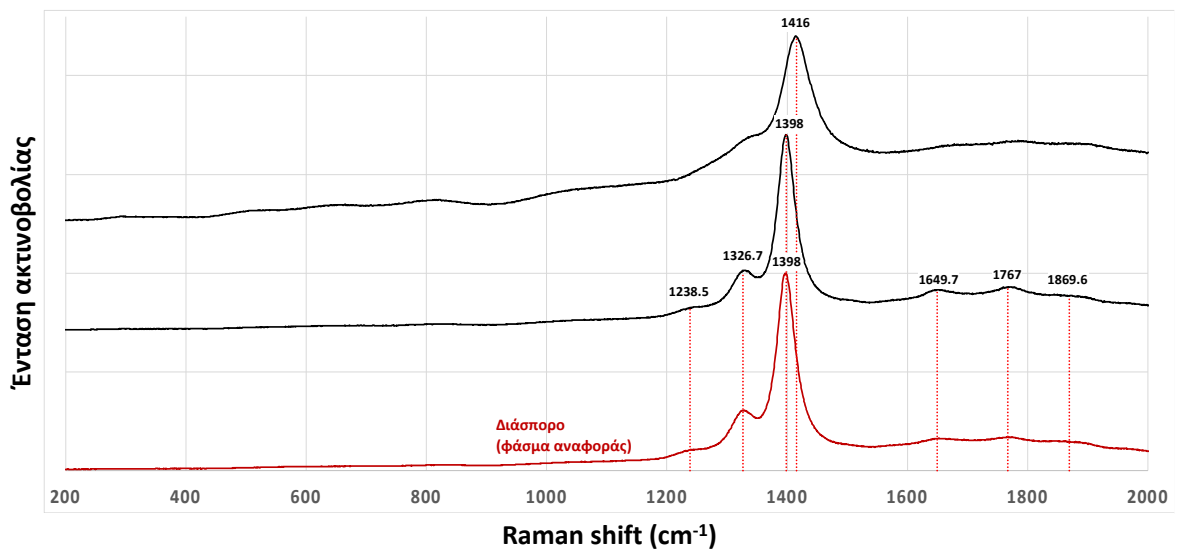
Μελετώντας διαχρονικά τη βασική ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος από τον όμιλο 'ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.', παρατηρείται ότι δε σημειώνονται σημαντικές μεταβολές, συνεπώς η σύσταση του αποβλήτου μπορεί να χαρακτηριστεί και ως σταθερή, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης. Οι μικρές διαφοροποιήσεις, που εμφανίζονται σχετίζονται με τις συνθήκες, υπό τις οποίες λαμβάνει χώρα η διαδικασία Bayer, οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με το είδος του βωξίτη, που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη.

Τα ελληνικά κοιτάσματα βωξίτη είναι πλούσια σε διάσπορο, το οποίο υπενθυμίζεται ότι οδηγεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις κατά τη διαδικασία Bayer. Για το λόγο αυτό, συχνό φαινόμενο είναι η ανάμιξη του με ποσότητες τροπικού βωξίτη, ο οποίος περιέχει σημαντικά μικρότερες ποσότητες διάσπορου, ώστε να εφαρμοσθούν ηπιότερες συνθήκες κατά την επεξεργασία του. Ο όμιλος ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.' έχει γνωστοποιήσει ότι πραγματοποιεί ανάμιξη ελληνικού και τροπικού βωξίτη για να μειώσει την περιεκτικότητα σε διάσπορο, γεγονός που επαληθεύεται και από την ορυκτολογική μελέτη της παρτίδας.

Η ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος, επιβεβαιώθηκε και από την ανάλυση της πρώτης ύλης με την τεχνική Raman, όπως φαίνεται στα ακόλουθα φάσματα.



Διάγραμμα 11.2 : Φάσμα ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία έκπλυσης, με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Raman



Διάγραμμα 11.3 : Φάσμα ερυθράς ιλύος πριν τη διεργασία έκπλυσης, με τη μέθοδο φασματοσκοπίας Raman

Στο διάγραμμα 11.2 παρουσιάζονται επιλεγμένα φάσματα Raman αιματίτη από το δείγμα ερυθράς ιλύος η οποία δεν έχει κατεργαστεί με έκπλυση. Κάτω από το μικροσκόπιο και το ανακλώμενο φως οι κόκκοι που παρουσίαζαν τα παραπάνω φάσματα ήταν μαύροι και αδιαφανείς. Με κόκκινο είναι φάσματα αναφοράς από την βάση φασμάτων ορυκτών φάσεων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Το ανοιχτό κόκκινο είναι κρυσταλλωμένος μεταμορφικός αιματίτης χωρίς ατέλειες πλέγματος, ενώ το σκοτεινό κόκκινο είναι ιζηματογενής αιματίτης με σημαντικό αριθμό ατελειών και υποκαταστάσεων από ιχνοστοιχεία, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την ύπαρξη της κορυφής στα $\sim 655 \text{ cm}^{-1}$. Οι κορυφές του αιματίτη διαφέρουν στην θέση τους μεταξύ δειγμάτων ή ακόμη και κόκκων, ανάλογα με τον αριθμό και είδος κρυσταλλικών ατελειών και προσμίξεων. Έτσι, μικρές μεταθέσεις των κορυφών είναι εμφανείς ακόμη και μεταξύ των διαφορετικών κόκκων του ίδιου δείγματος, όπως στο παραπάνω σχήμα. Το εύρος των κορυφών εξαρτάται φυσικά και από το μέγεθος των κρυστάλλων και τον βαθμό κρυσταλλικότητας του δείγματος. Αυτό ήδη είναι ορατό και μεταξύ των φασμάτων που έχουμε πάρει από διαφορετικούς κόκκους (φάσματα με μαύρες καμπύλες, με μείωση κρυσταλλικότητας από κάτω προς τα επάνω). Οι χαρακτηριστικές κορυφές του αιματίτη παρουσιάζονται στα $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$, $280\text{--}295 \text{ cm}^{-1}$, $395\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$, $600\text{--}610 \text{ cm}^{-1}$, και τέλος μια κορυφή μεγάλου εύρους στα 1300 cm^{-1} περίπου, η οποία σύμφωνα με νέες ερμηνείες αντιστοιχεί στον συντονισμό δύο φωνόνιων⁽¹⁴²⁾.

Στο φάσμα 11.3 παρατηρούνται δύο διακριτές κορυφές στα $\sim 1327 \text{ cm}^{-1}$, καθώς και στα $1398\text{--}1416 \text{ cm}^{-1}$. Βιβλιογραφικά δεν βρέθηκε ερμηνεία για το παραπάνω φάσμα ωστόσο, κατά την ανάλυση με φασματομετρία Raman διακριτές είναι και κορυφές φθορισμού που συνήθως οφείλονται σε ιχνοστοιχεία και ατέλειες του πλέγματος. Στην βάση δεδομένων έχει μετρηθεί καθαρός διάσπορος από όπου έχει προκύψει το φάσμα που δίνεται στο σχήμα με κόκκινη καμπύλη. Το ένα φάσμα που προέκυψε από το δείγμα ταυτίζεται με αυτό του δείγματος αναφοράς, ενώ το άλλο παρουσιάζει κάποια μετατόπιση. Οι κορυφές φθορισμού είναι ενεργειακά σταθερές και δεν ακολουθούν την συχνότητα του λέιζερ, το οποίο είναι διακριτικό χαρακτηριστικό τους όταν εμφανίζονται σε φάσματα Raman. Άλλες κορυφές ορυκτών φάσεων δεν εντοπίστηκαν με την μέθοδο Raman (γκαιτίτης, αργιλικό τριασβέστιο) οι οποίες εντοπίζονται με τη μέθοδο XRD. Πιθανότατα θα ήταν εφικτός ο εντοπισμός τους με μεγαλύτερη σειρά μετρήσεων καθώς και με την διεξαγωγή μετρήσεων σε λέιζερ με διαφορετικά μήκη κύματος .

11.2 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση του ιζήματος μετά τη διεργασία της έκπλυσης

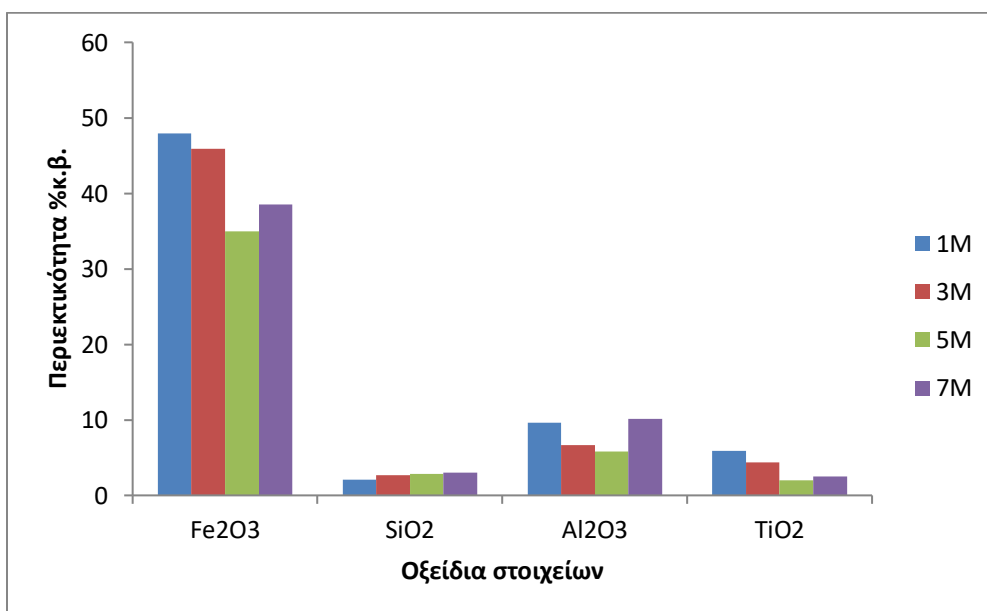
Ως προς τη χημική και την ορυκτολογική του σύσταση μελετήθηκε και το ίζημα μετά την διεργασία της έκπλυσης με φωσφορικό οξύ. Ειδικότερα πραγματοποιήθηκε χημική και ορυκτολογική ανάλυση ιζημάτων, που προέκυψαν μετά την κατεργασία με διαλύματα οξέων διαφορετικών συγκεντρώσεων για αναλογία στερεού/υγρού 10 %, θερμοκρασία 25 °C και χρόνο έκπλυσης 60 λεπτά. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων του ιζήματος με την ημιποσοτική μέθοδο XRF παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 11.4 για όλες τις συγκεντρώσεις φωσφορικού οξέος.

Πίνακας 11.4: Χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος με μέθοδο XRF, ύστερα από leaching σε συνθήκες, S/L 10%, T= 25 °C ,t = 60 min, για τις διάφορες συγκεντρώσεις H₃PO₄.

Οξείδιο	Περιεκτικότητα (% κ.β.)			
	1M	3M	5M	7M
Al ₂ O ₃	9.612	6.658	5.776	10.168
SiO ₂	2,091	2,669	2,819	2,995
P ₂ O ₅	2,837	7,678	9,015	12,724
SO ₃	0,018	0,023	0,014	0,013
K ₂ O	0,034	0,029	0,023	0,023
CaO	4,227	2,543	1,063	0,816
TiO ₂	5,884	4,408	2,01	2,467
V ₂ O ₅	0,193	0,152	0,108	0,097
Cr ₂ O ₃	0,328	0,276	0,192	0,177
MnO	0,073	0,065	0,05	0,047
Fe ₂ O ₃	47,94	45,936	34,93	38,503
NiO	0,187	0,164	0,134	0,131
CuO	0,007	0,009	0,007	0,006
ZnO	0,009	0,009	0,008	0,008
Ga ₂ O ₃	0,007	0,007	0,005	0,005
As ₂ O ₃	0,029	0,029	0,024	0,025
SrO	0,01	0,008	0,006	0,007
Y ₂ O ₃	0,016	0,012	0,008	0,007
ZrO ₂	0,226	0,18	0,132	0,126
Nb ₂ O ₅	0,021	0,015	0,01	0,01
SnO ₂	0,019	0,018	0,016	0,017
Sb ₂ O ₃	0,009	0,008	0,007	0,008
TeO ₂	0,015	0,016	0,014	0,016
HfO ₂	0,013	-	-	0,01

IrO2	-	0,011	0,009	-
PbO	0,013	0,004	0,003	0,008
Bi2O3	0,004	-	-	0,002

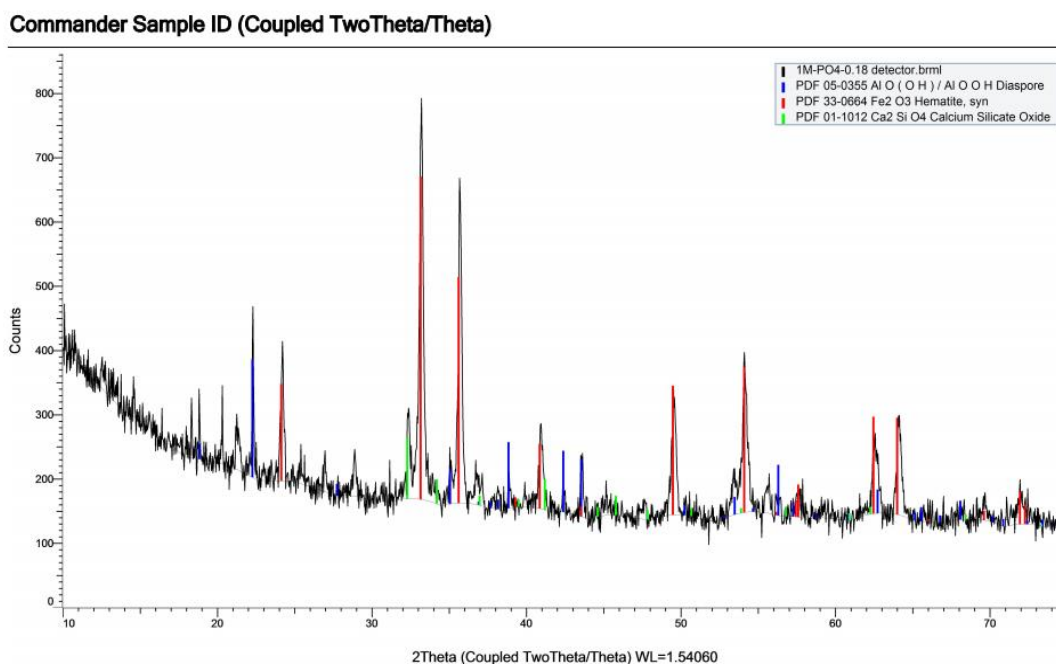
Όπως φαίνεται από τον πίνακα, ο Fe συνεχίζει να αποτελεί το κύριο στοιχείο της σύστασης και του ιζήματος, για όλες τις περιπτώσεις έκπλυσης, γεγονός που συμφωνεί με τη μικρή εκχυλισιμότητα του στοιχείου σε συνθήκες περιβάλλοντος, όπως διαπιστώθηκε και από τα αποτελέσματα της ανάλυσης των διαλυμάτων έκπλυσης. Από τα κύρια στοιχεία ακολουθούν σε φθίνουσα σειρά τα Al, Ti και Si. Στο διάγραμμα 11.4 παρουσιάζεται η μεταβολή των συγκεντρώσεων των κυρίων στοιχείων στα ιζήματα συναρτήσει της μοριακότητας του φωσφορικού οξέος.



Διάγραμμα 11.4 : Γράφημα συγκεντρώσεων των κυρίων στοιχείων στα ιζήματα ερυθράς ιλύος συναρτήσει της μοριακότητας του φωσφορικού οξέος

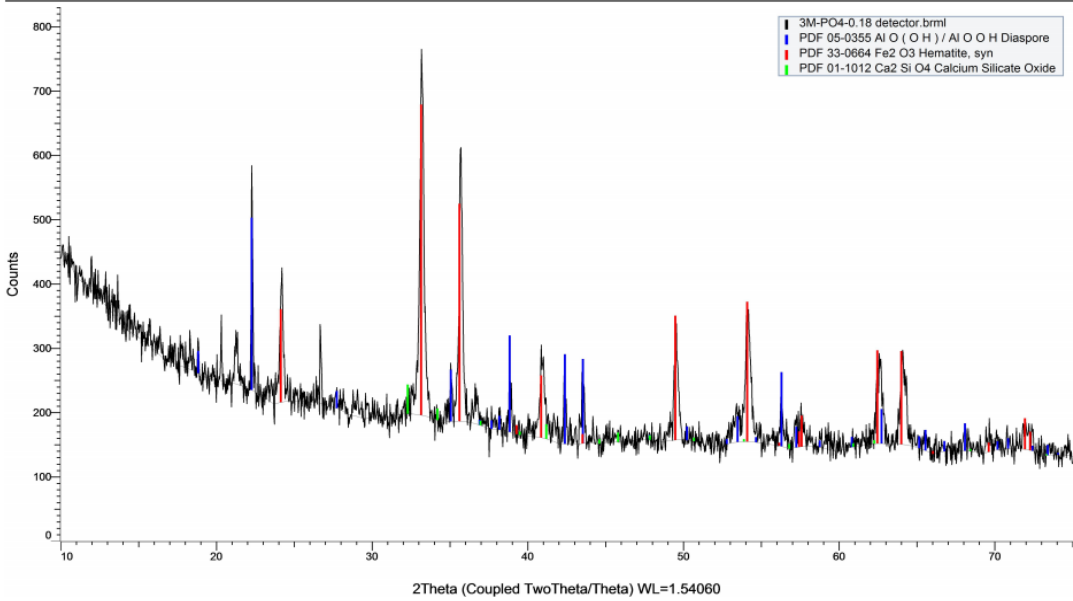
Εξετάζοντας τα δεδομένα του πίνακα και των διαγραμμάτων, στην περίπτωση των Fe, Al και Ti διαπιστώνεται μείωση της περιεκτικότητας των οξειδίων τους στο ίζημα μετά την έκπλυση, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του οξέος έως τα 5M, ενώ για υψηλότερη συγκέντρωση 7M παρατηρείται αύξηση, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με την τάση των τιμών των ανακτήσεων του εκάστοτε στοιχείου στα αντίστοιχα διαλύματα έκπλυσης. Σχετικά με το Si διαπιστώνεται και εδώ αντίθετη συμπεριφορά συγκριτικά με τα οξείδια των προηγούμενων κύριων στοιχείων, δηλαδή αύξηση της συγκεντρώσεως του οξειδίου του πυριτίου στο εναπομένον ίζημα, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του H_3PO_4 . Τα δεδομένα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα των ανακτήσεων του στοιχείου στο διάλυμα έκπλυσης. Όσον αφορά τα υπόλοιπα στοιχεία και ιχνοστοιχεία που περιέχονται στην ερυθρά ιλύ διαπιστώνεται συνολικά μείωση της περιεκτικότητας τους στο εναπομένον ίζημα, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του φωσφορικού οξέος, που χρησιμοποιείται για την έκπλυση του βωξιτικού αποβλήτου.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα (11.5-11.9) των ιζημάτων ερυθράς ιλύος, μετά την κατεργασία με φωσφορικό οξύ, που προέκυψαν με τη μέθοδο XRD



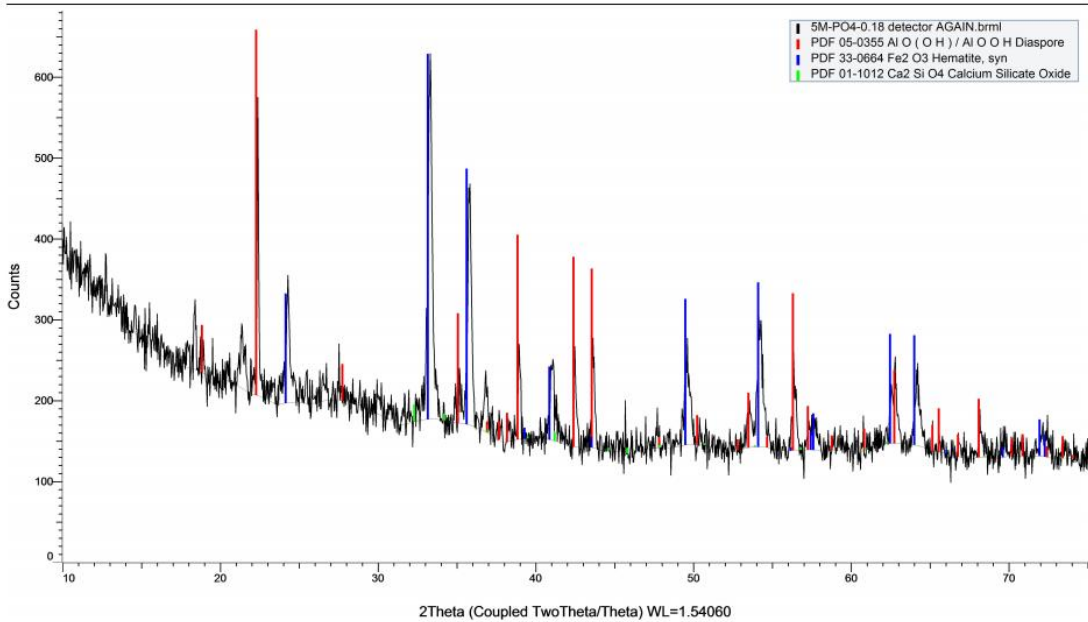
Διάγραμμα 11.5 : Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά τη διεργασία έκπλυσης με 1M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t = 60 \text{ min}$)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



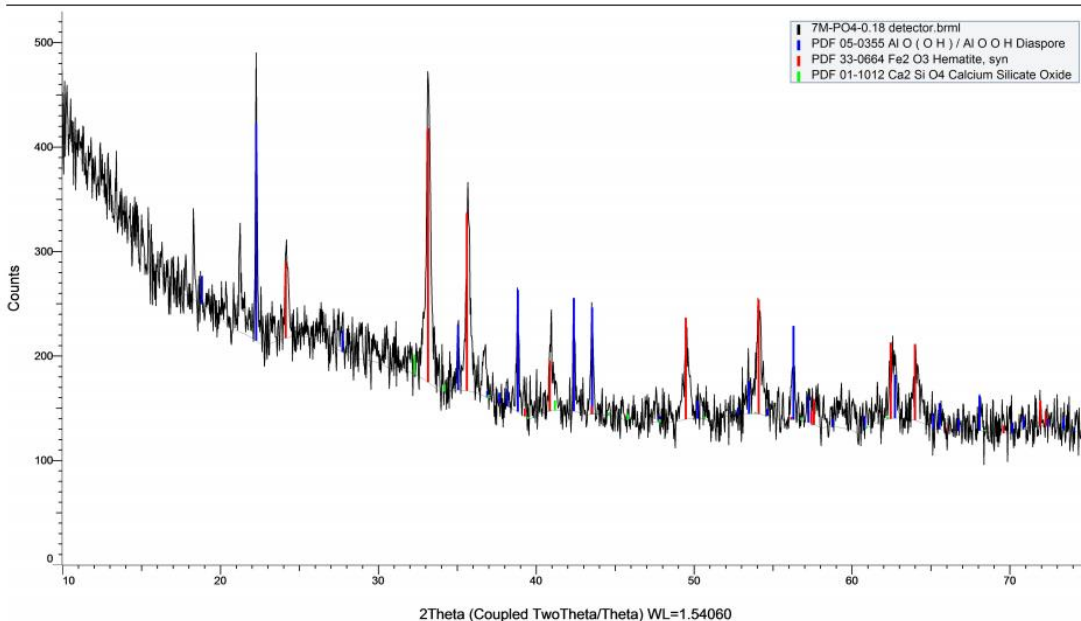
Διάγραμμα 11.6: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά τη διεργασία έκπλυσης με 3M H₃PO₄ (S/L 10%, T=25⁰C, t = 60 min)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



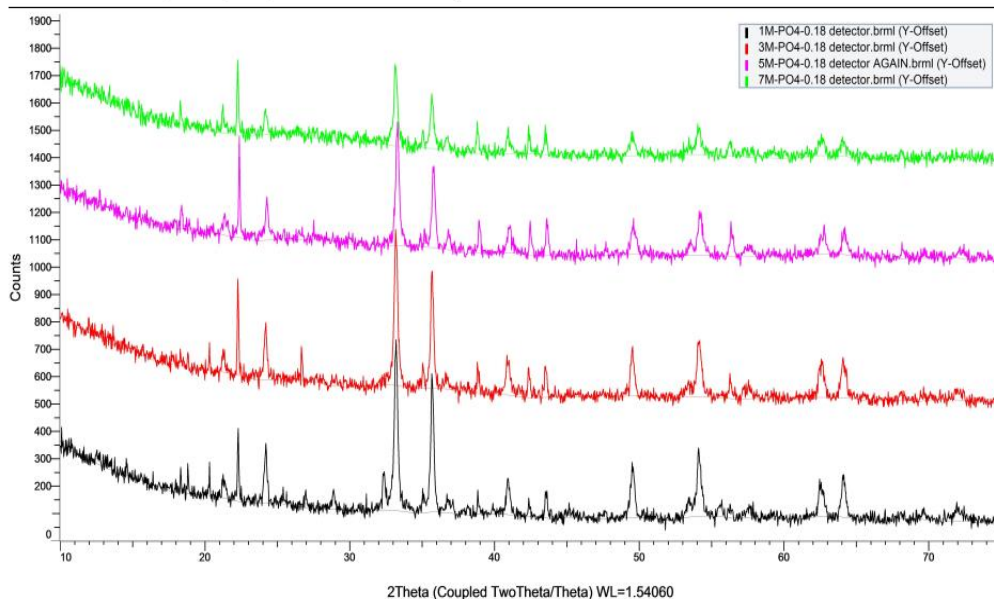
Διάγραμμα 11.7: Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά τη διεργασία έκπλυσης, με 5M H₃PO₄ (S/L 10%, T=25⁰C, t = 60 min)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 11.8 : Ακτινοδιάγραμμα ιζήματος μετά τη διεργασία έκπλυσης, με 7M H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=60$ min)

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Διάγραμμα 11.9: Συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα ιζημάτων μετά τη διεργασία έκπλυσης, για όλες τις συγκεντρώσεις H_3PO_4 (S/L 10%, $T=25^{\circ}C$, $t=60$ min)

Οι κύριες ορυκτές φάσεις, οι οποίες παρατηρούνται τόσο στα μεμονωμένα ακτινοδιαγράμματα (11.5-11.9) όσο στο συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα, του ιζήματος, που προκύπτει μετά την κατεργασία έκπλυσης είναι ο αιματίτης ($2\theta = 33^\circ$ and $2\theta = 35.5^\circ$), ο διάσπορος ($2\theta = 22^\circ$) ενώ σε μικρή περιεκτικότητα ανιχνεύεται και το οξείδιο πυριτικού ασβεστίου. Οι υπόλοιπες ορυκτές φάσεις, που προσδιορίζονται στην ερυθρά ιλύ πριν την έκπλυση (11.1) φαίνεται ότι έχουν διαλυτοποιηθεί πλήρως ή μετατραπεί σε κάποια άμορφη-μη κρυσταλλική φάση ακόμα και με χαμηλής συγκέντρωσης φωσφορικό οξύ (1M).

Η παρουσία αιματίτη και μετά τη διεργασία είναι αναμενόμενη δεδομένης της μικρής διαλυτότητάς του στο διάλυμα έκπλυσης, η οποία διαπιστώθηκε και στις χημικές αναλύσεις του διαλύματος. Επιπλέον διαπιστώνεται η ύπαρξη διάσπορου, το οποίο όπως έχει αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος, συνιστά τη πιο δυσδιάλυτη ορυκτή φάση του αργιλίου, οπότε διαλυτοποιείται μερικώς ακόμα και σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις οξέος. Τέλος, το οξείδιο του πυριτικού ασβεστίου εμφανίζει ασθενές σήμα μέχρι τη συγκέντρωση 3M, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις 5-7M, δεν ανιχνεύεται, γεγονός που υποδηλώνει την περαιτέρω σχεδόν πλήρη διαλυτοποίησή του.

Από το συγκριτικό ακτινοδιάγραμμα είναι φανερό ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος ευνοεί την περαιτέρω διαλυτοποίηση του αιματίτη και του οξειδίου του πυριτικού ασβεστίου, ενώ το διάσπορο φαίνεται να μην επηρεάζεται ακόμα και από πυκνά διαλύματα έκπλυσης (Πίνακας 11.5).

Πίνακας 11.5: Ορυκτολογική σύσταση ιζήματος τη διαδικασία της έκπλυσης, σύμφωνα με την τεχνική XRD (***) υψηλή συγκέντρωση, ** μέση συγκέντρωση, * χαμηλή συγκέντρωση, - μη ανιχνεύσιμο)

Ορυκτή φάση	Συγκέντρωση σε ίζημα μετά την κατεργασία έκπλυσης (ποιοτική)			
	1M	3M	5M	7M
Αιματίτης, Fe_2O_3	***	**	**	*
Διάσπορος, $AlO(OH)$	**	**	**	**
Οξείδιο πυριτικού ασβεστίου, Ca_2SiO_4	*	*	-	-

Κεφάλαιο 12: Μελέτη μεμονωμένης επίδρασης παραγόντων κατά τη διεργασία έκπλυσης

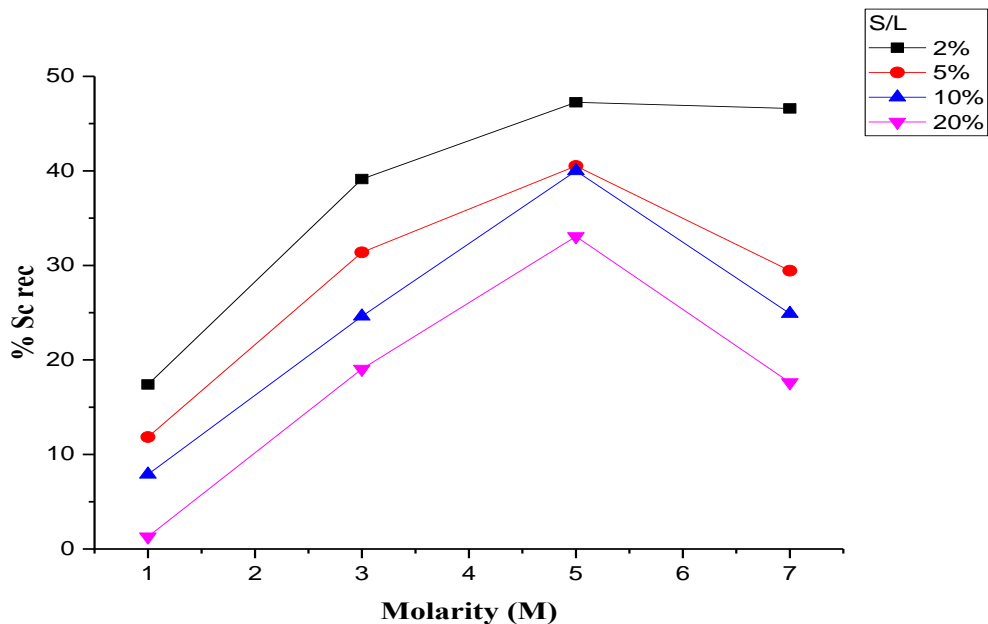
Όπως έχει παρουσιαστεί και σε προηγούμενα κεφάλαια, η ανάκτηση σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ μέσω της έκπλυσης συνιστά ένα πολυπαραγοντικό ζήτημα με σημαντικό αριθμό ερευνών, που παρέχουν πληθώρα δεδομένων σχετικά με την επίδραση των εκάστοτε συνθηκών στην ανάκτηση των προς μελέτη στοιχείων. Σημαντικότεροι παράγοντες, στην απόδοση της διεργασίας αποτελούν η μοριακότητα (M) του εκχυλιστικού μέσου, η αναλογία στερεού/υγρού (S/L), η θερμοκρασία καθώς και ο χρόνος ανάδευσης. Συνεπώς, η μελέτη της επίδρασης δύο εξ' αυτών μεμονωμένα (M,S/L) , αποτέλεσε την αφετηρία των πειραματικών διαδικασιών.

12.1 Μελέτη επίδρασης της μοριακότητας στην ανάκτηση σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης

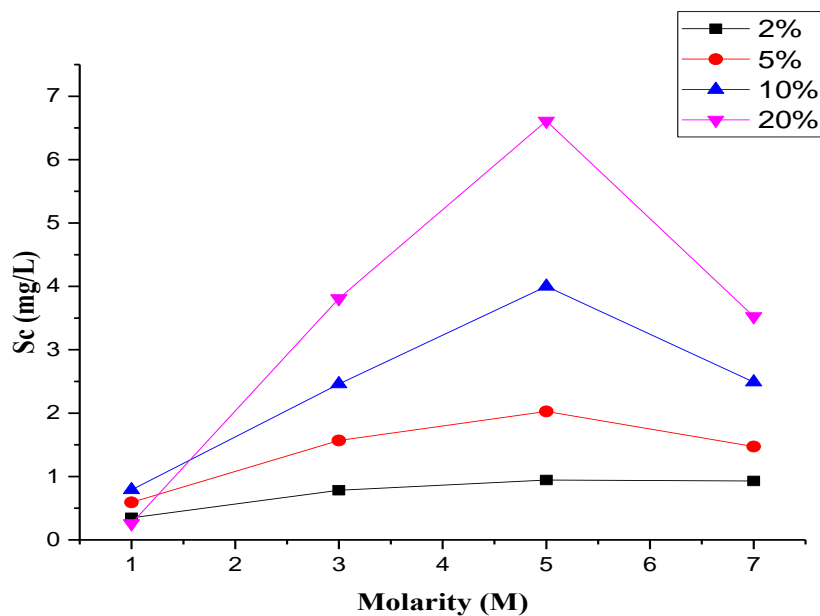
Τα αποτελέσματα των πειραμάτων μελέτης της επίδρασης της μοριακότητας του H_3PO_4 οξέος στην % ανάκτηση Sc του από την ερυθρά ιλύ και τη συγκέντρωσή του (mg/L) στο διάλυμα έκπλυσης, δίνονται στον πίνακα 12.1 και στα διαγράμματα 12.1 και 12.2 αντίστοιχα.

Πίνακας 12.1: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση, συγκέντρωση σκανδίου και τελικό pH διαλύματος έκπλυσης για διάφορες τιμές μοριακότητας οξέος, (T= 25°C , t = 60 min)

Μοριακότητα H_3PO_4 (M)	Αναλογία στερεού/υγρού % S/L	Τελικό pH δ/τος έκπλυσης	C _{Sc} (ppm)	%Ανάκτηση Sc
1 M	2%	1,62	0,348	17,43
1 M	5%	2,07	0,592	11,84
1M	10%	2,43	0,790	7,91
1 M	20%	2,82	0,258	1,30
3 M	2%	0,66	0.783	39,13
3 M	5%	0,94	1,569	31,38
3 M	10%	1,03	2,460	24,62
3M	20%	1,42	3,810	19,05
5 M	2%	0,18	0,945	47,25
5 M	5%	0,28	2,026	40,52
5 M	10%	0,43	4,000	40,00
5 M	20%	0,47	6,611	33,06
7 M	2%	-0,12	0,929	46,62
7 M	5%	-0,08	1,472	29,44
7 M	10%	0,02	2,490	24,90
7 M	20%	0,06	3,524	17,62



Διάγραμμα 12.1 : Ποσοστιαία % ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της μοριακότητας του H_3PO_4 για τις διάφορες τιμές S/L ($T=25^{\circ}C$, $t = 60$ min)



Διάγραμμα 12.2 : Συγκέντρωση Sc (mg/L) στο διάλυμα έκπλυσης συναρτήσει της μοριακότητας του H_3PO_4 για τις διάφορες τιμές αναλογίας S/L ($T=25^{\circ}C$, $t = 60$ min)

Όπως παρατηρείται η μεταβολή της μοριακότητας του φωσφορικού οξέος παρουσιάζει μέγιστο στα 5M. Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το γράφημα 12.1, διαπιστώνεται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος από 1M έως 5M το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου αυξάνεται για κάθε αναλογία S/L και μάλιστα παρουσιάζοντας τον ίδιο ρυθμό μεταβολής. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης στα 7M δεν ευνοεί την εκχύλιση του σκανδίου με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του ποσοστού ανάκτησής του, η οποία είναι μεγαλύτερη καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του πολφού (% S/L). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό ιξώδες των πολύ πυκνών διαλυμάτων φωσφορικού οξέος, που δυσχεραίνει την εκχυλισιμότητα του Sc καθώς επίσης και στην υψηλή εκχυλισιμότητα των κυρίων στοιχείων της ερυθράς ύλης, τα οποία περιέχονται σε μεγαλύτερες ποσότητες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης επιτυγχάνονται για την συγκέντρωση 5M, για όλες τις τιμές αναλογίας στερεού/υγρού (% S/L) με τη μεγαλύτερη τιμή να ανέρχεται στο 47,25% (C= 5M, S/L 2%) με μικρή διαφορά (στο εύρος του πειραματικού σφάλματος) από το 7M ενώ την μικρότερη στο 1.3% (C= 1M, S/L 20%).

Όμοια αποτελέσματα διαπιστώθηκαν, όπως αναμενόταν και για τη συγκέντρωση του σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης. Έτσι σύμφωνα με το διάγραμμα 12.2, παρατηρείται επίσης ότι αυξανόμενων των συγκεντρώσεων του φωσφορικού οξέος στην περιοχή 1-5M, η συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου σκανδίου σε mg/L επίσης αυξάνεται για κάθε τιμή S/L, ενώ σε υψηλότερη συγκέντρωση (7M) η συγκέντρωση του σκανδίου παρουσιάζει μείωση, το μέγεθος της οποίας αυξάνει όσο αυξάνεται η πυκνότητα του πολφού άρα και το pH του διαλύματος. Επιπλέον η επίδραση της συγκέντρωσης του φωσφορικού οξέος είναι σημαντικότερη για υψηλές αναλογίες στερεού/υγρού 10 & 20% έναντι των χαμηλότερων 2 & 5%, όπως διαπιστώνεται και από την κλίση των αντίστοιχων καμπυλών στο διάγραμμα. Συνεπώς και σε αυτή την περίπτωση, όπως και στο διάγραμμα 12.1, οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης παρατηρούνται για τιμή μοριακότητας οξέος 5M για κάθε αναλογία S/L, με μέγιστη τιμή τα 6,6 mg/L (C= 5M, S/L 20%) ενώ η ελάχιστη υπολογίστηκε στα 0,26 mg/L για C= 1M και S/L 20%.

Συμπερασματικά, βάσει των διαγραμμάτων 12.1 και 12.2 διαπιστώνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης (μοριακότητας) του φωσφορικού οξέος ευνοεί τόσο την % ανάκτηση του

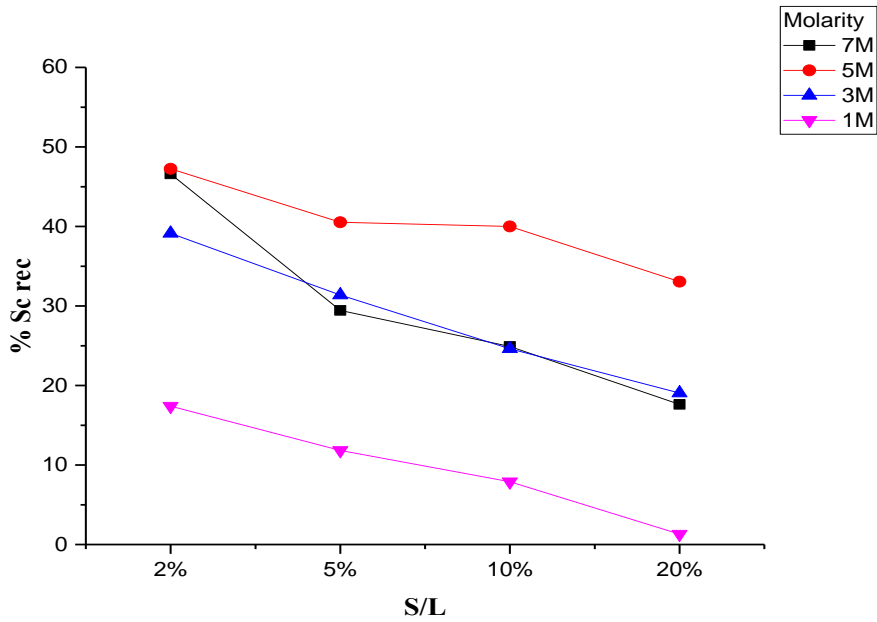
σκανδίου όσο και τη συγκέντρωσή του έως την τιμή των 5M, ενώ σε υψηλότερες τιμές καταγράφεται μείωση αυτών.

12.2 Μελέτη επίδρασης της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) στην ανάκτηση σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης

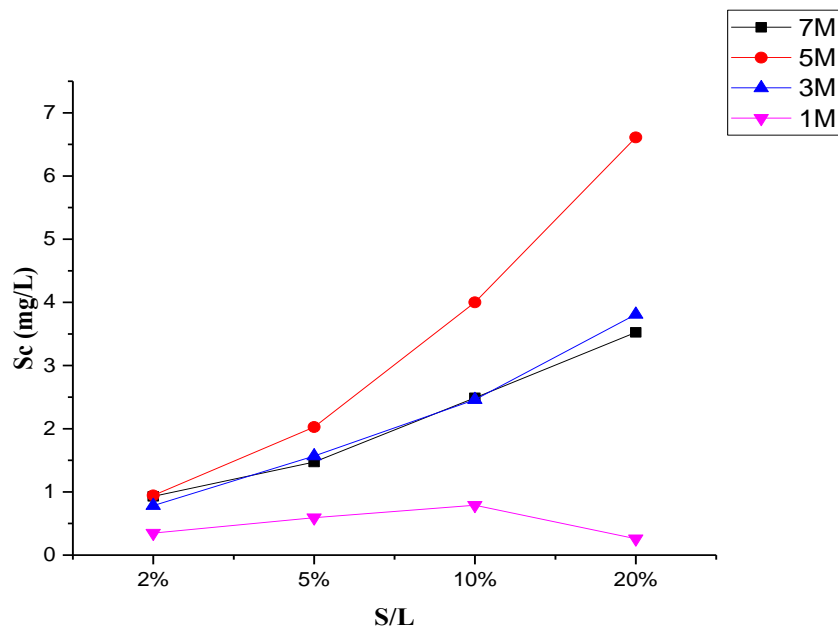
Τα αποτελέσματα, που προέκυψαν σχετικά με την επίδραση της αναλογίας ερυθράς ιλύος/μέσου έκπλυσης (φωσφορικό οξύ) στο ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου και της συγκέντρωσής του σε mg/L στο διάλυμα έκπλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα στα ακόλουθα διαγράμματα 12.3 και 12.4 αντίστοιχα.

Πίνακας 12.2: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση, συγκέντρωση σκανδίου και τελικό pH διαλύματος έκπλυσης για διάφορες τιμές αναλογίας στερεού-υγρού, ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$)

Αναλογία στερεού/υγρού% S/L	Μοριακότητα H_3PO_4 (M)	Τελικό pH δ/τος έκπλυσης	C_{Sc} (ppm)	%Ανάκτηση Sc
2%	1 M	1,62	0,348	17,43
2%	3 M	0,66	0,783	39,13
2%	5 M	0,18	0,945	47,25
2%	7 M	-0,12	0,929	46,62
5%	1 M	2,07	0,592	11,84
5%	3 M	0,94	1,569	31,38
5%	5 M	0,28	2,026	40,52
5%	7 M	-0,08	1,472	29,44
10%	1 M	2,43	0,790	7,91
10%	3 M	1,03	2,460	24,62
10%	5 M	0,43	4,000	40,00
10%	7 M	0,02	2,490	24,90
20%	1 M	2,82	0,258	1,30
20%	3 M	1,42	3,810	19,05
20%	5 M	0,47	6,611	33,06
20%	7 M	0,06	3,524	17,62



Διάγραμμα 12.3 : Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της αναλογίας S/L για τις διάφορες συγκεντρώσεις H_3PO_4 ($T=25^{\circ}C$, $t=60$ min)



Διάγραμμα 12.4 : Συγκέντρωση Sc (mg/L) στο διάλυμα έκπλυσης, συναρτήσει της αναλογίας S/L για τις διάφορες συγκεντρώσεις H_3PO_4 ($T=25^{\circ}C$, $t=60$ min)

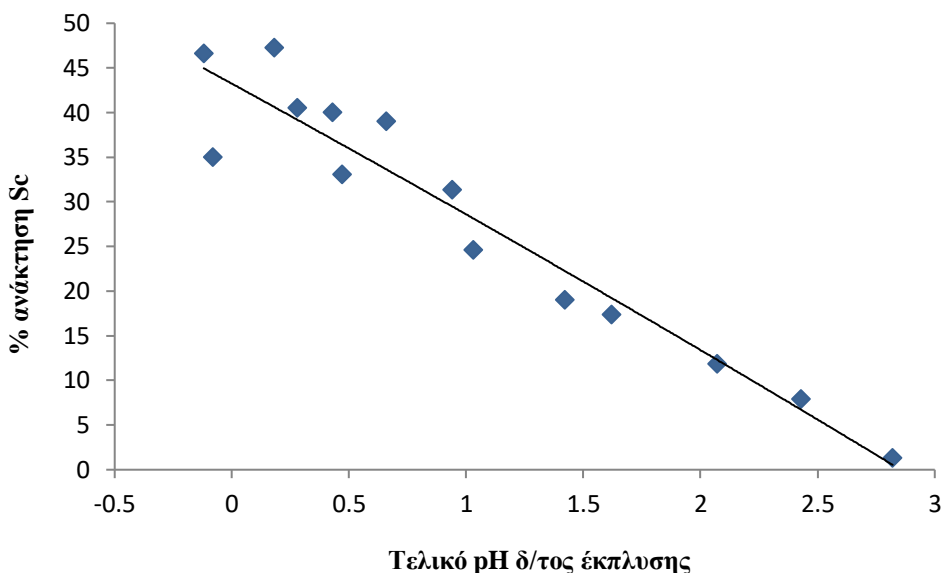
Από τα δεδομένα του διαγράμματος 12.3, συμπεραίνεται ότι αύξηση της αναλογίας στερεού/υγρού οδηγεί στη μείωση της % ανάκτησης του σκανδίου ανεξάρτητα από τη μοριακότητα του φωσφορικού οξέος. Συνεπώς, οι υψηλότερες ανακτήσεις εμφανίζονται για αναλογία 2% με μέγιστη τιμή το 47,25% για $C = 5M$, ενώ η χαμηλότερη τιμή ανάκτησης 1.3% ($C = 1M$) παρατηρείται στην υψηλή αναλογία 20%.

Αντίθετη συμπεριφορά φαίνεται να παρουσιάζει η επίδραση της αναλογίας στερεού/υγρού (% S/L) στη συγκέντρωση του εκχυλιζόμενου σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης. Βάσει των δεδομένων του διαγράμματος 12.4. παρατηρείται γενικά αύξηση της συγκέντρωσης του σκανδίου για όλες σχεδόν τις συγκεντρώσεις (M) του οξέος έκπλυσης. Συνεπώς, οι υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης αντιστοιχούν σε αναλογία S/L 20% (με εξαίρεση την περίπτωση 1M) με μέγιστο τα 6,6 mg/L και $C = 5M$, ενώ οι χαμηλότερες παρατηρούνται για την αναλογία S/L 2% με ελάχιστο τα 0,26 mg/L και $C = 1M$.

Με βάση τα δεδομένα, που αποτυπώνονται και στα δύο γραφήματα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι μέγιστη ανάκτηση σκανδίου επιτυγχάνεται όσο μειώνεται η αναλογία S/L, ενώ αντίθετη είναι η επίδραση στη συγκέντρωση του σκανδίου, η οποία παρουσιάζει ανοδική τάση, όσο αυξάνεται ο λόγος στερεού/υγρού. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα η αύξηση της συγκέντρωσης S_c είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση της συγκέντρωσης 5M.

12.3 Επίδραση τελικού pH διαλύματος έκπλυσης στην ανάκτηση σκανδίου

Στο διάγραμμα 12.5, που ακολουθεί δίνεται και η ανάκτηση του σκανδίου συναρτήσει των τιμών του τελικού pH του διαλύματος έκπλυσης, οι οποίες εξαρτώνται από τον εκάστοτε συνδυασμό της μοριακότητας του οξέος και της αναλογίας στερεού/υγρού. Οι τιμές του διαγράμματος παρουσιάζονται και στους πίνακες 12.1 και 12.2.



Διάγραμμα 12.5 : Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc συναρτήσει του τελικού pH ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$)

Οι υψηλές ανακτήσεις παρουσιάζονται στην ιδιαίτερα όξινη περιοχή, κοντά στο 0 (0-0.5), ενώ σε υψηλότερες τιμές, η ανάκτηση παρουσιάζει σημαντική μείωση και τείνει κοντά στο μηδέν για τιμή οξύτητας 2.82. Η αύξηση της αναλογίας στερεού –υγρού στο μίγμα ερυθράς ιλύος-οξέος, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH του μίγματος το οποίο δυσχεραίνει την εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ συνεπώς οδηγεί σε μείωση του ποσοστού ανάκτησης Sc στο υπερκείμενο υγρό.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι αρνητικές τιμές pH, που φαίνονται στο διάγραμμα (γεγονός το οποίο δε συμφωνεί με τη θεωρητική κλίμακα μέτρησης της οξύτητας, 0-14) εξηγείται από το γεγονός ότι σε ιδιαίτερα πυκνά διαλύματα οξέων (διάλυμα 7M H_3PO_4), η περιεκτικότητα σε νερό είναι τόσο χαμηλή ώστε δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως υδατικά, όπου έχει εφαρμογή η μέτρηση της οξύτητας. Ωστόσο, οι αρνητικές τιμές, έχουν ενδεικτικό χαρακτήρα και υποδηλώνουν την υψηλή συγκέντρωση H^+ στα διαλύματα, που προκύπτουν από κατεργασία με πυκνό διάλυμα (7M) φωσφορικού οξέος.

12.4 Επίδραση θερμοκρασίας στην ανάκτηση σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης

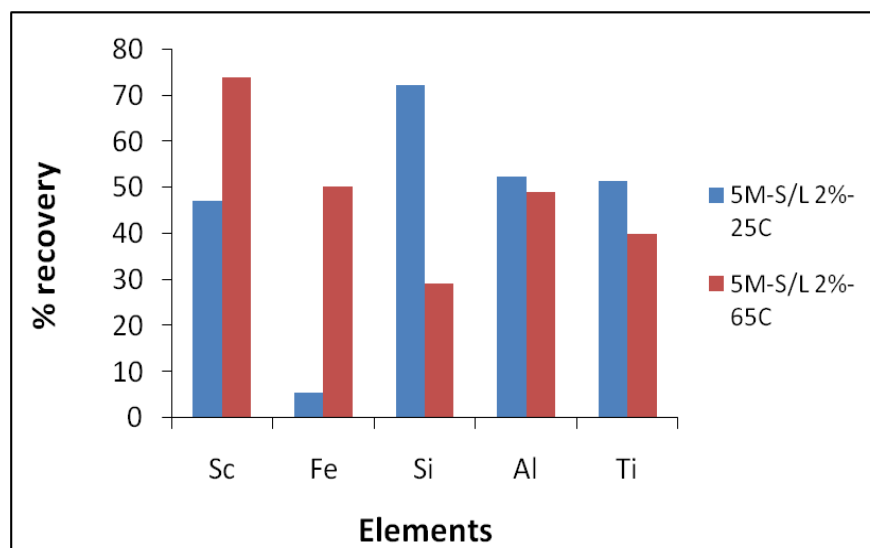
Εάν και η επίδραση της θερμοκρασίας μελετήθηκε εκτενώς στη συνεργιστική δράση παραμέτρων για την ανάκτηση σκανδίου (βλ. Κεφ 13), είναι δυνατή μία πρώτη εκτίμηση της επίδρασης αυτής στην ανάκτηση Sc και κύριων στοιχείων αξιοποιώντας πειραματικά δεδομένα από το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Υψηλότερες θερμοκρασίες έως 85°C αποδείχθηκε ότι επιδρούν θετικά στην % ανάκτηση του Sc εις βάρος όμως της εκλεκτικότητας εξαιτίας της σημαντικής αύξησης της συνεκχυλισιμότητας του σιδήρου από 5% στους 25°C σε 50% στους 65°C όπως καταγράφεται και στο ακόλουθο διάγραμμα 12.6 .Ωστόσο διαφορετική είναι η επίδραση της θερμοκρασίας για τα άλλα κύρια στοιχεία Al, Si και Ti, η ανάκτηση των οποίων μειώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες πιθανότατα εξαιτίας της θερμικής υδρόλυσής τους ⁽⁵⁹⁾(Πίνακας 12.3).

Με κριτήριο ότι η εκλεκτικότητα της διεργασίας εστιάζεται στη συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα έκπλυσης έναντι του σκανδίου, δεδομένου ότι ο σίδηρος αποτελεί περίπου το 50% της σύστασης της ερυθράς ιλύος, εμφανίζεται ως καταλληλότερη η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία ευνοεί την εκλεκτικότητα (χαμηλές ανακτήσεις Fe) και το κόστος λειτουργίας της διεργασίας.

Πίνακας 12.3: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Sc και κύριων στοιχείων για θερμοκρασίες 25 °C και 65 °C (Συγκέντρωση 5M, S/L 2% και χρόνος 1 ώρα)

Στοιχείο	Ανάκτηση %	
	25 °C	65 °C
Sc	47,3	74
Fe	5,4	50,3
Si	72,4	29,3
Al	52,5	49
Ti	51,4	40



Διάγραμμα 12.6 : Ποσοστιαία % ανάκτηση Sc και των κυρίων στοιχείων σε δύο θερμοκρασίες

12.5 Διαλυτοποίηση κύριων στοιχείων (Fe, Si, Ti, Al) στο διάλυμα έκπλυσης

Η απευθείας ανάκτηση σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, δε συνεπάγεται την εκλεκτική ανάκτηση του μετάλλου. Αντιθέτως, πραγματοποιείται παράλληλα με ανάκτηση και άλλων στοιχείων, που συνυπάρχουν στο απόβλητο και ειδικότερα των κυρίων στοιχείων όπως τα Fe, Si, Ti και Al. Από αυτά μεγαλύτερο ενδιαφέρον ως προς την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου παρουσιάζει ο σίδηρος, διότι όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με το σκάνδιο με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός του σκανδίου σε υψηλή καθαρότητα σε επόμενα στάδια καθαρισμού και απομόνωσης του μετάλλου. .

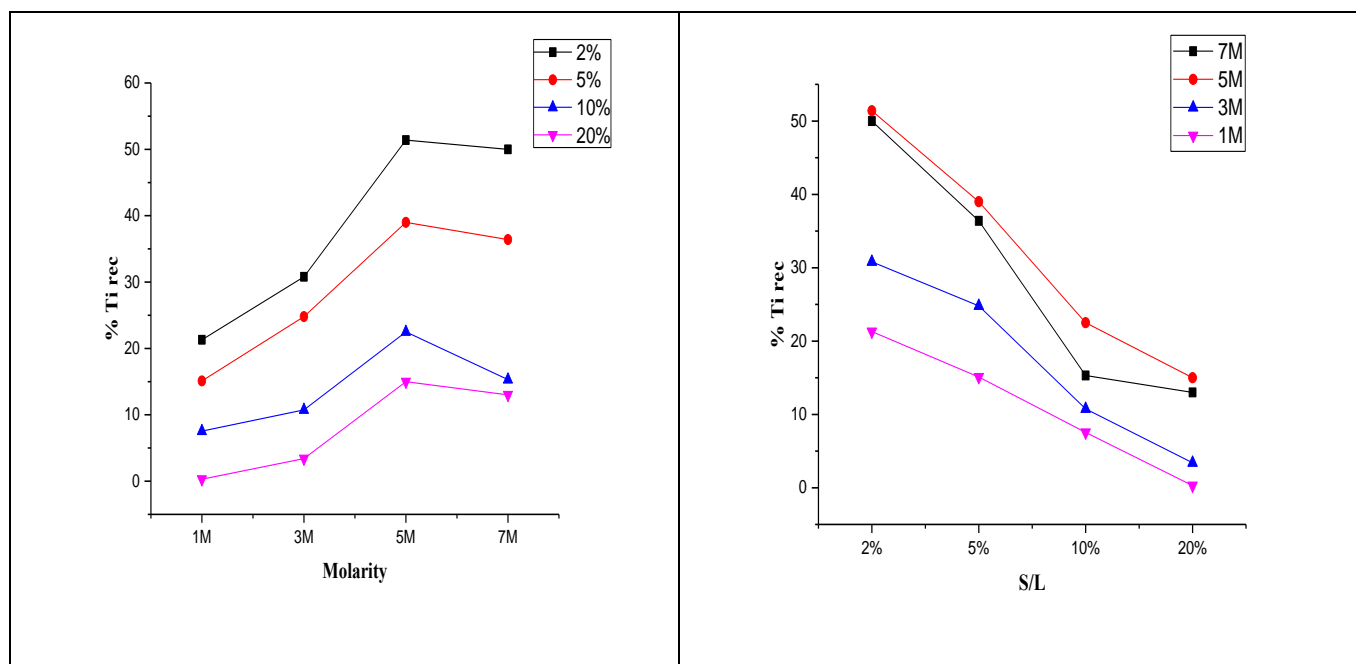
Για το λόγο αυτό εκτός του σκανδίου εξετάστηκε και η διαλυτοποίηση των παραπάνω στοιχείων στα διαλύματα έκπλυσης με χρήση του φωσφορικού οξέος. Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα της % διαλυτοποίησης για κάθε στοιχείο συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος (M) και της αναλογίας στερεού-υγρού (S/L).

Πίνακας 12.4: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση κύριων στοιχείων συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος (M) και της αναλογίας στερεού/υγρού (S/L) για σταθερή θερμοκρασία και χρόνο ανάδευσης (25 °C, 1h)

Μοριακότητα H ₃ PO ₄ (M)	Ποσότητα ερυθράς ιλύος	Αναλογία στερεού/υγρού % S/L	Ανάκτηση %			
			Ti	Al	Fe	Si
1 M	10 g	2%	21,3	42,4	1,1	79,3
3 M	10 g	2%	30,9	49,6	1,6	75,6
5 M	10 g	2%	51,2	52,5	5,4	72,4
7 M	10 g	2%	49,4	35	4,2	44,2
1 M	25 g	5%	15,5	32,6	0,9	64,6
3 M	25 g	5%	24,8	35,8	1,4	56,3
5 M	25 g	5%	39,1	38,6	5,3	41
7 M	25 g	5%	36,3	22,5	4,2	27,7
1 M	50 g	10%	7,4	22,4	0,3	58,5
3 M	50 g	10%	10,9	27	1,3	54,3
5 M	50 g	10%	22,6	31,6	4,1	19,1
7 M	50 g	10%	15,4	12,5	2,8	11
1 M	100 g	20%	0,41	10,2	0,6	45,8
3 M	100 g	20%	3,53	15,7	1	40,5
5 M	100 g	20%	15,1	18,1	4,1	16,5
7 M	100 g	20%	13	8,4	3,6	4,8

Όπως παρατηρείται, τα στοιχεία Ti, Al και Fe παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με το Sc ως προς την επίδραση της μοριακότητας του οξέος, η μεταβολή της οποίας παρουσιάζει μέγιστο στη συγκέντρωση 5M φωσφορικού οξέος.

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αύξηση της οξύτητας στο διάλυμα έκπλυσης λόγω της υψηλότερης μοριακότητας του μέσου έκπλυσης οδηγεί στην περαιτέρω διαλυτοποίηση ορυκτών φάσεων τιτανίου, οι οποίες δε διαλυτοποιούνται σε χαμηλότερες μοριακότητες. Ωστόσο, αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση (7M) δεν παρουσιάζεται επιπλέον αύξηση της ανάκτησης του τιτανίου αλλά μείωση. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 12.7β, η αύξηση της αναλογίας στερεού/υγρού για κάθε τιμή συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του % ποσοστού ανάκτησης του τιτανίου.



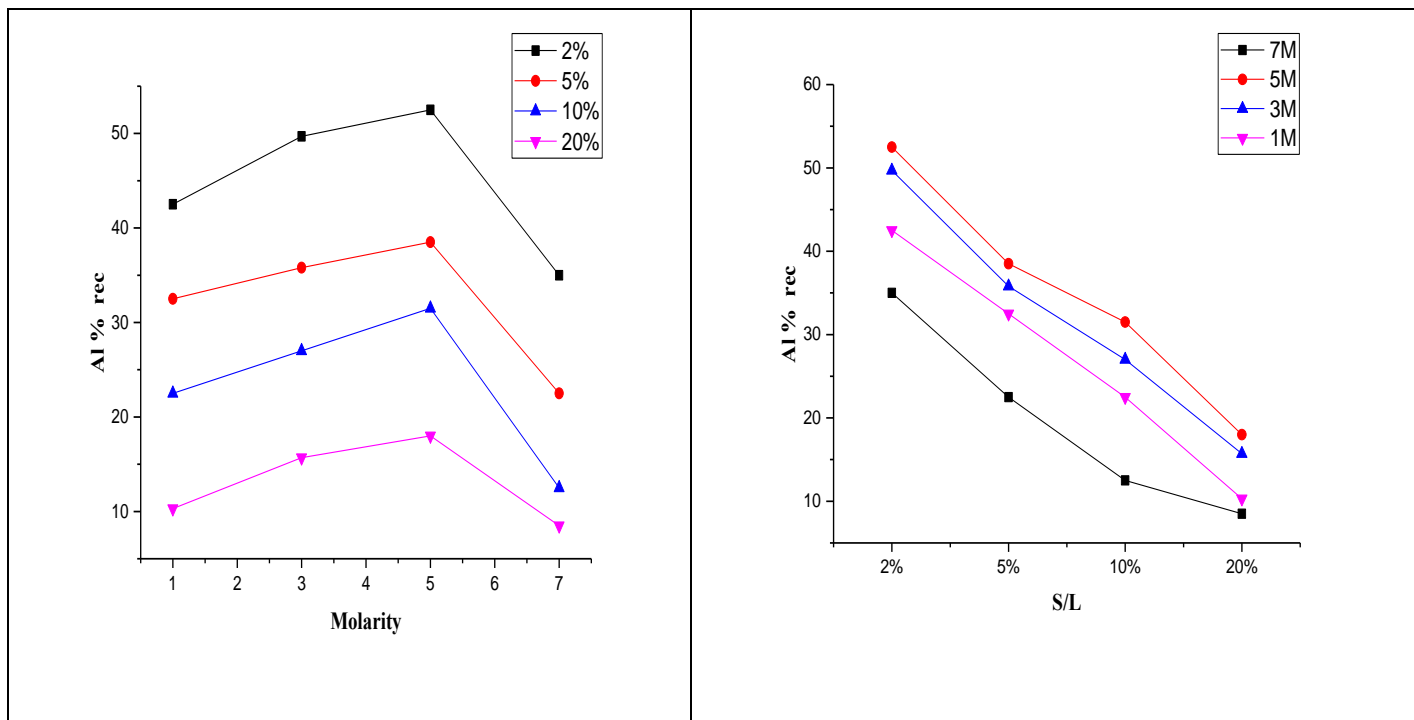
(α)

(β)

Διάγραμμα 12.7: Ποσοστιαία (%) ανάκτηση Ti από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει της α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L ($T = 25^{\circ}C$, $t = 60 \text{ min}$)

Όσον αφορά τα ποσοστά ανάκτησης του αργιλίου, από τα γραφήματα που παρουσιάζονται 12.8α και 12.8β, διαφαίνεται ότι για κάθε τιμή μοριακότητας του οξέος, αύξηση της αναλογίας στερεού/υγρού, αντιστοιχεί σε μείωση της ανάκτησης του στοιχείου. Επιπλέον η % ποσοστιαία ανάκτηση αυξάνεται σταδιακά μέχρι την συγκέντρωση 5M για κάθε τιμή αναλογίας S/L, γεγονός το οποίο θα δικαιολογηθεί από τις χαμηλές τιμές pH στο διάλυμα, που ευνοούν τη διάλυση του αργιλίου⁽¹⁴³⁾. Σε σύγκριση με τα διαγράμματα του Ti,

στην περίπτωση του Al, για συγκέντρωση 7M φωσφορικού οξέος, καταγράφεται σημαντική μείωση των ποσοστών ανάκτησης.

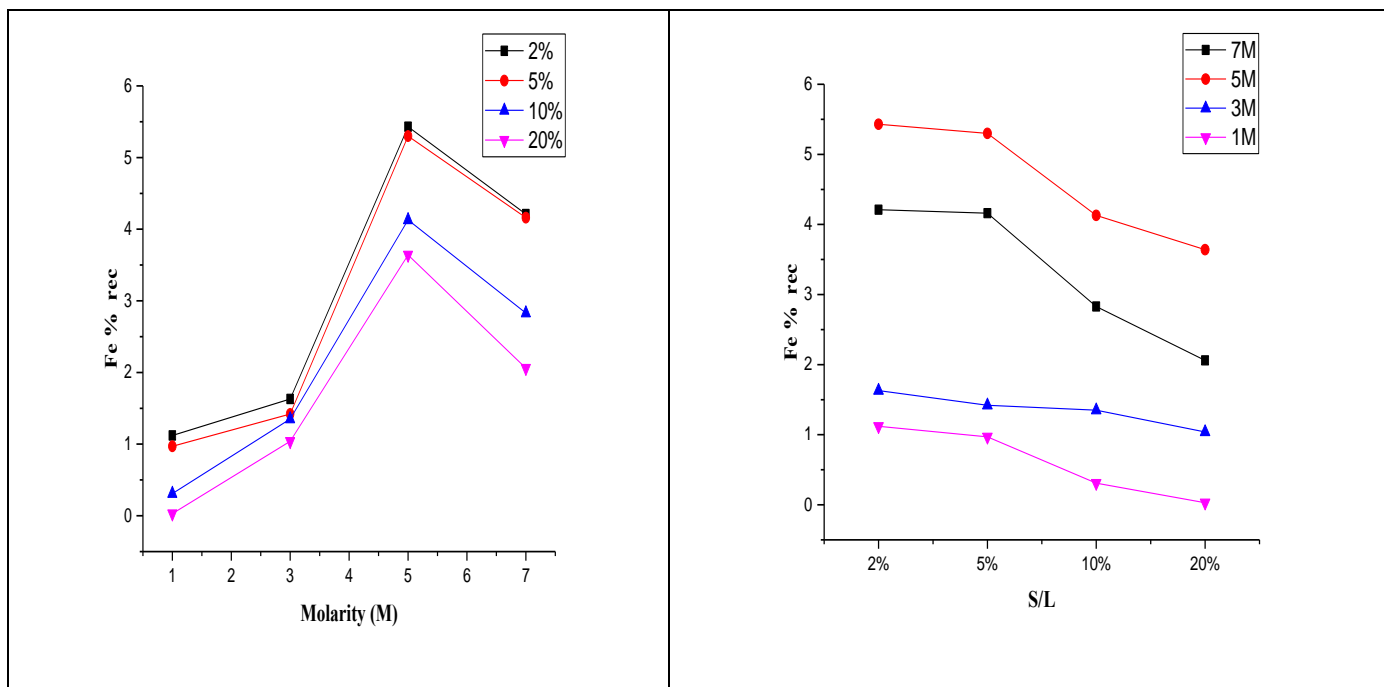


(α)

(β)

Διάγραμμα 12.8: Ποσοστιαία % ανάκτηση Al από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L ($T=25^0C$, $t=60$ min)

Τα ποσοστά ανάκτησης του σιδήρου συναρτήσκει της μοριακότητας και της αναλογίας S/L παρουσιάζονται στα γραφήματα 12.9α, 12.9β. Εξετάζοντας τα δεδομένα διαπιστώνεται ότι για κάθε τιμή μοριακότητας, η αύξηση της αναλογίας στερεού/υγρού, οδηγεί σε μείωση της % ανάκτησης του στοιχείου, συμπεριφορά που συμφωνεί με τα υπόλοιπα στοιχεία. Αναφορικά με την επίδραση της μοριακότητας, υψηλότερες συγκεντρώσεις του οξέος επιτυγχάνουν μεγαλύτερες ανακτήσεις σιδήρου έως την τιμή 5M (max). Η τάση αυτή δε συνεχίζει για υψηλότερες τιμές μοριακότητας (7M).

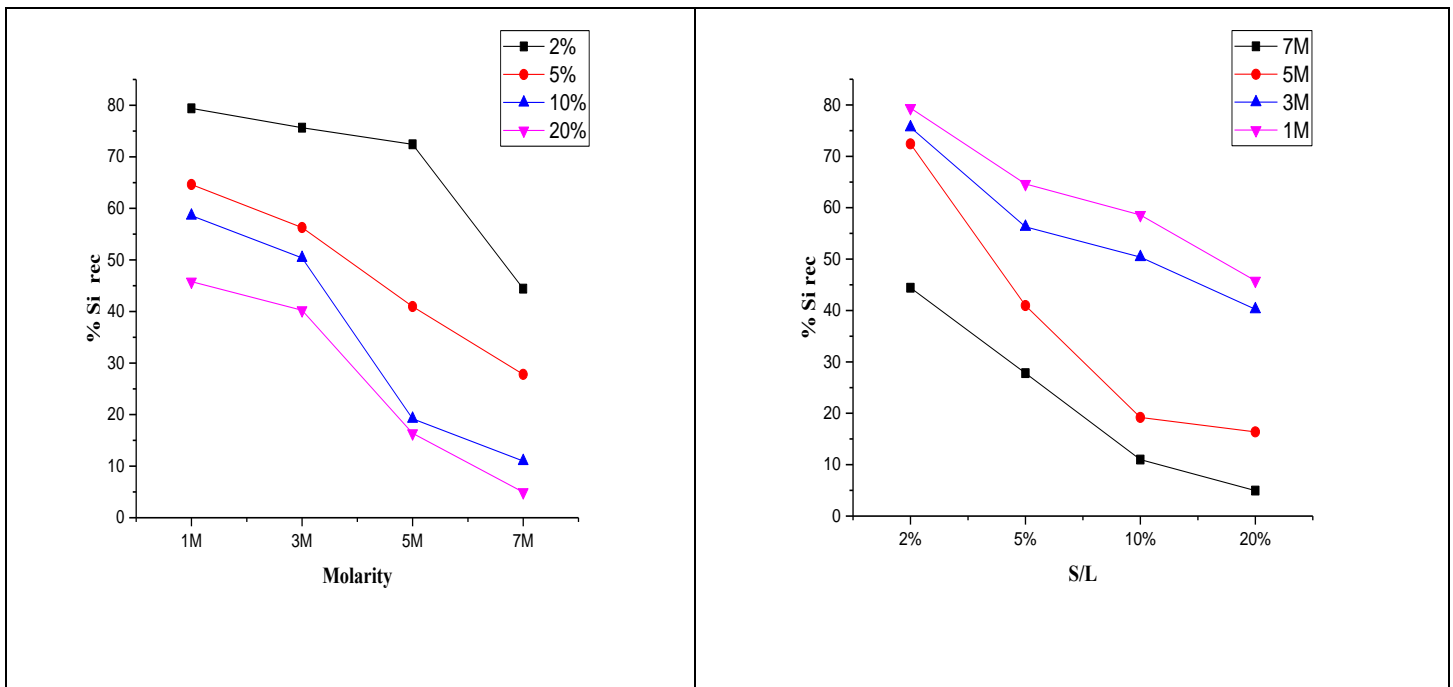


(α)

(β)

Διάγραμμα 12.9: Ποσοστιαία % ανάκτηση [Fe από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L ($T = 25^{\circ}C$, $t = 60$ min)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαγράμματα ανάκτησης του πυριτίου καθώς το στοιχείο αυτό παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά ως προς την επίδραση της μοριακότητας του οξέος συγκριτικά με τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία και το σκάνδιο. Πιο συγκεκριμένα αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος (12.10α) οδηγεί σε μείωση της ανάκτησης του στοιχείου, γεγονός που συμφωνεί και με πρόσφατες μελέτες⁽¹⁴⁴⁾. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι το πυρίτιο παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό διαλυτοποίησης, που αγγίζει το 80% στις ηπιότερες συνθήκες έκπλυσης δηλαδή για χαμηλή συγκέντρωση 1M και αναλογία S/L 2%. Όσο αφορά την αναλογία στερεού/ υγρού, η αύξηση της πυκνότητας του πολφού οδηγεί σε μείωση του ποσοστού ανάκτησης, σε συμφωνία με τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία (12.10β) .



Διάγραμμα 12.10: Ποσοστιαία % ανάκτηση Si από την ερυθρά ιλύ συναρτήσει α) της μοριακότητας του H_3PO_4 β) της αναλογίας S/L ($T = 25^{\circ}C$, $t = 60 \text{ min}$)

Συνυπολογίζοντας τα αποτελέσματα, που προέκυψαν από τη μελέτη της διαλυτοποίησης και των κυρίων στοιχείων στο διάλυμα έκπλυσης, όσο αφορά την % ανάκτηση του Sc, οι συνθήκες $C=7M$ και S/L 2% επιλέγονται ως βέλτιστες αφού συνδυάζουν υψηλή ανάκτηση (~50%) συγκρίσιμη με τη μέγιστη τιμή της στα 5M με σημαντικά όμως μικρότερη συνανάκτηση κυρίων στοιχείων (εκλεκτικότητα). Ωστόσο, στην περίπτωση της συγκέντρωσης του σκανδίου, ως βέλτιστες προτείνονται χαμηλότερες μοριακότητες $C=5M$ και υψηλότερες πυκνότητες πολφού (S/L) 20%, οι οποίες ενισχύουν σημαντικά τη συγκέντρωση, παρόλο που η ανάκτηση των κυρίων στοιχείων προσδιορίζεται υψηλότερη σε σχέση με το 7M.

12.5 Σύγκριση έκπλυσης με άλλα ανόργανα οξέα

Το θειικό οξύ αποτελεί ακόμα έναν ,μέσο έκπλυσης για την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς από την εργαστηριακή ομάδα της καθ.Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου. Παρακάτω παρουσιάζονται πίνακες με συγκριτικά αποτελέσματα για

την επίδραση της μοριακότητας του μέσου έκπλυσης, και της αναλογίας υγρού/στερεού. Στην περίπτωση του θεικού οξέος, η μοριακότητα μελετήθηκε για τιμές 1-3M ενώ οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν κυμάνθηκαν σε εύρος 5- 20%⁽⁵³⁾.

Πίνακας 12.5: Σύγκριση ανακτήσεων Sc από ερυθρά ιλύ με χρήση φωσφορικού και θεικού οξέος, υπό κοινές συνθήκες διεξαγωγής πειραμάτων (T= 25⁰C, t = 60 min)

Αναλογία στερεού/υγρού (S/L)	Μοριακότητα Οξέος (M)	% ανάκτηση Sc H ₂ SO ₄	% ανάκτηση Sc H ₃ PO ₄
2%	1	-	17,4%
2%	3	-	39,1%
2%	5	-	47,2%
5%	1	44,7%	11,8%
5%	3	46,7%	31,4%
5%	5	-	40,5%
10%	1	41,8%	7,9%
10%	3	46,6%	24,6%
10%	5	-	40,0%
20%	1	35,9%	1,3%
20%	3	43,2%	19,1%
20%	5	-	33,06%

Όπως παρατηρείται από τη σύγκριση των ποσοστών ανάκτησης για χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος <3M, το θεικό οξύ αποτελεί καλύτερο μέσο εκχύλισης του σκανδίου σε σύγκριση με το φωσφορικό οξύ. Στην περίπτωση του φωσφορικού οξέος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, απαιτούνται πυκνότερα διαλύματα έκπλυσης (5M) για αύξηση του ποσοστού ανάκτησης κοντά στο 50%, σε επίπεδα δηλαδή συγκρίσιμα με αυτά του θεικού. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην τιμή του τελικού pH των διαλυμάτων έκπλυσης, για κάθε περίπτωση οξέος. Το φωσφορικό οξύ ως τριπρωτικό οξύ, οδηγεί σε υψηλότερες τιμές pH από 0.66-2.82 (ανάλογα με τον εκάστοτε συνδυασμό μοριακότητας οξέος και αναλογίας στερεού/υγρού) σε σχέση με το θεικό (0.1-0.65) για τις ίδιες μοριακότητες οξέος, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η εκχύλιση του σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης.

Στον ακόλουθο πίνακα συγκρίνονται τα βέλτιστα αποτελέσματα της έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ, για το σκάνδιο και τα κύρια στοιχεία, με τα αντίστοιχα βέλτιστα άλλων ανόργανων οξέων, που μελετήθηκαν σε εργαστηριακή αλλά και πιλοτική κλίμακα σε συνθήκες περιβάλλοντος^(53,101,105,147). Τα δεδομένα σε κάθε περίπτωση αντιστοιχούν στις συνθήκες, όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου.

Πίνακας 12.6: Σύγκριση % ανακτήσεων Sc και κύριων στοιχείων για συνθήκες μέγιστης ανάκτησης Sc σε κάθε περίπτωση (συνθήκες περιβάλλοντος)

Ανόργανα οξέα	% Sc	%Fe	%Al	%Ti	%Si
H ₃ PO ₄	48	5	53	31	73
H ₂ SO ₄ ⁽⁵³⁾	52	3	52	54	70
HNO ₃ (lab) ⁽⁵²⁾	52	2.5	37	30	32
HNO ₃ (pilot)/2 στάδια ^(51,105,101)	75	3	56	32	50

Κεφάλαιο 13: Μελέτη συνεργιστικής δράσης παραγόντων κατά τη διεργασία έκπλυσης: Μεθοδολογία Taguchi και στατιστική αξιολόγηση

13.1: Πειραματικός σχεδιασμός κατά Taguchi

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνάται η συνεργιστική επίδραση διαφόρων παραμέτρων στην διεργασία της έκπλυσης σκανδίου από το βωξιτικό απόβλητο, με φωσφορικό οξύ, καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες για την ανάκτηση του στοιχείου χρησιμοποιώντας πειραματικό σχεδιασμό με τη μεθοδολογία Taguchi. Ο πειραματικός σχεδιασμός Taguchi χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της συμβολής κάθε παραμέτρου, ενώ προσδιορίστηκαν και οι βέλτιστες συνθήκες για μεγιστοποίηση της ανάκτησης του σκανδίου. Το πεδίο αυτής της μελέτης ήταν η αξιολόγηση της αλληλεπίδρασης διαφορετικών παραμέτρων, εν αντιθέσει με προγενέστερες μελέτες που αξιολογούσαν την επίδραση κάθε παραμέτρου, είτε σε καθορισμένες συνθήκες έκπλυσης είτε λαμβάνοντας υπόψη το συνδυασμένο αποτέλεσμα, έχοντας ως μέγιστο δύο παραμέτρους..

Η μεθοδολογία Taguchi χρησιμοποιεί ορθογώνιες συστοιχίες για τη διεξαγωγή ενός περιορισμένου αριθμητικά συνόλου, πειραμάτων, ενώ περιλαμβάνει την περιγραφή των παραγόντων ελέγχου (control factors) προκειμένου να ληφθούν τα βέλτιστα αποτελέσματα της διεργασίας . Η σχετική επίδραση κάθε παραμέτρου καθορίζεται με τη στατιστική μέθοδο ANOVA με επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ^(145,146).

Στην περίπτωση τεσσάρων παραμέτρων με τιμές τεσσάρων διαφορετικών επιπέδων, ακολουθώντας τον παραδοσιακό πειραματικό σχεδιασμό ώστε να ικανοποιηθούν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί , απαιτείται η διεξαγωγή 256 τουλάχιστον πειραμάτων , ενώ λαμβάνοντας υπόψη ότι κάθε πείραμα πρέπει να επαναληφθεί 2-3 φορές (απαιτήσεις επαναληψιμότητας), προκύπτει ένα σημαντικό αναλυτικό φορτίο μέτρησης, τεράστιας διάρκειας και υψηλού κόστους λόγω της εκτεταμένης κατανάλωσης πόρων. Για την πλήρη αποφυγή αυτού, προτείνεται ένα κλασματικό πειραματικό σχέδιο με βάση τη μέθοδο Taguchi Η μέθοδος Taguchi θέτει τους κανόνες για την εκτέλεση πειραμάτων προκειμένου να ελεγχθεί η ευαισθησία ενός συνόλου μεταβλητών απόκρισης (εξαρτημένες μεταβλητές) υπό την επίδραση ενός συνόλου παραμέτρων ελέγχου (ανεξάρτητες μεταβλητές) λαμβάνοντας υπόψη πειράματα σε "ορθογώνια συστοιχία",

στοχεύοντας έτσι στην επίτευξη του βέλτιστη ρύθμιση των παραμέτρων ελέγχου. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου Taguchi βρίσκεται στη χρήση της κατανομής «ορθογωνικής συστοιχίας», επιτρέποντας μια πολύ μειωμένη σειρά πειραμάτων για την εύρεση της επίδρασης των εμπλεκόμενων παραγόντων ελέγχου, με ελάχιστο κόστος πόρων, επιτυγχάνοντας ταυτόχρονα υψηλά ποσοστά αναπαραγωγιμότητας⁽¹⁴⁶⁻¹⁴⁹⁾.

Η μεθοδολογία Taguchi εφαρμόζεται μέσω των εξής σταδίων α) η φάση σχεδιασμού του πειράματος, (β) τον υπολογισμό της επίδρασης κάθε παράγοντα, (γ) την επιλογή των βέλτιστων επιπέδων παράγοντα και, τέλος, (δ) την επικύρωση με τα πειραματικά αποτελέσματα⁽¹⁴⁵⁻¹⁵⁰⁾.

Στην παρούσα μελέτη (τέσσερις παράγοντες σε τέσσερα επίπεδα), ο κατάλληλος ορθογώνιος πίνακας είναι ο τύπος $L_A (B^C)$, που κατανέμει τους παράγοντες (παραμέτρους) με ισορροπημένο τρόπο. Ειδικότερα ο πίνακας θα είναι ο $L_{16} (4^4)$ όπου

- $A = 16$ είναι ο απαιτούμενος αριθμός πειραμάτων που θα διεξαχθούν, δείχνοντας τη σημαντική οικονομία της πειραματικής διαδικασίας με το σχέδιο Taguchi, συγκριτικά με τον παραδοσιακό σχεδιασμό 256 πειραμάτων μειώνοντας το σύνολο κατά μια τετραγωνική ρίζα.
- $B = 4$ δηλώνει τον αριθμό των επιπέδων (επιλεγμένων τιμών) των παραγόντων
- $C = 4$ αντιστοιχεί στους παράγοντες (παραμέτροι) που διερευνώνται.

Ο πίνακας 13.1 παρουσιάζει το σχέδιο πειράματος ορθογωνικής μήτρας L_{16} με το προκύπτουν συνδυασμοί μεταξύ παραγόντων και των επιπέδων τους που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση τους στην ανάκτηση Sc με τη διεργασία έκπλυσης. Οι παράμετροι στην περίπτωση μας ήταν η θερμοκρασία, η μοριακότητα του οξέος, η αναλογία στερεού-υγρού και ο χρόνος ανάδευσης, έκαστος τεσσάρων επιπέδων.

Πίνακας 13.1 : Συνθήκες πειραμάτων έκπλυσης για τη μελέτη συνεργιστικής δράσης των παραγόντων(M,L/S,T,t)

Συγκέντρωση (M)	Αναλογία στερεού/υγρού S/ L	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
1	2	25	1
1	5	45	2
1	10	65	3
1	20	85	4
3	2	45	3
3	5	25	4
3	10	85	1
3	20	65	2
5	2	65	4
5	5	85	3
5	10	25	2
5	20	45	1
7	2	85	2
7	5	65	1
7	10	45	4
7	20	25	3

13.2: Στατιστική αξιολόγηση πειραματικών δεδομένων: Επίδραση παραμέτρων στην ποσοστιαία ανάκτηση και τη συγκέντρωση Sc & Fe

Ο πειραματικός σχεδιασμός για τη μελέτη της συνεργιστικής δράσης των μελετηθέντων παραγόντων της διεργασίας έκπλυσης για την εκλεκτική ανάκτηση του Sc, πραγματοποιήθηκε με τη μεθοδολογία Taguchi. Τα πειράματα, τα οποία προέκυψαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία καθώς και οι ανακτήσεις και οι συγκεντρώσεις Sc και Fe παρουσιάζονται στον πίνακα 13.2

Πίνακας 13.2: Συνθήκες και αποτελέσματα πειραμάτων σύμφωνα με τον σχεδιασμό Taguchi

Κωδ. Πειράματος	C (M)	S/L (%)	Temp (°C)	Time (h)	% Ανάκτηση Sc	Συγκέντρωση Sc (mg/L)	% Ανάκτηση Fe	Συγκέντρωση Fe (mg/L)
K1	1	2	25	1	17,0	0.348	1	72
K2	1	5	45	2	24,0	1.188	6	845
K3	1	10	65	3	11,5	1.451	1	300
K4	1	20	85	4	2,0	0,258	1	780
L1	3	2	45	3	66,0	1,314	12	695
L2	3	5	25	4	51,0	2,565	7	1065
L3	3	10	85	1	57,0	5,695	11	3280
L4	3	20	65	2	16,0	3,271	3	1575
M1	5	2	65	4	74,0	1,481	50	3020
M2	5	5	85	3	65,0	3,229	17	2560
M3	5	10	25	2	51,0	5,106	16	4895
M4	5	20	45	1	46,0	9,158	14	8420
N1	7	2	85	2	93,0	1,856	49	2980
N2	7	5	65	1	92,0	4,612	16	2310
N3	7	10	45	4	66,0	6,606	87	26115
N4	7	20	25	3	40,0	8,007	27	15990

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επεξεργασίας όλων των πειραματικών δεδομένων που εξήχθησαν στην παρούσα εργασία (περιλαμβάνονται και τα δεδομένα των πειραμάτων του Κεφ.12) από τη στατιστική μέθοδο ANOVA, η εκατοστιαία επίδραση κάθε παραμέτρου στην ποσοστιαία ανάκτηση του σκανδίου και του σιδήρου παρουσιάζεται στον πίνακα 13.3.

Πίνακας 13.3: Αποτελέσματα κατανομής επίδρασης παραγόντων στην % ανάκτηση Sc και Fe σύμφωνα με ANOVA

Παράγοντας	% Επίδραση Παραμέτρου	
	Sc	Fe
Συγκέντρωση οξέος	46,09	36,11
Αναλογία στερεού/υγρού	25,91	16,11
Θερμοκρασία	20,65	25,12
Χρόνος έκπλυσης	7,35	15,46

Από τα δεδομένα της στατιστικής ανάλυσης, είναι φανερό ότι η μεταβλητή με τη μεγαλύτερη επίδραση στην % ανάκτηση του σκανδίου είναι η συγκέντρωση του οξέος, ακολουθούμενη από την αναλογία στερεού/υγρού και την θερμοκρασία. Ο παράγοντας χρόνος φαίνεται να έχει ελάχιστη επίδραση στο τελικό ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου. Αναφορικά με το σίδηρο, μεγαλύτερη επίδραση έχουν η συγκέντρωση οξέος και η θερμοκρασία, ενώ μικρότερη αλλά όχι αμελητέα είναι και η επίδραση της αναλογίας στερεού υγρού και του χρόνου.

Αντίστοιχη επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε και για την επίδραση των παραγόντων στην τελική συγκέντρωση Sc και Fe στο υπερκείμενο υγρό (Πιν.13.4)

Πίνακας 13.4: Αποτελέσματα κατανομής επίδρασης παραγόντων στη συγκέντρωση Sc και Fe με βάση το ANOVA

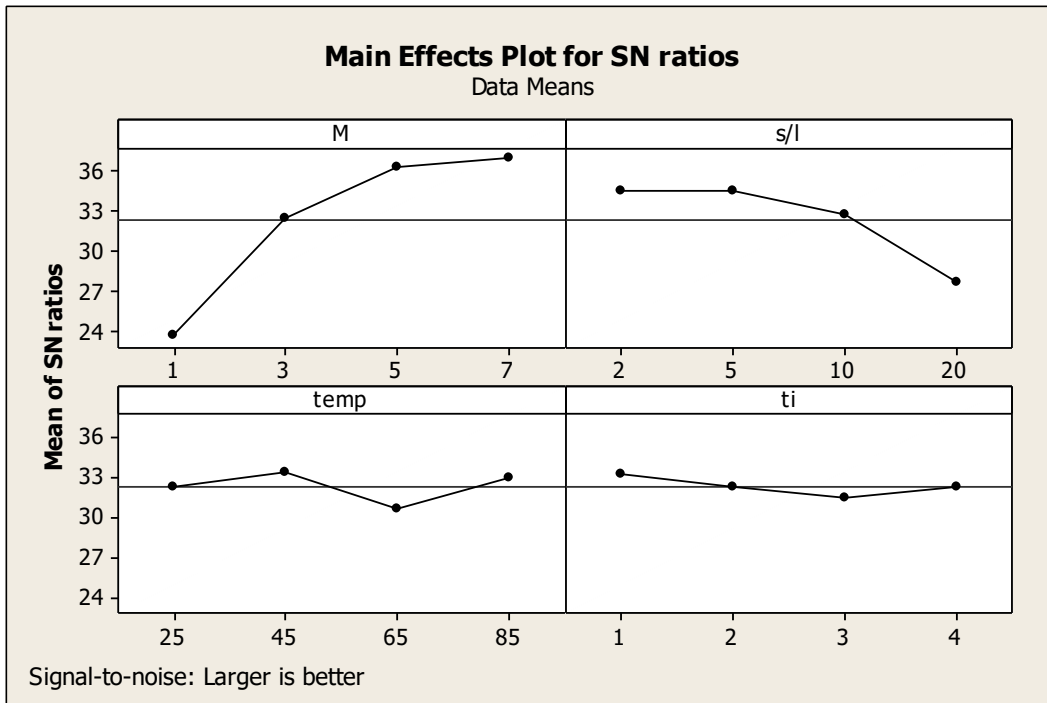
Παράγοντας	% Επίδραση Παραμέτρου	
	Sc	Fe
Συγκέντρωση οξέος	31,02	36,97
Αναλογία στερεού/υγρού	39,05	22,82
Θερμοκρασία	24,54	25,66
Χρόνος έκπλυσης	5,39	14,82

Για την περίπτωση της επίδρασης των μεταβλητών στην ανακτώμενη συγκέντρωση σκανδίου, διαπιστώνεται ότι η μοριακότητα του οξέος και η αναλογία στερεού/υγρού παραμένουν οι παράγοντες με τη μεγαλύτερη επίδραση, ακολουθούμενες από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Σε αντίθεση με την % ανάκτηση, στην περίπτωση αυτή αποδείχθηκε ότι η επίδραση της αναλογίας S/L είναι πιο σημαντική έναντι της μοριακότητας του οξέος ενώ το ποσοστό επίδρασης της συγκέντρωσης του οξέος είναι σημαντικά χαμηλότερο. Επιπλέον σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της επίδρασης στην % ανάκτηση Sc, παρατηρείται ότι η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση του Sc είναι υψηλότερη. Όσο αφορά το σίδηρο η μοριακότητα του οξέος και η θερμοκρασία θεωρούνται και για την συγκέντρωση οι παράγοντες με την μεγαλύτερη επίδραση, ακολουθούμενες από την αναλογία S/L και τον χρόνο. Συγκριτικά με την % ανάκτηση, η επίδραση του χρόνου παρουσιάζει χαμηλότερο ποσοστό ενώ μικρή αύξηση έχει το ποσοστό της αναλογίας στερεού/υγρού.

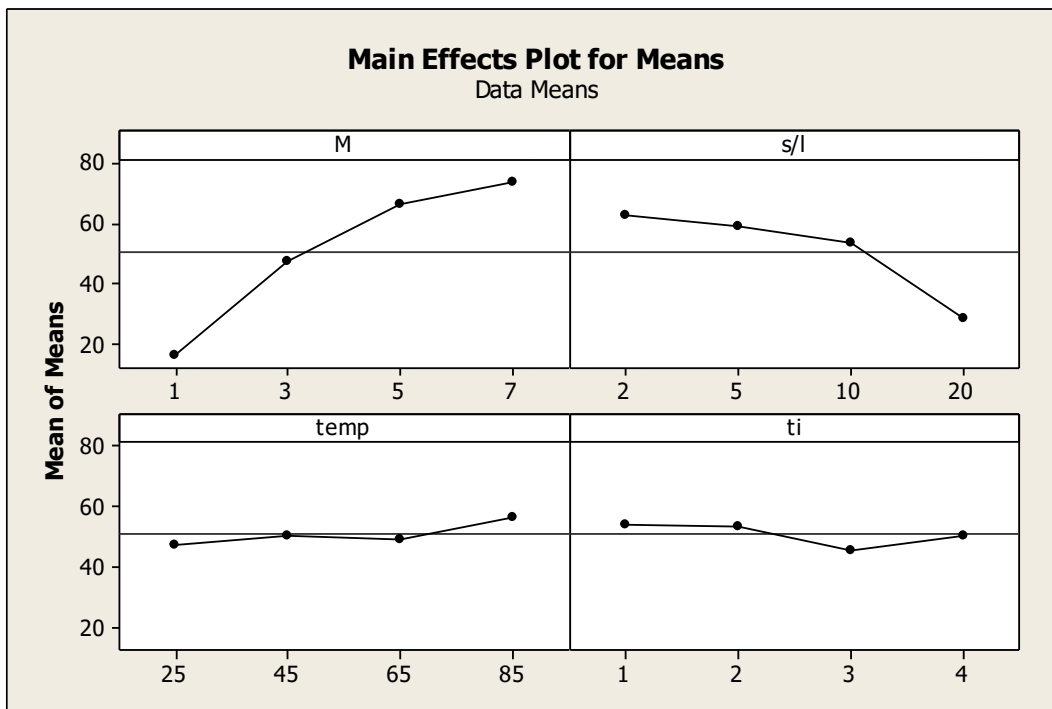
13.3: Στατιστική αξιολόγηση πειραματικών δεδομένων: Εύρεση βέλτιστων συνθηκών ανάκτησης και συγκέντρωσης Sc & Fe

Η εκτίμηση του λόγου σήματος προς θόρυβο (S/N) χρησιμοποιείται για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες της διαδικασίας έκπλυσης με φωσφορικό οξύ. Από τη στατιστική ανάλυση προέκυψε ότι δεν υπάρχουν συνθήκες, που να ικανοποιούν ταυτόχρονα και τις δύο απαιτήσεις δηλαδή μεγιστοποίηση του σκανδίου και ελαχιστοποίηση του σιδήρου. Αυτό συμβαίνει γιατί μεγάλο ποσοστό του σκανδίου βρίσκεται εγκλωβισμένο σε δυσδιάλυτες ορυκτές φάσεις σιδήρου⁽⁹³⁾. Προκειμένου επομένως να μεγιστοποιηθεί η ανάκτηση (>50%) και η συγκέντρωση του Sc στο διάλυμα έκπλυσης θα πρέπει να λάβει χώρα η διαλυτοποίηση των φάσεων αυτών ώστε να απελευθερωθεί το σκάνδιο και να ανακτηθεί σχεδόν πλήρως στο διάλυμα (maximum), γεγονός όμως που οδηγεί και στη πλήρη διαλυτοποίηση του σιδήρου (maximum) εις βάρος της εκλεκτικότητας της διεργασίας. Για το λόγο αυτό η στατιστική ανάλυση και ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών πραγματοποιήθηκε για κάθε απαίτηση ξεχωριστά.

Δεδομένου ότι η υψηλότερη αναλογία S/N είναι η επιθυμητή για την επίτευξη υψηλότερης ανάκτησης Sc, οι βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης για το Sc μπορούν να προσδιορισθούν από το διάγραμμα 13.1, όπου η αριθμητική τιμή του μέγιστου σημείου σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί στη βελτιστοποιημένη τιμή της ανάκτησης Sc σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό. Επιπλέον στο διάγραμμα 13.2 παρουσιάζεται το διάγραμμα παραγοντικών επιδράσεων για τον μέσο όρο των τιμών ανακτήσεων.



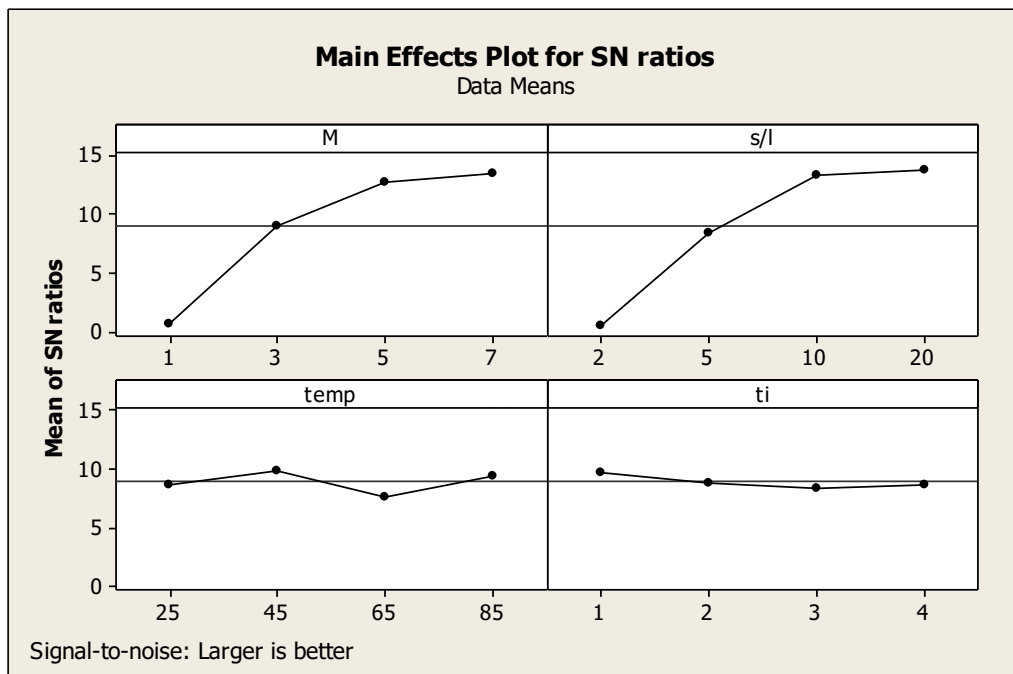
Διάγραμμα 13.1: Επίδραση κάθε μεταβλητής στην ανάκτηση Sc σύμφωνα με το λόγο σήματος/θορύβου (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L=Αναλογία στερεού/υγρού, temp=Θερμοκρασία, ti=Χρόνος)



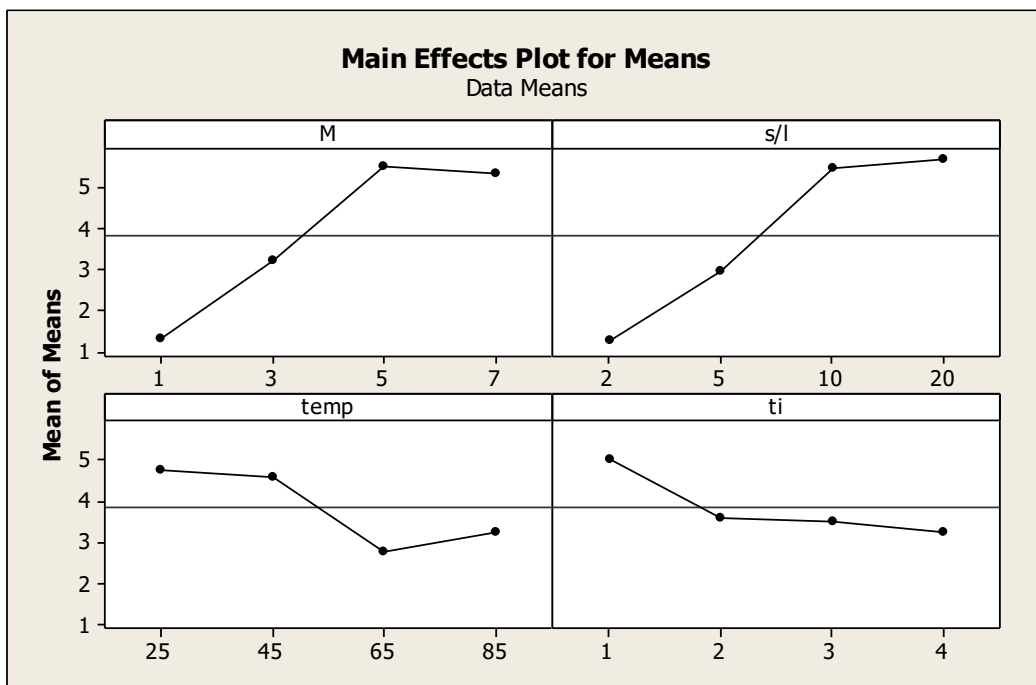
Διάγραμμα 13.2: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στην ανάκτηση Sc (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L= Αναλογία στερεού/υγρού, temp= Θερμοκρασία, ti= Χρόνος)

Όσον αφορά τον παράγοντα M (μοριακότητα οξέος), ο μέγιστος λόγος S/N (36.86) επιτυγχάνεται στα 7M (επίπεδο 4). Για την αναλογία S/L και το χρόνο (time) οι μέγιστες τιμές της αναλογίας S/N εμφανίζονται στο επίπεδο 1, που αντιστοιχούν σε 34.44 για αναλογία 2% και 33.16 στη 1h, αντίστοιχα. Η μέγιστη τιμή λόγου S/N για τη θερμοκρασία (temperature) εμφανίζεται στο επίπεδο 2 με τιμή 33.41, που αφορά τους 45°C. Επομένως, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων ως βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ για την ανάκτηση Sc ορίζονται οι εξής: M= 7M, S/L= 2%, Temp= 45°C και time= 1h. Όμως με υψηλή συνανάκτηση σιδήρου.

Αντίστοιχα για τη συγκέντρωση του σκανδίου αξιοποιείται ο λόγος S/N, ώστε να προβλεφθούν οι βέλτιστες συνθήκες κατά τις οποίες λαμβάνεται η υψηλότερη συγκέντρωση σκανδίου (σε mg/L) (Διαγράμματα 13.3, 13.4)



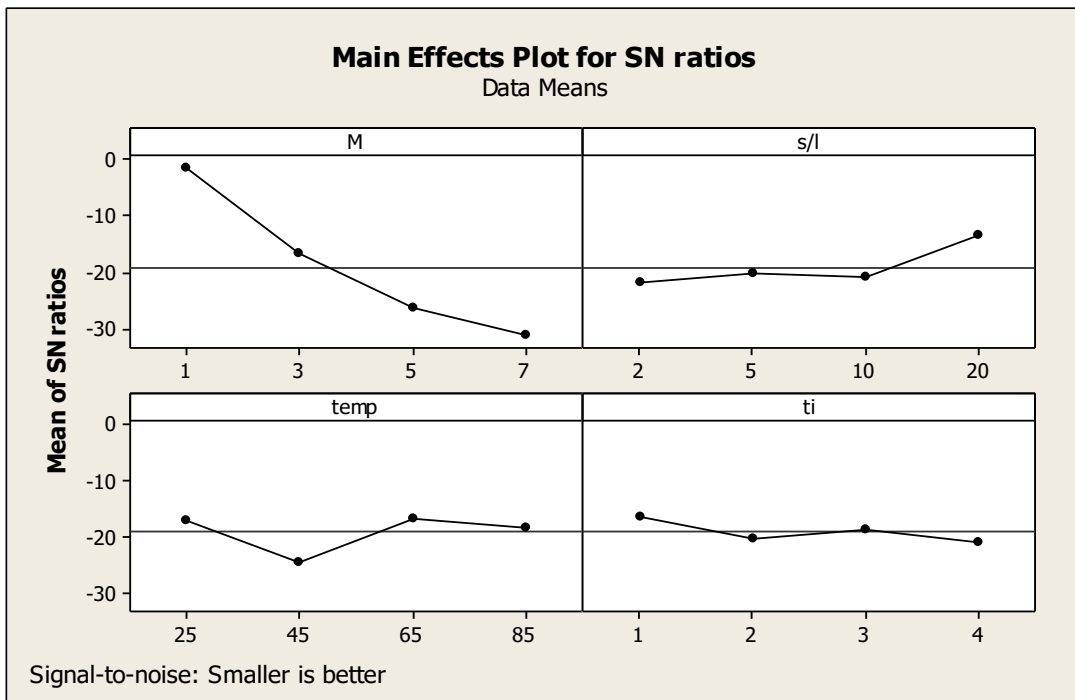
Διάγραμμα 13.3: Επίδραση κάθε παραμέτρου στη συγκέντρωση Sc σύμφωνα με το λόγο σήματος/θορύβου (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L=Αναλογία στερεού/υγρού, temp=Θερμοκρασία , ti=Χρόνος)



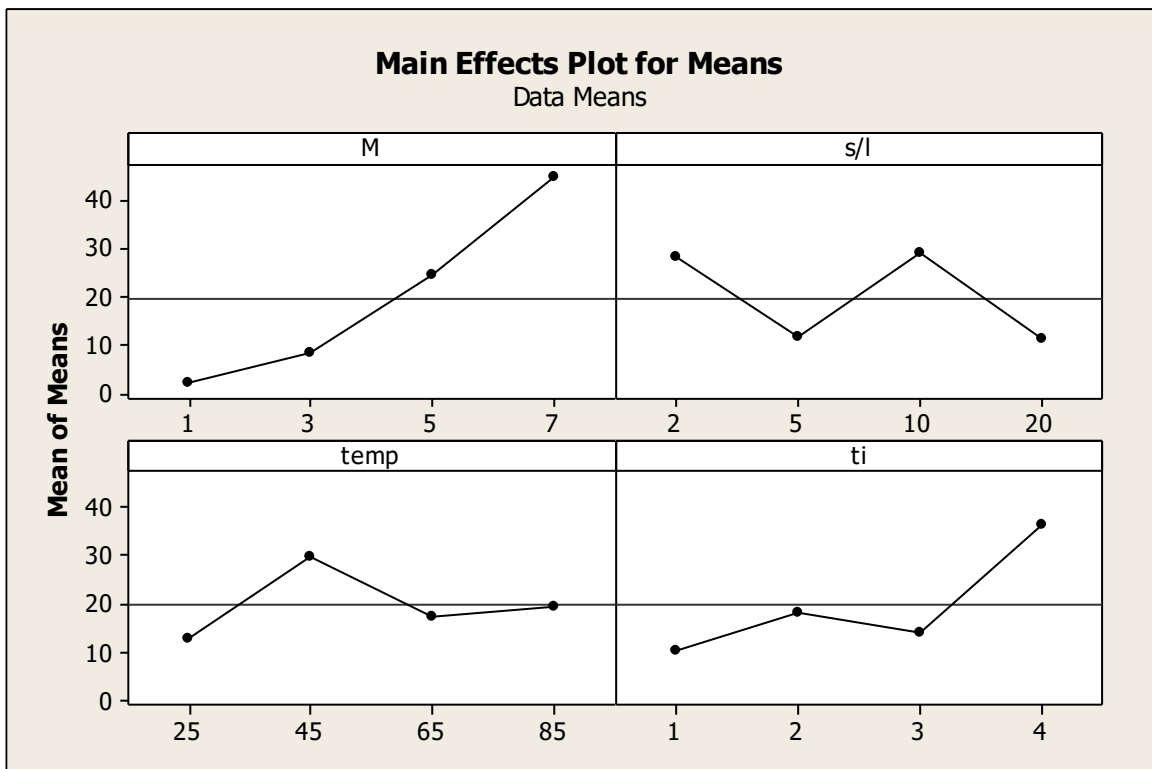
Διάγραμμα 13.4: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στη συγκέντρωση Sc (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L= Αναλογία στερεού/υγρού, temp= Θερμοκρασία, ti= Χρόνος)

Όμοια όπως και για την % ανάκτηση, πραγματοποιείται η ανάλυση των δεδομένων για την συγκέντρωση. Όσον αφορά τον παράγοντα M (μοριακότητα οξέος), ο μέγιστος λόγος S/N (13.37) επιτυγχάνεται στα 7M (επίπεδο 4). Για την αναλογία S/L η μέγιστη τιμή της αναλογίας S/N εμφανίζεται στο επίπεδο 4, που αντιστοιχεί σε 13.67 για αναλογία 20% ενώ για το χρόνο έκπλυσης (time) αντιστοιχεί σε 9.70 στο επίπεδο 1 (στη 1h) αντίστοιχα. Η μέγιστη τιμή λόγου S/N για τη θερμοκρασία (temperature) εμφανίζεται στο επίπεδο 2 με τιμή 9.88, που αφορά τους 45°C . Επομένως, ως βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ για τη συγκέντρωση Sc ορίζονται ως: M= 7M, S/L= 20%, Temp= 45°C και time= 1h με υψηλή συνανάκτηση σιδήρου.

Στην περίπτωση ποσοστιαίας ανάκτησης (%) του σιδήρου η υψηλότερη αναλογία σήματος S/N είναι η επιθυμητή για την επίτευξη χαμηλότερης ανάκτησης Fe, ενώ οι βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης για το Fe μπορούν να προσδιορισθούν από το διάγραμμα 13.5, όπου η αριθμητική τιμή του μέγιστου σημείου σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί στην χαμηλότερη τιμή της ανάκτησης Fe σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό. Επιπλέον στο διάγραμμα 13.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα παραγοντικών επιδράσεων για τον μέσο όρο των τιμών ανακτήσεων.



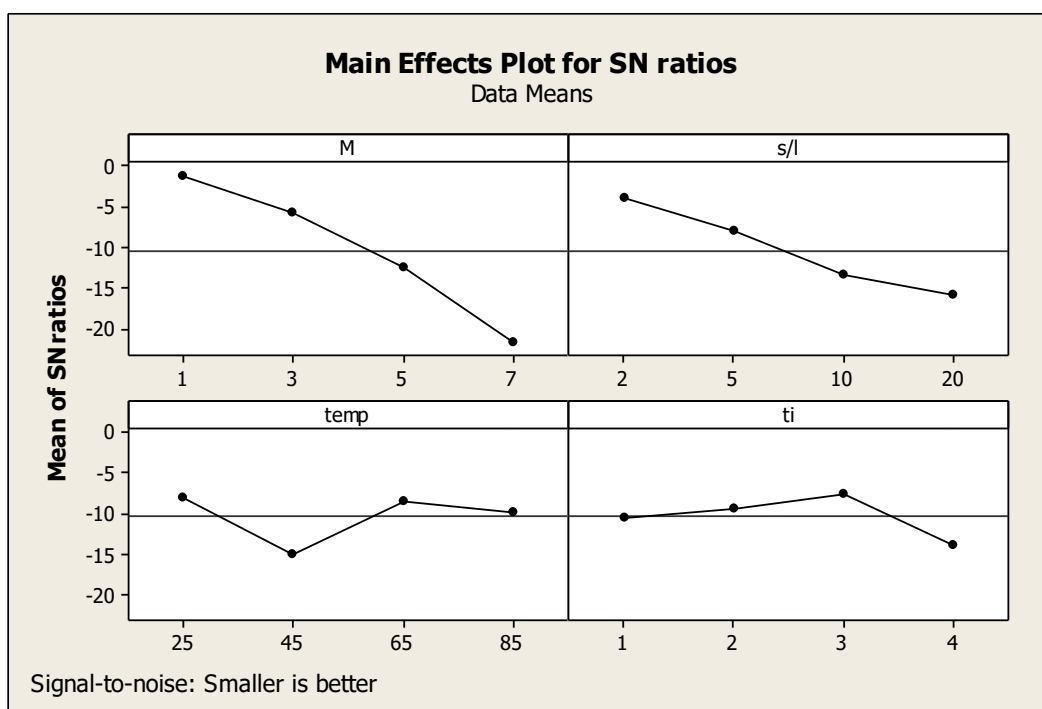
Διάγραμμα 13.5: Επίδραση κάθε μεταβλητής στην ανάκτηση Fe σύμφωνα με το λόγο S/N (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L=Αναλογία στερεού/υγρού, temp=Θερμοκρασία, ti=Χρόνος)



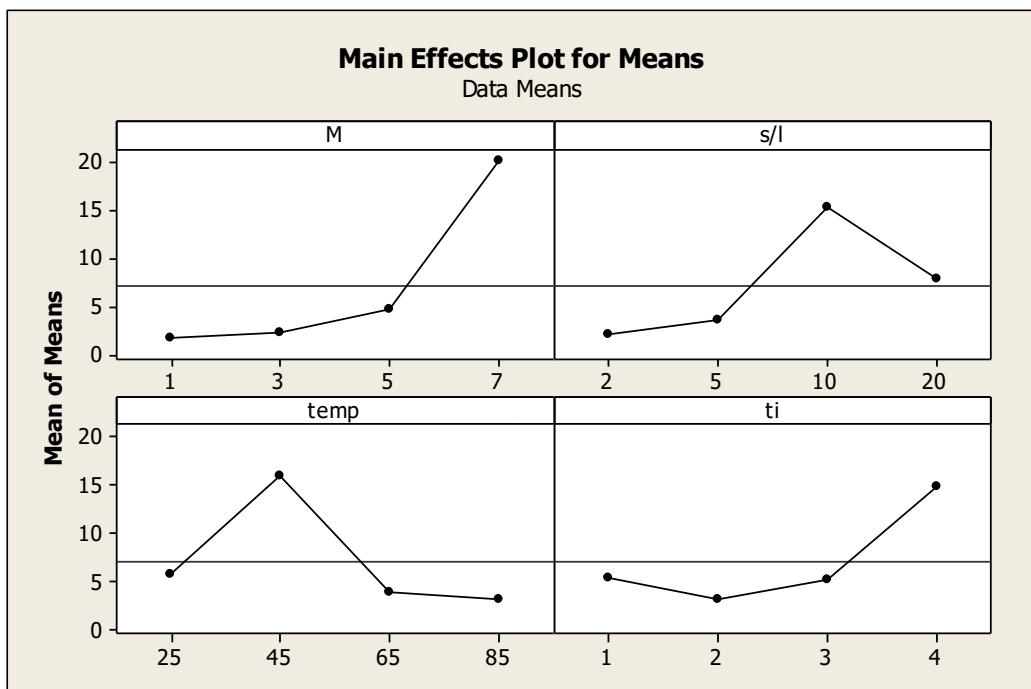
Διάγραμμα 13.6: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών στην ανάκτηση Fe (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L= Αναλογία στερεού/υγρού, temp= Θερμοκρασία, ti= Χρόνος)

Όσον αφορά τον παράγοντα M (μοριακότητα οξέος), ο μέγιστος λόγος S/N (-1,76) επιτυγχάνεται στο 1M (επίπεδο 1). Για την αναλογία S/L η μέγιστη τιμή της αναλογίας S/N εμφανίζεται στο επίπεδο 4, που αντιστοιχεί σε -13,46 για αναλογία 20%. Οι μέγιστες τιμές λόγου S/N για τη θερμοκρασία (temperature) και τον χρόνο εμφανίζονται στο επίπεδο 1 με τιμή -16,60, που αφορά τους 25°C και -16,47 που αντιστοιχεί σε χρόνο 1h. Επομένως, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων ως βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ για την ελάχιστη ανάκτηση Fe ορίζονται οι εξής: M= 1M, S/L= 20%, Temp= 25°C και time= 1h.

Αντίστοιχα για τη συγκέντρωση του σιδήρου αξιοποιείται ο λόγος S/N, ώστε να προβλεφθούν οι βέλτιστες συνθήκες κατά τις οποίες λαμβάνεται η χαμηλότερη συγκέντρωση σιδήρου (σε mg/L) (Διαγράμματα 13.7, 13.8)



Διάγραμμα 13.7: Επίδραση κάθε μεταβλητής στην συγκέντρωση Fe σύμφωνα με το λόγο S/N (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L=Αναλογία στερεού/υγρού, temp=Θερμοκρασία, ti=Χρόνος)



Διάγραμμα 13.8: Γραφήματα παραγοντικών επιδράσεων στο μέσο όρο τιμών συγκέντρωσης Fe (M =Συγκέντρωση οξέος, S/L= Αναλογία στερεού/υγρού, temp= Θερμοκρασία, ti= Χρόνος)

Όσον αφορά τον παράγοντα M (μοριακότητα οξέος), ο μέγιστος λόγος S/N (-1,29) επιτυγχάνεται στο 1M (επίπεδο 1). Για την αναλογία S/L η μέγιστη τιμή της αναλογίας S/N εμφανίζεται στο επίπεδο 1, που αντιστοιχεί σε -3,98 για αναλογία 2%. Η μέγιστη τιμή λόγου S/N για τη θερμοκρασία (temperature) εμφανίζεται στο επίπεδο 1 με τιμή -8,06, που αφορά τους 25°C και για τον χρόνο στο επίπεδο 3 με τιμή -7,73 που αντιστοιχεί σε χρόνο 3h. Επομένως, βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων ως βέλτιστες συνθήκες έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με φωσφορικό οξύ για την ελάχιστη συγκέντρωση Fe ορίζονται οι εξής: M= 1M, S/L= 2%, Temp= 25°C και time= 4h.

Σύμφωνα με την ανάλυση των δεδομένων κατά την μεθοδολογία Taguchi, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και πρόβλεψη των τιμών της ανάκτησης και της συγκέντρωσης στις βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες προτείνονται από το στατιστικό πρόγραμμα. Σύμφωνα λοιπόν με τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων για το Sc, για την έκπλυση του βωξιτικού αποβλήτου υπό τις βέλτιστες συνθήκες (M= 7M, S/L= 2%, Temp= 45°C και time= 1h) εκτιμάται ποσοστό ανάκτησης Sc 94,54%, ενώ για τις βέλτιστες συνθήκες συγκέντρωσης (M= 7M, S/L= 20%, Temp= 45°C και time= 1h) 9,417 mg/L. Αντίστοιχα για το σίδηρο υπό τις βέλτιστες

συνθήκες (M= 1M, S/L= 20%, Temp= 25°C και time= 1h) εκτιμάται ποσοστό ανάκτησης Fe 0,65%, ενώ για τις βέλτιστες συνθήκες συγκέντρωσης (M= 1M, S/L= 2%, Temp= 25°C και time= 4h) 0,141 mg/L

Για την επιβεβαίωση των προβλέψεων καθώς και για να αποτιμηθεί συνολικά η αξιοπιστία της στατιστικής προσέγγισης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα επιβεβαίωσης των προβλέψεων στις βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες προτείνονται από την στατιστική ανάλυση. Τα πειραματικά δεδομένα, τα οποία προέκυψαν δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 13.5

Όπως παρατηρείται από τα δεδομένα του πίνακα τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά εφόσον η ποσοστιαία τυπική απόκλιση των τιμών από τα πειράματα επιβεβαίωσης και τις προβλέψεις Taguchi κυμαίνεται μεταξύ 0,83%-6,56%.

Πίνακας 13.5: Σύγκριση τιμών που προβλέφθηκαν από Taguchi με αυτές των πειραμάτων

Στοιχείο	Προβλέψεις Taguchi	Πειραματικά δεδομένα	Ποσοστιαία απόκλιση
Sc (M= 7M, S/L= 2%, Temp= 45°C, time= 1h)	94,54 %	93,76%	0,83 %
Sc(M= 7M, S/L= 20%, Temp= 45°C, time= 1h)	9,417 mg/L	9,621 mg/L	2,12%
Fe (M= 1M, S/L= 20%, Temp= 25°C, time= 1h)	0,65%	0,61%	6,56 %
Fe(M= 1M, S/L= 2%, Temp= 25°C, time= 4h)	70,5 mg/L	72 mg/L	2,08%

Κεφάλαιο 14: Εκτίμηση κόστους σταδίου έκπλυσης με φωσφορικό οξύ

Προγενέστερες οικονομοτεχνικές μελέτες για άλλα ανόργανα οξέα, όπως το νιτρικό και το θειικό, που πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα της καθ. Όξενκιουν- Πετροπούλου, απέδειξαν ότι το κόστος των αντιδραστηρίων έχει τη μεγαλύτερη βαρύτητα στο κόστος λειτουργίας των επιμέρους διεργασιών (έκπλυσης, ιονεναλλαγής, εκχύλισης) επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος, έναντι όλων των άλλων κατηγοριών κόστους ήτοι ετήσιο κόστος επένδυσης (εκτίμηση για 25 χρόνια), κόστος συντήρησης, λειτουργικό κόστος κ.λ.π. ^(53,151,152). Το κόστος των αντιδραστηρίων είναι συνάρτηση της τρέχουσας τιμής τους, η οποία εξαρτάται από την καθαρότητα και τη συσκευασία πώλησης καθώς και των ποσοτήτων, που απαιτούνται ανά κύκλο λειτουργίας ή ποσότητα παραγόμενου προϊόντος. Στην περίπτωση του σταδίου της έκπλυσης (leaching), το κόστος καθορίζεται από την τιμή και την απαιτούμενη ποσότητα του οξέος, που χρησιμοποιείται ως μέσο έκπλυσης.

Από την έρευνα αγοράς (χαμηλότερη τιμή), που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διαπιστώθηκε ότι η τιμή του φωσφορικού οξέος βιομηχανικής καθαρότητας ανέρχεται στα ~750\$ / Metric ton, δηλαδή περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτερη της τιμής του θειικού και δύο φορές αυτής του νιτρικού οξέος. Όσο αφορά την κατανάλωση του οξέος, υπό τις βέλτιστες συνθήκες ήτοι 5M H₃PO₄, S/L 10%, 1h, 25°C, οι όγκοι πυκνού οξέος που χρειάζονται είναι 5 έως 6 φορές μεγαλύτεροι του νιτρικού και του θειικού οξέος αντίστοιχα εξαιτίας της σημαντικά υψηλότερης μοριακότητας, που απαιτείται στην περίπτωση του φωσφορικού για συγκρίσιμη με τα άλλα οξέα ανάκτηση Sc περίπου 50%.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και τις εκτιμήσεις για το κόστος του νιτρικού και του θειικού οξέος⁽¹⁵³⁾, το συνολικό κόστος των αντιδραστηρίων στο στάδιο της έκπλυσης αγγίζει τα 3,500\$ / kg Sc₂O₃ για δυναμικότητα παραγωγής 50 kg Sc₂O₃ ανά ημέρα.

Ωστόσο παρά το σημαντικά υψηλότερο κόστος και το ότι η εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου έναντι του σιδήρου δεν κατέστη δυνατόν να ξεπεράσει το 50%, βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, η χρήση του φωσφορικού οξέος ως μέσο έκπλυσης της ερυθράς ιλύος θα μπορούσε να προταθεί για την κατεργασία του βωξιτικού αποβλήτου.

Δεδομένου ότι μέχρι στιγμής δεν υπάρχει επίσημη νομοθεσία για την επικινδυνότητα και την απαγόρευση της χρήσης του, εάν και στη βιβλιογραφία αναφέρεται η συμβολή του φωσφόρου στο φαινόμενο του ευτροφισμού ⁽¹⁵⁵⁾, το φωσφορικό οξύ μπορεί:

- i) είτε να χρησιμοποιηθεί σε χαμηλές μοριακότητες σε συνδυασμό με άλλα ανόργανα οξέα, ώστε να επιτυγχάνεται αρχικά σε ένα στάδιο προκατεργασίας η ποσοτική απομάκρυνση του πυριτίου πριν την κατεργασία της ερυθράς ιλύος με θειικό οξύ για την εκλεκτική ανάκτηση του Sc.
- ii) είτε να εφαρμοσθεί η αναπτυχθείσα μέθοδος, για την εκμετάλλευση του φωσφορικού οξέος, που παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων στην επεξεργασία του βωξιτικού αποβλήτου, συντελώντας έτσι στη μείωση των βιομηχανικών καταλοίπων.

Κεφάλαιο 15: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η χρήση του φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) στην απευθείας όξινη προσβολή της ερυθράς ιλύος για την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου. Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκαν διάφοροι παράγοντες (μοριακότητα οξέος, αναλογία στερεού/υγρού, θερμοκρασία), είτε μεμονωμένα είτε σε συνέργεια, οι οποίοι επηρεάζουν την εκχύλιση του σκανδίου και επιδρούν στην απόδοση της διεργασίας.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν εξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Η συγκέντρωση του οξέος αποδείχθηκε σημαντική για την % ανάκτηση του Sc. Αύξηση της μοριακότητας έως τα 5M οδηγεί σε αύξηση της ανάκτησης για όλες τις αναλογίες στερεού/υγρού. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (7M) επηρεάζουν αρνητικά την ανάκτηση, η οποία μειώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η αναλογία στερεού/υγρού (πυκνότητα πολφού).
- ✓ Κρίσιμος παράγοντας για τη συγκέντρωση του σκανδίου στο διάλυμα έκπλυσης είναι η αναλογία στερεού/υγρού (% S/L). Αύξηση της πυκνότητας του πολφού συνεπάγεται και αύξηση της συγκέντρωσης για κάθε τιμή μοριακότητας του οξέος.
- ✓ Η θερμοκρασία επηρεάζει θετικά την ανάκτηση του σκανδίου αλλά ηπιότερα σε σύγκριση με την ανάκτηση του σιδήρου. Η διαλυτοποίηση του τελευταίου ενισχύεται ιδιαίτερα σημαντικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε βάρος της εκλεκτικότητας της διεργασίας.
- ✓ Τα κύρια στοιχεία Fe, Al, Ti παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με το σκάνδιο συναρτήσει της μεταβολής της μοριακότητας (M) και της αναλογίας στερεού / υγρού (% S/L). Η ποσοστιαία ανάκτησή τους, όπως και στην περίπτωση του σκανδίου, παρουσιάζει μέγιστο στα 5M. Διαφορετική τάση παρατηρήθηκε για το πυρίτιο, η διαλυτοποίηση του οποίου βρέθηκε ότι ευνοείται σημαντικά (80%) σε ηπιότερες συνθήκες (χαμηλές μοριακότητες, 1M) και η οποία μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του οξέος αυξάνεται.
- ✓ Από τη μελέτη της συνεργιστικής δράσης των μελετηθέντων παραγόντων, η οποία βασίστηκε στον πειραματικό σχεδιασμό με τη μεθοδολογία Taguchi και τη στατιστική

αξιολόγηση με ANOVA, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχουν βέλτιστες συνθήκες, οι οποίες να ικανοποιούν ταυτόχρονα τις απαιτήσεις για τη μέγιστη ανάκτηση και συγκέντρωση του Sc και την ελάχιστη συνανάκτηση του Fe, δεδομένου ότι για να επιτευχθεί μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης Sc στο διάλυμα έκπλυσης απαιτείται η πλήρης διαλυτοποίηση του σιδήρου.

- ✓ Η στατιστική αξιολόγηση για το σκάνδιο οδήγησε στο αποτέλεσμα ότι η μεγιστοποίηση των τιμών επιτυγχάνεται σε εντονότερες συνθήκες παρουσία όμως σημαντικών ποσοτήτων σιδήρου, ήτοι:
 - για την % ανάκτηση: $C_{οξ.}=7M$, $S/L=2\%$, $T=45^{\circ}C$, $t=1h$, πρόβλεψη ανάκτησης 94,54 %
 - για τη συγκέντρωση: $C_{οξ.}=7M$, $S/L=20\%$, $T=45^{\circ}C$, $t=1h$, πρόβλεψη συγκέντρωσης 9,417 mg/L
- ✓ Αντίθετα στην περίπτωση του σιδήρου η ελαχιστοποίηση των τιμών επιτυγχάνεται σε ηπιότερες συνθήκες ήτοι:
 - για την % ανάκτηση: $C_{οξ.}=1M$, $S/L=20\%$, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$ πρόβλεψη ανάκτησης 0,65%
 - για τη συγκέντρωση: $C_{οξ.}=1M$, $S/L=2\%$, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$ πρόβλεψη συγκέντρωσης 70,5 mg/L
- ✓ Οι προβλέψεις της μεθόδου Taguchi επιβεβαιώθηκαν με την διεκπεραίωση πειραμάτων όπου προέκυψαν για την
 - Ανάκτηση Sc : ($C_{οξ.}=7M$, $S/L=20\%$, $T=45^{\circ}C$, $t=1h$) 93,76%
 - για τη συγκέντρωση Sc : ($C_{οξ.}=7M$, $S/L=20\%$, $T=45^{\circ}C$, $t=1h$) 9,621 mg/L
 - Ανάκτηση Fe : ($C_{οξ.}=1M$, $S/L=20\%$, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$) 0,61%
 - για τη συγκέντρωση Fe : ($C_{οξ.}=1M$, $S/L=2\%$, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$) 72 mg/L
- ✓ Συνεκτιμώντας τα παραπάνω και με κριτήρια α) την ποσοτική ανάκτηση του σκανδίου και την ικανοποιητική συγκέντρωσή του παρουσία των ελάχιστων δυνατών προσμίξεων σιδήρου στο διάλυμα έκπλυσης και β) το χαμηλότερο κόστος λειτουργίας (μικρή κατανάλωση αντιδραστηρίων και ενέργειας), ως βέλτιστες συνθήκες προτείνονται οι ακόλουθες: $C_{οξ.}=5M$, $S/L=10\%$, $T=25^{\circ}C$, $t=1h$. όπου % ανάκτηση Sc= 40%, % ανάκτηση Fe= 4,1

- ✓ Το λειτουργικό κόστος της έκπλυσης με φωσφορικό οξύ για τις προτεινόμενες συνθήκες εκτιμήθηκε πολύ υψηλότερο σε σύγκριση με άλλα ανόργανα οξέα, λόγω της υψηλής τιμής του οξέος και των πυκνότερων διαλυμάτων, που απαιτούνται για την ποσοτική ανάκτηση του σκανδίου.
- ✓ Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, η έκπλυση με φωσφορικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ως στάδιο προκατεργασίας του αποβλήτου για την ποσοτική απομάκρυνση κυρίων στοιχείων και κυρίως του πυριτίου, με χαμηλής μοριακότητας διαλύματα (1M) διευκολύνοντας έτσι την ανάκτηση του σκανδίου σε επόμενο στάδιο με άλλα οξέα, όπως το θεικό. Οι μεγάλες ποσότητες πυριτίου στα διαλύματα έκπλυσης έχει διαπιστωθεί ότι προκαλούν προβλήματα στη διαχείριση του εκπλύματος λόγω δημιουργίας γέλης και δυσχεραίνουν τα επόμενα στάδια καθαρισμού και απομόνωσης ιχνοστοιχείων, όπως το σκάνδιο.

Κεφάλαιο 16: Βιβλιογραφία

1. J. Regnier , H. Hose (2016) ‘ Essential Readings in Light Metals’,Alumina and Bauxite ,edited by Don Donaldson, Benny E. Raahauge , Springer International Publishing, Vol.1, p.1-37
2. M. Sidibe, Mustafa Gurhan Yalcin (2019), ‘Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa’ , Journal of African Earth Sciences, Vol.149, p.348-366
3. Andrew Ruys (2019), ‘Alumina ceramics: Biomedical and Clinical Applications’, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Ch.2-3, p.39-70
4. James Metson, Halvor Kvande,(2011) ‘Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications’, edited by Roger Lumley ,Woodhead Publishing Series in Biomaterials,Ch.2-3, p.23-67
5. George Wypych (2018),’ Functional Fillers Chemical Composition, Morphology, Performance, Applications’ , First edition, ChemTec Publishing, p.30-62
6. www.orykta.gr
7. L. Robb, (2005) ‘ Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Science’ First edition, Ch.3 p.219-235
8. A.J Herbillion, D. Nahon (1988) ‘ Lateralites and laterization Processes In Stucki ‘ J.W.et all (eds.) Iron in soils and clay minerals, D. Reidel Publishing company, p.779-796
9. Ph Freyssinet, C.R.M Butt., R.C. Moris and P. Piantone (2005), ‘Ore forming processes related to lateritic weathering, Economic Geology’ , 100th Anniversary Volume, p.681-722
10. Hale, Martin (1999). ‘Ore Deposits. In: Encyclopedia of Geochemistry (Encyclopedia of Earth Sciences Series)’, edited by Ed. Marshall, Clare P. & Fairbridge, Rhodes W, Publisher Springer. p.447-453.
11. G. Bardossy (1982) ‘ Karst Bauxites bauxite deposits on carbonate rocks, Developments in Economic Geology 14 ‘ , edited by Bardossy G. , Publisher Elsevier, p.31-34, 108-120
12. F. W. N. Dongmo et al. (2019) ‘Contribution to the Study of Bauxites’ Formation in the Fongo-Tongo (Western Cameroon) Sites’ , Petrogenesis and Exploration of the Earth’s Interior, edited by D. M. Doronzo et al., Publisher Elsevier, .p.241-244
13. I. Valetton (1972)’ Bauxites. Developments in soil sciences’, Publisher Elsevier, Vol 1, p.226-230

14. Authier-Martin, G. Forté, S. Ostap, and J. See (2011), 'The Mineralogy of Bauxite for Producing Smelter-Grade Alumina', *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, Publisher Springer Vol.53, Issue 12, p.36-40
15. G Bárdossy, G.J.J. Aleva (1990), 'Lateritic Bauxites (Developments in Economic Geology)', edited by Bardossy G., Publisher Elsevier, p.98-124
16. U.S. Geological Survey, (2019), Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey, 200 p.30-32, <https://doi.org/10.3133/70202434>
17. Καλαθά Σοφία (2017) 'Μεταλλογενετικές διεργασίες που συνδέονται με τον σχηματισμό βωξιτικών λατεριτών και Ni-λατεριτών: εμπλουτισμός σπανίων γαιών', Διδακτορική διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΕΚΠΑ)
18. C. Anagnostou, (2010). 'BAUXITE RESOURCE EXPLOITATION IN GREECE VS SUSTAINABILITY', *Bulletin of the Geological Society of Greece*, Vol.43, Issue 5, p.2426-2436.
19. K-M Ochsenkühn, M. Ochsenkühn-Petropulu, (1994), 'Geochemical investigation of bauxites of the Parnassos-Ghiona area in Central Greece', *Erzmetall*; Vol. 47, p.535-44
20. M. Ochsenkühn-Petropulu, K-M. Ochsenkühn, (1995) 'Rare Earth minerals found in Greek Bauxites by SEM and EPMA.', *Europ. Microsc. and Anal.*, Vol. 37, p.33-34
21. M. Laskou, & M., Economou-Eliopoulos, (2007), 'The role of the microorganisms on the mineralogical and geochemical characteristics of the Parnassos – Ghiona bauxite deposits, Greece.', *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 93 ,p.67 -77
22. <https://jbi.org.jm/services/pilot-plant/bayer-process/>
23. R.Den Hond.,I. Hiralal and A.Rijkeboer (2007) 'Alumina Yield in the Bayer Process Past, Present and Prospects. Light Metals.' M. Sørlied Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA. p. 37–42.
24. Z. Liu, W Li., W.Chen and B.Liu (2009) 'The Application of Nepheline in Alumina Industry. Light Metals 2009', G Bearne Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, p. 125–130.
25. R.F.Nunn (1998) 'Advances in Red Mud Dewatering and Disposal Technologies.' Light Metals. BJ Welch Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA. p. 107–113.

26. S.Pilurzu, L. Cucca., G.Tore and F.Ullu (1999) 'Proceedings of REWAS '99 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology', Gaballah I., Hager J., and Solozabal R. Minerals Eds. Metals & Materials Society, Warrendale, PA. p. 471–480
27. K.Grjotheim and B.J.Welch (1988)' Aluminium Smelting Technology.' 2nd edn. Aluminium Verlag, Düsseldorf
28. B.Garner , B.Cristol and A. Soirat (1999) Precipitation Particle size Control. Light Metals. CE Eckert Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA. pp. 71–76.
29. C.Misra and E.T. White (1971) 'Crystallisation of Bayer Aluminium Hydroxide.' , Journal of Crystal Growth, Vol 8 ,p.172–178.
30. N. Bouchard, R. Breault , F. Picard, Y. Chouinard and H. Menard (2005) 'Dynamic Adsorption Isotherm for Some Hydrate Active Organics and Selected Degradation Products with Implication for Gibbsite Precipitation Yields.' , Light Metals. H Kvande Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA. pp. 197–202.
31. B.C. Lippens, and J.H. de Boer (1964)' Study of Phase Transformations During Calcination of Aluminium Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction. ',Acta Crystallographica, Vol 17 Issue 10, pp. 1312–1321.
32. J. Rouquerol , F. Rouquerol ,and M.Ganteaume, (1975) , 'Thermal Decomposition of Gibbsite under Low Pressures. I: Formation of the Boehmitic Phase.' Journal of Catalysis, Vol 36, Issue 4, p. 99–110.
33. R.S. Zhou and R.L. Snyder, (1991) 'Structures and Transformation Mechanisms of the h, g and q Transition Aluminas.' Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Vol.47, Issue 5, p. 617–630.
34. M.H. Lee,C-F Cheng, V Heine and J. Klinowski (1997) 'Distribution of Tetrahedral and Octahedral Al Sites in Gamma Alumina.' Chemical Physics Letters, Vol.6, pp. 673–676.
35. B.Whittington. and D. Ilievski (2004)' Determination of the Gibbsite Dehydration Reaction Pathway at Conditions Relevant to Bayer Refineries.' Chemical Engineering Journal, Vol 98, p.89–97.
36. I.Galasiu, R. Galasiu and J.Thonstad (2007), 'Inert Anodes for Aluminium Electrolysis' 1st edn. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, Marketing & Kommunikation GmbH, 207 pages.
37. J. Marks, R. Roberts, R.V. Bakshi and E. Dolin (2000), 'Perfluorocarbon (PFC) generation during primary aluminium production', in Light Metals, 365–71.

38. J. Thonstad, P.Fellner, G.M Haarberg, J.Hives, H. Kvande, and Å. Sterten, (2001), 'Aluminium Electrolysis – Fundamentals of the Hall-Héroult Process', 3rd edn. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, Marketing and Kommunikation GmbH, 359 pages.
39. B.Welch (2009), 'Inert anodes – The status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation', in *Light Metals*, p.971–8.
40. Sutar Harekrushna, et al. (2014), 'Progress of Red Mud Utilization: An Overview', *American Chemical Science Journal* Vol.4, Issue 3 , p.255-279
41. K.Evans, ,(2016). 'The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue'. *J. Sustain. Metall.* ,Vol.2 , p.316–331
42. Suchita Rai, K.L. Wasewar, J. Mukhopadhyay, Chang Kyoo Yoo, Hasan Uslu (2012), 'Neutralization and utilization of red mud for its better waste management', *Arch. Environ. Sci.* Vol.6,p. 13-33
43. Sucharita Patel, B.K. Pal (2015), 'Current Status of an Industrial Waste: Red Mud an Overview' *IJLTEMAS* , Vol. 4, Issue 8, p. 2278 – 2540
44. M.A. Khairul, Jafar Zanganeh, Behdad Moghtaderi (2019), 'The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud', *Resources, Conservation & Recycling Springer International Publishing* ,Vol.141,p. 483–498
45. J. Pascual, F. Corpas, J. López-Beceiro, M.Benítez-Guerrero, R. Artiaga, , (2009). ' Thermal characterization of a Spanish red mud'. *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol.96 Issue 2, p.407–412.
46. J. Mauskar, , (2006). ' Assesment of Utilization of Industrial Solid Waste in Cement Manufacturing'. Central Pollution Control board, Delhi.
47. D.I. Smirnov, T.V. Molchanova, , (1997)'. ' The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production'. *Hydrometallurgy* Vol.45, Issue 3, p.249–259.
48. W.Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, (2013). 'Recovery of scandium from synthetic red mudleach solutions by solvent extraction with D2EHPA' . *Sep. Purif. Technol.* Vol.108 (Supplement C), p.96–102
49. M.Ochsenkühn-Petropulu, , T. Lyberopulu, K.M. Ochsenkühn, , G. Parissakis, , (1996). 'Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching'. *Anal. Chim. Acta* Vol.319 , Issue 1, p.249–254.

50. Y.Liu, R. Naidu, , (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): recovery of metals. *Waste Manag.* Vol.34, Is.12, p. 2662–2673.
51. Τσακανίκα Λαμπρινή Αρετή, (2013) «Διαχωρισμός και παραλαβή λανθανιδών από την ερυθρά ιλύ με εκλεκτική εκχύλιση και χρωματογραφικές τεχνικές», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
52. Θεοπίστη Λυμπεροπούλου, (1996) “Προσδιορισμός και ανάκτηση ασπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ” , Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
53. M.Ochsenkuehn-Petropoulou, L.-A.Tsakanika, Theopisti Lymperopoulou, Klaus-Michael Ochsenkuehn, Konstantinos Hatzilyberis, Paraskevas Georgiou, Chrysanthos Stergiopoulos, Olga Serifi ,Fotis Tsopelas, (2018), ‘Efficiency of Sulfuric Acid on Selective Scandium Leachability from Bauxite Residue’ *Metals* , Vol.8, p.915
54. W.Liu, , J. Yang, , B. Xiao, (2009). ‘Review on treatment and utilization of bauxite residues in China’. *Int. J. Miner. Process.* Vol. 93 ,p. 220–231.
55. A.Shamshad et al ,(2018) ‘Dispersion and Sedimentation Characteristics of Red Mud’, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, Vol.22, Issue 4
56. <http://redmud.org/red-mud/disposal/>
57. <https://www.alhellas.com/>
58. A.J. Borges et al.,(2011), ‘Cleaner red mud residue production at an alumina plant by applying experimental design techniques in the filtration stage’, *Journal of cleaner production*, Vol.19, Issue 15, p.1736-1769
59. K.Hatzilyberis, Th.Lymperopoulou, L.A.Tsakanika, K.-M. Ochsenkühn, P.Georgiou, N.Defteraios, F. Tsopelas, ,M. Ochsenkühn-Petropoulou,(2018) ‘Process Design Aspects for Scandium-Selective Leaching of Bauxite Residue with Mineral Acids.’ *Minerals* Vol.8, p.79
60. C.R.Borra, Y. Pontikes , K. Binnemans; T. Van Gerven (2015) ‘Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud).’ *Minerals Engineering* 2015, Vol.76,p. 20-27
61. O.V. Petrakova et al, (2015) ‘Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery.’ In: Hyland M (ed) *Light Metals*, Wiley, New York, p.91–96
62. Q.Xiang, X. Liang, , M.E. Schlesinger, J.L.,(Watson, (2001). ‘Low-temperature reduction of ferric iron in red mud. *Light Metals: Proceedings of Sessions*’, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), p. 157–162

63. Y.-h. Guo, J.-j. Gao, H.-j. Xu, K. Zhao, X.-f. Shi, (2013) ‘Nuggets production by direct reduction of high Iron red mud.’ *J. Iron Steel Res. Int.* ,Vol.20 Issue 5, p.24–27
64. M. Samouhos, , M. Taxiarchou, , P.E. Tsakiridis, , K. Potiriadis, , (2013). ‘Greek “red mud” residue: a study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process’. *J. Hazard. Mater.* Vol. 254-255 p.193–205
65. S Mohanta, A. Daram, S.Chakraborty, B. Meikap, (2011). ‘Applicability of the air dense medium fluidized bed separator for cleaning of high-ash Indian thermal coals: an experimental study.’ *South Afr. J. Chem. Eng.*, Vol.161, p.50–62
66. Y. Qu, , H. Li, W. Tian, , X. Wang, , X. Jia, B. Shi, , G. Song, , Y. Tang, , (2015) ‘Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi.’ *Miner. Eng.* Vol.81, p. 1–4.
67. Y. Qu, , B. Lian, , (2013). ‘Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10.’ *Bioresour. Technol.* Vol.136, p. 16–23
68. T. Eisele, , K. Gabby, , (2012). Review of reductive leaching of iron by anaerobic bacteria. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* , Vol.35 , Issue 2, p. 75–105
69. P.J. Joyce, T. Hertel, A.Goronovski , A.H. Tkaczyk, , Y. Pontikes, A. Björklund. (2018.) ‘Identifying hotspots of environmental impact in the development of novel inorganic polymer paving blocks from bauxite residue.’ *Resour. Conserv. Recycl.* Vol.138, p.87–98.
70. X. Feng, X. Liu, H. Sun, X. Bai, X. Niu,., (2007). ‘Study on the High Use Ratio of Red Mud in Cementitious Material’. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources* Vol.4, p.35–37.
71. .M. Nikbin , Aliaghazadeh, M., Sh, C., Fathollahpour, A., (2018). ‘ Environmental impacts and mechanical properties of lightweight concrete containing bauxite residue (red mud).’ , *J. Clean. Prod.* Vol.172, p. 2683–2694
72. P. Tsakiridis., S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, (2004).’ Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker.’ *J. Hazard. Mater.* Vol.116, p.103–110
73. Z. Yang, D. Zhang, , J. Hou, , B. He., B. Xiao., (2008). ‘Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries’. *Ceram. Int.* Vol.34 , p.125–130
74. I. Giannopoulou, D. Dimas, I. Maragos, D. Panias, (2009). ‘Utilization of metallurgical solid by-products for the development of inorganic polymeric construction materials.’ *Global NEST Journal* Vol.11, p.127–136
75. Y. Zhu, Z Luan, Y. Wang, X. Shan, , (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on granular red mud (GRM). *Sep. Purif. Technol.* Vol.57, p.161–169

76. H.Chen, G.Wang, Y. Xu, Z.Chen, F.Yin,(2016). ‘Green process for supercritical water oxidation of sewage sludge with red mud as CO₂ absorbent.’ J. Environ. Chem. Eng. Vol.4,p. 3065–3074
77. D.Adriano, W.Wenzel, J. Vangronsveld, N. Bolan, (2004). ‘ Role of assisted natural remediation in environmental cleanup.’ Geoderma Vol. 122 , p. 121–142.
78. Y.Chen, J. Li, , F.Huang, J. Zhou, D. Zhou, W. Liu, (2007). ‘The performance research on absorbing SO₂ waste gas with Bayer red mud’. Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition) Vol.36,p. 30–32.
79. S. Sushil, V.S. Batra, (2008).’ Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review.’ Appl. Catal. B, Vol. 81, p.64–77
80. European Commission: Critical Raw Materials. Third List of Critical Raw Materials for the EU of 2017. Available online: https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en
81. L. Torró, J.A. Proenza, T. Aiglsperger, T. Bover-Arnal, C. Villanova-de-Benavent, D. Rodríguez-García, A. Ramírez, J. Rodríguez, L.A. Mosquea, R.Salas (2017), ‘Geological, geochemical and mineralogical characteristics of REE-bearing Las Mercedes bauxite deposit, Dominican Republic’, Vol.89, p.114-131
82. Dezhi Qi (2018), ‘Hydrometallurgy of Rare Earths’, 1st Edition, Published by Elsevier, Ch.1 , p.1-14
83. Stephen K. Ritter (2017), ‘ A whole new world for rare earths:How the technologically important metals rose from obscurity to ubiquity’ , Am. Journal of Chem. Eng., Vol 95, Issue 34, p. 30-34
84. Hobart M. King (2017) ‘REE - Rare Earth Elements and their Uses The demand for rare earth elements has grown rapidly, but their occurrence in minable deposits is limited.’ Geology.com , <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>
85. J. Gambogi, (2017) ‘Rare Earths.’ U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, pp. 134–135.
86. D.M. Hoatson et al (2011), ‘The major rare earth element deposits of Australia: geological setting, exploration,resources.’ Geoscience Australia,p.204
87. Fathi Habashi (2008), ‘Scandium’ , J. Metall, Vol.62, p.814-816
88. <https://www.britannica.com/science/scandium>
89. <http://scale-project.eu/scandium/>

90. <https://www.samaterials.com/rare-earth-element/723-scandium-oxide-evaporation-materials.html>
91. <https://marketresearch.biz/report/scandium-metal-market/>
92. <https://mineralprices.com/>
93. Chenna Rao Borra, Bart Blanpain, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven (2016) , ‘Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review’ J. Sustain. Metall. ,Vol.2,p.365-386
94. Deqian Li (2019), ‘Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review’, Journal of Rare Earths ,Vol. 37, Issue 5, , p.468-486
95. <https://www.nanotrunk.com/scandium-aluminum-alloy-al-sc-alloy-p00327p1.html>
96. Na Zhang, Hong-Xu Li* , Xiao-Ming Liu, (2016) ‘Recovery of scandium from bauxite residue-red mud: a review’, Rare Metals, Vol. 35 , Is.12, p.887–900
97. J. Zhang ,Z Deng ,T. Xu , (2005) ‘ Experimental investigation on leaching metals from red mud.’ Light Metals, Vol.2, p.13.
98. K. Wang ,Y. Yu ,H.Wang ,J. Chen (2010) ‘ Experimental investigation on leaching scandium from red mud by hydrochloric acid.’ China Rare Earths.,Vol.31,Is.1, p.95
99. L.Xu ,G. Shi ,Y. Li , Q. Zhong ,Y. Luo ,P.Yu (2015) ‘Study of scandium pre-enrichment from red mud leached by hydrochloric acid.’ Nonferrous Metals; Vol1, p. 54
100. X.Tang , X.Chen , A. Xue (2010) ‘ Research on leaching kinetics of scandium from red mud.’ Hydrometall China. Vol.29, Is.3, p.155
101. M. Ochsenkuhn-Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinou, Constantinos E. Salmas (2002), “Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud”, Ind. Eng. Chem., Vol 41, p. 5794-5801
102. M Ochsenkuhn-Petropulu ,T Lyberopulu ,G Parissakis (1995) ‘ Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method.’ Analitica Chimica Acta.;Vol. 315,Is.1–2, p.231.
103. Maria Th. Ochsenkuhn-Petropoulou, Leonidas N. Mendrinou, Lambrini V. Tsakanika (2001) “Separation of scandium from red mud by a selective ion-exchange process”, Proceed. IMA 2001, Ioannina, Greece, 5-8 September 2001, p. 85
104. Lambrini-Areti Tsakanika and Maria Ochsenkuhn-Petropoulou (2005) “Study of the separation of scandium and other rare earth elements using cation exchange resins from

- enriched solutions of red mud”, Proceed. IMA 2005, Iraklion, Crete, Greece, 2-6 October, p. 363
105. ΕΠΕΤ II – Έργα 98BIA-29, (2001) “Εφαρμογή και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα πρωτότυπης μεθόδου επεξεργασίας και αξιοποιήσεως της μεθόδου της ερυθράς ιλύος, αποβλήτου μεταλλουργικής δραστηριότητας της ελληνικής βιομηχανίας”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών/ Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Αλουμίνιο της Ελλάδος ΑΕΒΕ
 106. L. Tsakanika, M. Ochsenkühn-Petropoulou, L. Mendrinou (2004) ‘Investigation of the separation of Rare Earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC.’, Anal. Bioanal. Chem., Vol 379, p.796–802.
 107. Lambrini-Areti V. Tsakanika, Klaus F. Ochsenkühn and Maria Th. Ochsenkühn-Petropoulou,(2006)“Quantitative separation of Sc/Lu and Y/Dy from rare earth elements mixtures using reversed phase HPLC”, Proceed. AACD 2006-5th International Conference Aegean Analytical Chemistry Days, Thessaloniki, Greece, 5-8 October, p. 61
 108. L.-A. Tsakanika, M. Ochsenkühn-Petropoulou (2015) “Separation and recovery of rare earths after red mud leaching by cation - exchange chromatography”, Proceed. Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference - BR2015, Leuven, Belgium, 5-7 October 2015, p.309-315
 109. Lambrini-Areti Tsakanika and Maria Ochsenkühn-Petropoulou (2009) “Separation of scandium and rare earth elements using liquid-liquid extraction” Proceed. IMA 2009, Athens, Greece, 4-8 October 2009, p. 217
 110. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Λ. Μενδρινός, Λ. Τσακανίκα (2003) “Διαχωρισμός σκανδίου από σίδηρο με εκλεκτική εκχύλιση από διεργασία αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος”, Πρακτ. 4^ο Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 2003, σελ. 921-924
 111. Λ.-Α. Τσακανίκα, Εμμ. Φουντουλάκης, Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου (2007) “Μελέτη διαχωρισμού σκανδίου και σπανίων γαιών από μίγματά τους με εκχύλιση υγρού-υγρού με μίγμα τριαλκυλοφωσφινολοξιδίων”, Πρακτ. 6^ο Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Α, 31 Μαΐου -2 Ιουνίου 2007, σελ. 501-504
 112. L Piga ,F Pochetti , L Stoppa (1993) ‘Recovering metals from red mud generated during alumina production.’ Journal of Metallurgy., Vol. 45, Is.11, p.54.
 113. VL Rayzman, IK Filipovich (1999) ‘ Integrating coal combustion and red mud sintering at an alumina refinery.’, Journal of Metallurgy., Vol.51, Is.8,p.16.
 114. C.Bonomi,I. Giannopoulou,D.Panias, (2017) ‘Correlation of scandium and titanium during leaching of bauxite residue (red mud) by an imidazolium ionic liquid.’ Proceedings of 2nd

conference on European Rare Earth Resources (ERES2017), Santorini Island, Greece, 28-31 May 2017. Available online: <https://www.researchgate.net/publication/321162111> 'CORRELATION_OF_SCANDIUM_AND_TITANIUM_DURING_LEACHING_OF_BAUXITE_RESIDUE_RED_MUD_BY_AN_IMIDAZOLIUM_IONIC_LIQUID' (accessed 16 September 2018).

115. P.Davris, E.Balomenos, D. Panias, I. Paspaliaris.(2016) 'Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid'. Hydrometallurgy ,Vol. 164, p.125-135, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.012>
116. Z Zhang ,R Du, Y Li, B.Gao ,F An ,X Huang ,Y Zhang , Y Xu (2014) ' Binding and recognizing properties of ionic imprinted polymer towards Sc(III).' Functional Materials; Vol.451,p.87.
117. J Roosen ,SV Roosendael, CR Borra, TV Gerven,S Mullens, K. Binnemans (2016) ' Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan–silica hybrid materials.' Green Chemistry;, Vol. 18, p.2005
118. Zhang J, Deng Z, Xu T. (2006) Recovery scandium from leaching liquor of red mud. Light Metals. Vol.7,p.16
119. Deqian Li, Chun Wang (1998) 'Solvent extraction of Scandium III by Cyanex 923 / and Cyanex 925.' Hydrometallurgy , Vol.48, p. 301–312
120. Gupta Bina , Poonma Malik & Akash (2003) 'Deep Solvent Extraction and Separation of Tervalent Lanthanides and Yttrium Using Cyanex 923 Solvent extraction and ion exchange .' Vol. 21, No. 2, p. 239–258
121. S. Radhikaa, B. Nagaphani Kumar a, M. Lakshmi Kantama, B. Ramachandra Reddy (2010) 'Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents' Separation and Purification Technology Vol. 75, Is. 3 p.295-302
122. Yang Liu, Ho Seok Jeon, Man Seung Lee (2014) ' Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants' Hydrometallurgy, Vol.150, , pp. 61-67
123. TS Zvarova, I Zvara (1969) 'Separation of rare earth elements by gas chromatography of their chlorides.' J Chromatogr ,Vol 44, p.604
124. FWE Strelow (1980) 'Quantitative separation of lanthanides and scandium from barium, strontium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric solutions ', Anal Chim Acta , Vol 120, p.249

125. Y Sun (2004) ‘Detailed study on simultaneous separation of rare earth elements by capillary electrophoresis’ *J Chromatogr*, Vol.1048, p.245-251
126. Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου, “Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, Φασματομετρικές μέθοδοι”, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2012, Γ’ Έκδοση
127. Δαφτσής Ε., Διδακτορική Διατριβή (2007) ‘Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού ιόντων μετάλλων και μορφών τους συμπλεγμένων με βιομόρια, με τεχνικές ατομικής φασματομετρίας και χρήση χημειομετρικών μεθόδων βελτιστοποίησης’, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
128. http://trams.chem.uoa.gr/docs/02_ICPOES.pdf
129. E.P. Bertin (1984), ‘Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis.’ Plenum Press, New York,
130. <https://slideplayer.gr/slide/11881697/>
131. S.M. Shackley (2011) X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology. Springer Science,.
132. M. Haschke, Laboratory (2014) ‘Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy.’ Springer Series in Surface Sciences, Vol.55, p.1-17,.
133. https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6173/2/01_chapter_6.pdf
134. K. Janssens, (2004) ‘X-ray based methods of analysis.’ In: Janssens, K & Van Grieken (Eds.) *Comprehensive Analytical Chemistry XLII*, Elsevier, . P.129-226
135. R. Van Grieken and A. Markowicz, (2002) ‘Handbook of X-Ray Spectrometry’, Second Edition, Marcel Dekker, New York,
136. <https://slideplayer.gr/slide/11422111/>
137. Guanghui Li, Qing Ye, Bona Deng, Jun Luo, Mingjun Rao, Zhiwei Peng, Tao Jiang (2018) ‘Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues’ *Hydrometallurgy*, Vol.176 ,p. 62–68
138. G.Li, , M.Liu, M. Rao, T Jiang, J.Zhuang, ,Y Zhang., (2014) Stepwise extraction of valuable components from red mud based on reductive roasting with sodium salts. *J. Hazard. Mater.*, Vol 280, p.774–780.
139. Guanghui Li, Qing Ye, Bona Deng, Jun Luo, Mingjun Rao, Zhiwei Peng, Tao Jiang (2018) ‘Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues’ *Hydrometallurgy*, Vol.176 ,p. 62–68

140. L.-A. Tsakanika, Th. Lympelopoulou ,M. Ochsenkuehn-Petropoulou (2017) ‘Investigation of Sc leaching from bauxite residue using phosphoric acid’, 10th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (IMA2017), 17-21 Σεπτεμβρίου 2017, Herakleion , Greece
141. Χ.Γκαγκτζή (2016) ‘Προσδιορισμός και ανάκτηση σπανίων γαιών από βιομηχανικά απόβλητα.’ Μεταπτυχιακή εργασία ,Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
142. Frank J. Owens, Joseph Orosz (2006) ‘Effect of nanosizing on lattice and magnon modes of hematite’, Solid State Communications , Vol.138 ,p.95–98 J.
143. Jacques Lagref, Ing. Ozgencil Hac (2014) ‘Membrane filtration: Managing aluminum in membrane filtration’ , Filtration & Separation, Vol_ 51, Is_ 4, p.26-28
144. B. Deng et al. (2018) ‘ Effects of Reductive Roasting with Sodium Salts on Leaching Behavior of Non-ferrous Elements in Bauxite Ore Residue’, Light Metals 2018, Publisher Springer,p.157-164
145. B.I Mbuya, M.B Kime, A.M.D. Tshimombo (2017) ‘Comparative study of approaches based on the taguchi and anova for optimising the leaching of copper–cobalt flotation tailings.’ Chem. Eng. Commun. Vol. 204, p.512–521.
146. S. Rai, K.L. Wasewar, D.H Lataye, R.S. Mishra, S.P Puttewar, M.J. Chaddha, P. Mahindiran, J. Mukhopadhyay (2012) ‘Neutralization of red mud with pickling waste liquor using taguchi’s design of experimental methodology. ‘ Waste Manag. Res. Vol.30, p.922–930.
147. G.S. Peace, (1993) ‘Taguchi Methods: A Hands-on Approach’ Addison-Wesley: Boston, MA, USA,
148. A. De, (2012) Design for Reliability and Quality; Indian Institute of Technology: Bombay, India, pp. 1–25.
149. S. Rai, K.L. Wasewar, D.H Lataye, J.Mukhopadhyay, C.K. Yoo, (2013). ‘Feasibility of red mud neutralization with seawater using taguchi’s methodology.’ Int. J. Environ. Sci. Technol., Vol.10,p.305–314
150. Theopisti Lympelopoulou , Paraskevas Georgiou , Lamprini-Areti Tsakanika, Konstantinos Hatzilyberis and Maria Ochsenkuehn-Petropoulou (2019) ‘Optimizing Conditions for Scandium Extraction from Bauxite Residue Using Taguchi Methodology,’ Minerals, , Vol 9, p. 236-249
151. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου (2015) “Utilization of red mud as alternative resource of Rare Earths (REEs), Phase I”, Χρηματοδότηση: II- VI Incorporated S.A., USA.

152. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου (2014) “Διερεύνηση της σκοπιμότητας παραγωγής του οξειδίου του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ”, Χρηματοδότηση: ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ, Άσπρα Σπίτια Βοιωτίας, Ελλάδα
153. M. Ochsenkuehn-Petropoulou, Th. Lympelopoulou, L.A. Tsakanika, K.M. Ochsenkuehn, K. Hatzilyberis, P. Georgiou, Chr. Stergiopoulos and F. Tsopelas (2018) “Mineral Acid Leaching of Scandium from Bauxite Residue”, Proceed. of 2nd International Bauxite Residue Valorization and Best Practices Conference-BR2018, Athens, Greece, 7-10 May, p.373-379
154. M. Ochsenkühn-Petropoulou, Th. Lyberopulu, G. ^{Pari}ssakis (1994) 'Direct determination of lanthanides yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production.', Anal. Chim. Acta, Vol.296 Is.3,p . 305-313
155. Μ. Όξενκιουν – Πετροπούλου (1996) ‘Περιβάλλον , έλεγχος και προστασία νερού, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
156. https://www.horiba.com/en_en/raman-imaging-and-spectroscopy/

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικά στοιχεία

Όνοματεπώνυμο : Παναγιωτάτος Γεώργιος

Ημερομηνία γέννησης : 9 Ιουλίου 1993

Διεύθυνση κατοικίας: Δάφνιδος 9, Κυψέλη, Αθήνα

Τηλέφωνο επικοινωνίας : 6980549844 , e-mail: geo.panagiotatos@gmail.com

Εργασιακή Εμπειρία

1/6/2020-31/7/2020 Ερευνητής στο Ευρωπαϊκό πρόγραμμα ‘SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by Products.’

1/3/2020 Ερευνητής στο Ευρωπαϊκό πρόγραμμα ‘SCALE: Production of Scandium compounds and Scandium Aluminum alloys from European metallurgical by Products.’

25/4/18- σήμερα Ιδιωτικός υπάλληλος στο κατάστημα εστίασης ΓΡΗΓΟΡΗΣ, Λ.Αλέξανδρας 197, Αμπελόκηποι

25/01/14-11/09/14 Ιδιωτικός υπάλληλος στο Kaminaki Greek Restaurant , Stockton-on-Tees , UK

Εκπαίδευση

2018- σήμερα Μεταπτυχιακός σπουδαστής στο διατμηματικό μεταπτυχιακό Πρόγραμμα « Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών »

Μεταπτυχιακή εργασία: *Προσδιορισμός και ανάκτηση*

σκανδίου από βιομηχανικά απόβλητα

2011-2016

Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων,
Βαθμός Πτυχίου : 6,83 (Λίαν Καλώς)

Πτυχιακή εργασία : *Σύνθεση πρότυπων φωτοεκκινητών (2-νάφθυλο-1-μεθυλο-βενζοοξαζόλιο ,2-ναφθυλο-1-μεθυλο-βενζοθειαζόλιο) και μελέτη της φωτοεκκινητικής τους ικανότητας κατά τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.*

2010-2011

Απολυτήριο Γενικού Λυκείου,15ο Γ.Ε.Λ. Αθηνών,
Βαθμός Απόλυσης :18,5

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά:

Αρκετά καλή γνώση

Τίτλοι:

First Certificate in English, University of Cambridge
IELTS Academic (Total score: 7) , Cambridge English
Language Assessment

Δημοσιεύσεις/Συνέδρια/Εθελοντισμός/Επιπλέον Γνώσεις

6/10/2020-9/10/2020

Lamprini-Areti Tsakanika, Theopisti Lympelopoulou, George Panagiotatos, Elias Chatzitheodoridis, Maria Ochsenkuehn- Petropoulou
“Comparison study of Sc extraction from bauxite residue using phosphoric and sulphuric acid” 3 rd Conference on European Rare Earth Resources (ERES 2020), 6-9 October2020, Virtual Conference

29 /9/2020– 1/10/2020

George Panagiotatos, Lamprini-Areti Tsakanika, Theopisti Lympelopoulou, Elias Chatzitheodoridis, Maria Ochsenkuehn- Petropoulou “Investigation of phosphoric acid for scandium extraction

from bauxite residue”, 3 rd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference(BR2020), 29 September – 1 October, 2020, Virtual Conference

7/11/19 -29/11/

Παρακολούθηση εκπαιδευτικών σεμιναρίων
"Τεχνικές Μικροσκοπίας: Θεωρία και Εφαρμογές"
Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας ΕΚΕΦΕ
"Δημόκριτος"

12/6/17

Παρακολούθηση Ημερίδας:
Παρασκευές στην ΕΕΧ Θέμα: «Κυκλική Οικονομία,
ένα Στοιχείο για την Εξοικονόμηση Φυσικών Πόρων
και τη Διαχείριση των Αποβλήτων- Μία Ευκαιρία για
Οικονομική Ανάπτυξη»

4/17-5/17

Συμμετοχή ως βαθμολογητής και επιτηρητής στο 31^ο
Πανελλήνιο διαγωνισμό Χημείας

30/10/14-1/11/14

Παρακολούθηση 4ου Συνεδρίου Πράσινης Χημείας και
Βιώσιμης Ανάπτυξης, Ιωάννινα-Συνεδριακό κέντρο
« Κάρολος Παπούλιας »

Καλή γνώση H/Y Microsoft Office (Word, Excel, Power
Point)