



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

Ισοζύγια μάζας και ενέργειας σε
υδρομεταλλουργικές πιλοτικές
δοκιμές εκχύλισης σκανδίου
από κατάλοιπα βωξίτη με
διάλυμα θειικού οξέος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φίλων Σωτήριος Μάριος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος
Καθηγητής

ΑΓΙΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2020



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

Ισοζύγια μάζας και ενέργειας σε
υδρομεταλλουργικές πιλοτικές
δοκιμές εκχύλισης σκανδίου
από κατάλοιπα βωξίτη με
διάλυμα θειικού οξέος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φίλων Σωτήριος Μάριος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος
Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις ΗΗ/ΜΜ/ΕΤΟΣ

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

Ιωάννης Πασπαλιάρης, Καθηγητής,.....(Υπογραφή)

Μαρία Ταξιάρχου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια,(Υπογραφή)

Copyright © Σωτήριος Μάριος Φίλων, 2020
Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Πρόλογος

Τα τελευταία χρόνια, δεδομένης και της αυστηροποίησης της περιβαλλοντικής νομοθεσίας, έχει καταστεί επιτακτική ανάγκη η αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη στη Μεταλλουργία Αλουμινίου. Προς αυτή την κατεύθυνση λοιπόν έχουν κατατεθεί διάφορες καινοτόμες προτάσεις κατόπιν ερευνών που έχουν λάβει χώρα τόσο σε εργαστηριακή όσο και πιλοτική κλίμακα εντός εργοστασίων παραγωγής αλουμίνιας. Απώτερο σκοπό όλων των ερευνητών ανά τον πλανήτη αποτελεί η καθιέρωση μιας διεργασίας φιλικής προς το περιβάλλον εξασφαλίζοντας παράλληλα οικονομική βιωσιμότητα. Αυτή τη στιγμή, η ανάκτηση σπανίων γαιών και ιδιαίτερα σκανδίου βρίσκεται στο επίκεντρο των μελετών, καθώς τα κατάλοιπα βωξίτη παρουσιάζουν ικανή περιεκτικότητα στα παραπάνω μέταλλα. Η παρούσα εργασία λοιπόν ασχολείται με την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ και κατόπιν τη δημιουργία ισοζυγίων μάζας και ενέργειας για το σύνολο της διεργασίας.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην πιλοτική μονάδα ‘‘SCALE’’ του εργοστασίου ‘‘Αλουμίνιο της Ελλάδας’’.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συντέλεσαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υπεύθυνο καθηγητή κ. Πάνια Δημήτριο για την εμπιστοσύνη του στην ανάθεση θέματος. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Μπαλωμένο Ευθύμιο και τον κ. Δάβρη Παναγιώτη για την καθοδήγηση και τη βοήθεια καθόλη τη διάρκεια σύνταξης της διπλωματικής εργασίας και τη μεταλαμπάδευση χρήσιμων μεταλλουργικών γνώσεων.

Τέλος, δεν μπορώ παρά να μην ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη που μου προσέφερε σε όλα τα επίπεδα, ώστε να επικεντρωθώ στην διπλωματική εργασία.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εξετάστηκε η υδρομεταλλουργική κατεργασία καταλοίπων βωξίτη με σκοπό την ανάκτηση του σκανδίου μέσω της εκχύλισης με θειικό οξύ. Βασικό στόχο αποτέλεσε η αυξημένη εκλεκτικότητα της εκχύλισης σκανδίου έναντι των βασικών μετάλλων (Fe, Al, Ti, Si). Σε πρώτη φάση έγινε ο απαραίτητος ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός του υλικού. Οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν είναι η Μέθοδος Φθορισμού με Ακτίνες X (X-Ray Fluorescence - XRF), η Μέθοδος Περίθλασης με Ακτίνες X (X-Ray Diffraction - XRD) και η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES). Κατά τη διάρκεια των δοκιμών μελετήθηκαν παράγοντες, όπως η πυκνότητα πολφού, η

θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξέος, ο ρυθμός τροφοδοσίας, η θολερότητα, η υγρασία, ο χρόνος παραμονής και διάρκειας της διεργασίας και η κατανάλωση ενέργειας. Η παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει την ποσοτική κατανομή των μετάλλων ενδιαφέροντος κατά την εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ, καθώς επίσης και τις ανακτήσεις και συγκεντρώσεις τους στα παραγόμενα διαλύματα για συγκέντρωση οξέος 1,1 Μ. Επίσης αναφέρονται και στοιχεία σχετικά με την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας. Ιδιαίτερη σημασία για την εκχύλιση έχουν η πυκνότητα πολφού (1250 kg/m^3), η συγκέντρωση οξέος (1,1 Μ), ο χρόνος παραμονής (1 ώρα) και η θερμοκρασία εκχύλισης ($85 \text{ }^\circ\text{C}$). Σύμφωνα με 10 αντιπροσωπευτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην πιλοτική μονάδα του εργοστασίου 'Αλουμίνιο της Ελλάδος', οι ανακτήσεις των Fe, Ti και Sc κατά μέσο όρο είναι 0,13 %, 0,19 % και 21,58 % αντίστοιχα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η ανάκτηση σκανδίου είναι μεν χαμηλή, αλλά είναι υψηλή η εκλεκτικότητα της εκχύλισης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα εμπλουτισμένο σε σκάνδιο διάλυμα με όσο το δυνατόν χαμηλότερες προσμίξεις.

Abstract

Within the current thesis leaching of Greek Bauxite Residue using H_2SO_4 has been examined for recovering scandium. Main aim was the increased selectivity of scandium over the rest base metals (Fe, Al, Ti, Si) during the leaching. Initially, qualitative and quantitative characterization of the Greek Bauxite Residue was made by X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-OES). During leaching, factors studied were the pulp density, the temperature, the acid concentration, the feed rate, the turbidity, the humidity, the retention time, the process duration and the energy consumption. The current thesis presents the quantitative allocation of the interest metals during the leaching of bauxite residue with sulfuric acid and its recoveries and concentrations in the produced pregnant leach solutions for acid concentration 1,1 M as well. Data on the energy consumption of the process are also reported. Of great importance for the leaching are the pulp density (1250 kg/m^3), the acid concentration (1,1 M), the retention time (1 hour) and the leaching temperature ($85 \text{ }^\circ\text{C}$). According to 10 representative tests carried out in the pilot unit of the 'Aluminum of Greece' plant, the recoveries of Fe, Ti and Sc are on average 0,13 %, 0,19 % and 21,58 % respectively. It is therefore concluded that scandium recovery is low, but the extraction selectivity is high. This results in a scandium enriched solution with as low impurities as possible.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	I
Ευχαριστίες	I
Περίληψη	I
Abstract	I
Λίστα Εικόνων	III
Λίστα Πινάκων	IV
1. Εισαγωγή	1
2. Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη	4
2.1 Οι Σπάνιες Γαίες στα κατάλοιπα βωξίτη	4
2.2 Απευθείας εκχύλιση με ανόργανα οξέα	7
2.3 Απευθείας εκχύλιση με οργανικά οξέα	13
2.4 Εκχύλιση με NaHCO_3	13
2.5 Σύγκριση των εκχυλιστικών μέσων	14
2.6 Συνδυαστικές πυρο- και υδρομεταλλουργικές μέθοδοι	17
2.7 Έψηση με θειικό οξύ	21
3. Πειραματικό Μέρος	24
3.1 Μεθοδολογία και υλικά	25
3.1.1 Χαρακτηρισμός του υλικού	25
3.1.1.1 Χημική ανάλυση (ποσοτική ανάλυση)	25
3.1.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση)	25
3.1.2 Εξοπλισμός και προδιαγραφές	27
3.1.3 Εκτέλεση δοκιμών	36
4. Συμπεράσματα	46
Βιβλιογραφικές Αναφορές	48
Παράρτημα I	53
1. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD)	53
2. Φθορισμός ακτινών X (X-Ray Fluorescence–XRF)	55
3. Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)	57

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1. Απόθεση Κ.Β., εργοστάσιο Αγίου Νικολάου.....	1
Εικόνα 2. Χρήσεις Σπανίων Γαιών	3
Εικόνα 3. Παραγωγή REEs από διάφορες χώρες και χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές το 2017 (V. Balaram 2019)	3
Εικόνα 4. Διάγραμμα πολυσταδιακής ξηρής χώνευσης καταλοίπων βωξίτη με ακόλουθη εκχύλιση με νερό (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)	10
Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής της ξηρής χώνευσης καταλοίπων βωξίτη, ακολουθούμενη από εξαγωγή μετάλλου μέσω εκχύλισης με νερό (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)	11
Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής της διεργασίας που αναπτύχθηκε από την Orbite (Richard Boudreault et al. 2015)	13
Εικόνα 7. Η διεργασία που σχεδιάστηκε από τη Rusal με σκοπό την εξαγωγή σκανδίου	14
Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής για αναγωγική τήξη καταλοίπων βωξίτη και ακόλουθη εκχύλιση της παραγόμενης σκωρίας με οξύ σε υψηλή πίεση (Rodolfo Marin Rivera et al. 2019)	20
Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής της ανεπτυγμένης διεργασίας (Remya P. Narayanan et al. 2019)	22
Εικόνα 10. Προτεινόμενη διεργασία για την πλήρη αξιοποίηση καταλοίπων βωξίτη (John Anawati et al. 2019)	24
Εικόνα 11. Ορυκτολογική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη από το εργοστάσιο ‘Αλουμίνιο της Ελλάδος’	26
Εικόνα 12. Σωρός καταλοίπων βωξίτη	26
Εικόνα 13. Αναδευτήρας και αντλία δεξαμενής 100-TK-010	27
Εικόνα 14. Βάνες ελέγχου υγρού	27
Εικόνα 15. Αισθητήρας CORIOLIS, ηλεκτροβάνια μεταφοράς και δειγματολήπτης.	28
Εικόνα 16. Αναδευτήρας και αντλία δεξαμενής 100-TK-030	29
Εικόνα 17. Αναδευτήρας και αντλία 200-TK-040	29
Εικόνα 18. Αναδευτήρες και ηλεκτροβάνες δεξαμενών 200-TK-050 και 200-TK-070	30
Εικόνα 19. Φιλτρόπρεσσα.....	31
Εικόνα 20. Απόρριψη κέικ και σύστημα νερού συμπίεσης φίλτρων μεμβράνης	31
Εικόνα 21. Αντλίες δεξαμενών 200-TK-060 και 200-TK-080	31
Εικόνα 22. Σύστημα καθαρισμού αερίων	32
Εικόνα 23. Ροόμετρο, ηλεκτροβάνια και αντλίες δεξαμενής 800-TK-010.....	33
Εικόνα 24. Αναδευτήρας και αντλίες δεξαμενής 800-TK-020	33
Εικόνα 25. Αναδευτήρας δεξαμενής 800-TK-030	34
Εικόνα 26. Κεντρικές παροχές νερού και αέρα	34
Εικόνα 27. Σύστημα θέρμανσης	35
Εικόνα 28. Δεξαμενή 900-TK-020.....	35
Εικόνα 29. Σχεδιάγραμμα διεργασίας εκχύλισης Κ.Β. με θειικό οξύ.....	36

Εικόνα 30. Μετρήσεις οξύτητας αιωρήματος μετά τον αντιδραστήρα 100-TK-030	37
Εικόνα 31. Θερμοκρασία στον αντιδραστήρα 100-TK-030 κατά την παραμονή του αιωρήματος	37
Εικόνα 32. Πυκνότητα αιωρήματος στον αντιδραστήρα 100-TK-010	38
Εικόνα 33. Παλετοδεξαμενή φύλαξης θεικού οξέος	38
Εικόνα 34. Παροχή οξέος προς τον αντιδραστήρα 100-TK-030	39
Εικόνα 35. Μάζα αιωρήματος στη δεξαμενή 100-TK-010	39
Εικόνα 36. Ανάλυση δείγματος PLS κατά την απομάκρυνσή του από τον αντιδραστήρα εκχύλισης	40
Εικόνα 37. Ανάλυση δείγματος PLS πρώτου κύκλου	40
Εικόνα 38. Ανάλυση δείγματος PLS δεύτερου κύκλου	41
Εικόνα 39. Σύγκριση συγκέντρωσης σκανδίου στο κυοφορούν διάλυμα σε 3 στάδια	41
Εικόνα 40. Σύγκριση ανάκτησης σκανδίου σε σχέση με του σιδήρου και του τιτανίου	42
Εικόνα 41. Ανάλυση δείγματος cake πρώτου κύκλου	42
Εικόνα 42. Ανάλυση δείγματος cake δεύτερου κύκλου	43
Εικόνα 43. Ορυκτολογικές φάσεις σε δείγμα καταλοίπων βωξίτη, πριν και μετά την εκχύλιση, από το εργοστάσιο “Αλουμίνιο της Ελλάδος”	43
Εικόνα 44. Cake φιλτρόπρεσσας	44
Εικόνα 45. Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα κατανομής μάζας στη διεργασία	44
Εικόνα 46. Κατανομή μάζας αντιδρώντων	45
Εικόνα 47. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής κατανάλωσης ενέργειας κατά την εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη	45
Εικόνα 48. Γράφημα απεικόνισης κατανάλωσης ενέργειας	46
Εικόνα 49. Περιθλασίμετρο X-Bruker Focus D8	53
Εικόνα 50. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X	54
Εικόνα 51. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο	55
Εικόνα 52. Διάταξη XRF	56
Εικόνα 53. Λειτουργία XRF	56
Εικόνα 54. Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό	57
Εικόνα 55. Διάταξη φασματόμετρου ατομικής εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)	58

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Τυπική χημική σύσταση Κ.Β.	2
Πίνακας 2. Εξαγωγή σπανίων γαιών από ερυθρά ιλύ με ανόργανα οξέα (Ata Akcil et al.2018)	12
Πίνακας 3. Οι κύριες χημικές συστάσεις των εκχυλισμένων με διαφορετικά υγρά/wt.% καταλοίπων βωξίτη (Bona Deng et al. 2018)	17
Πίνακας 4. Μια σύνοψη από διεξαχθείσες μελέτες με (a) απευθείας εκχύλιση με ανόργανα οξέα και (b) έψηση με οξύ ακολουθούμενη από εκχύλιση με νερό με σκοπό την εξαγωγή πολύτιμων στοιχείων από κατάλοιπα βωξίτη (John Anawati et al. 2019).....	23
Πίνακας 5. Χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος καταλοίπων βωξίτη	25

1. Εισαγωγή

Τα επόμενα 20 χρόνια οι απαιτήσεις της αγοράς σε προϊόντα αλουμινίου αναμένεται να παρουσιάζουν συνεχώς ανοδική τάση. Παρά τα αυξημένα ποσοστά ανακύκλωσης σκραπ αλουμινίου, η πρωτογενής παραγωγή του μετάλλου θα συνεχίσει να είναι αναγκαία για την ικανοποίηση των επιπέδων της ζήτησης αυτής. Κατά συνέπεια, η παγκόσμια παραγωγή της πρώτης ύλης για την παραγωγή αλουμινίου, δηλαδή της μεταλλουργικής αλουμίνας, προβλέπεται να αυξηθεί σε 178 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2040^[75]. Το γεγονός αυτό συντελεί αναπόφευκτα στην παράλληλη αύξηση της παραγωγής καταλοίπων βωξίτη (ΚΒ), δηλαδή του στερεού υπολείμματος που παράγεται από την εκχύλιση του μεταλλεύματος βωξίτη κατά τη διεργασία Bayer.

Βάσει του δυναμικού μοντέλου ροής υλικών του Διεθνούς Ινστιτούτου Αλουμινίου (ΙΑΙ) υπολογίζεται ότι η παγκόσμια καταγραφή συσσωρευτικών αποθέσεων Κ.Β. θα κυμανθεί από 7 έως 8 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το 2040^[75]. Οι μέθοδοι ασφαλούς απόθεσης των Κ.Β. έχουν βελτιωθεί σημαντικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες ενώ παράλληλα έχει αποδειχθεί ότι τα Κ.Β. εμπεριέχουν πολύτιμα στοιχεία και ιδιότητες που θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν αποτελεσματικά στο πλαίσιο της στρατηγικής κυκλικής οικονομίας και βιώσιμης ανάπτυξης.

Το εργοστάσιο του Αγίου Νικολάου ήταν η πρώτη εταιρεία παραγωγής αλουμίνας στην Ευρώπη που υιοθέτησε την επεξεργασία των Κ.Β. με τεχνολογία διήθησης υψηλής πίεσης σε φιλτρόπρεσσα σύμφωνα με την ισχύουσα Καλύτερη Διαθέσιμη Τεχνική (Best Available Technique-BAT). Κατά τη χρήση φιλτρόπρεσσας η παραγόμενη ερυθρά ιλύς (κόκκινη λάσπη) συμπιέζεται για να απομακρυνθεί η μέγιστη ποσότητα υγρού, παράγοντας συμπαγές στερεό με περιεχόμενη υγρασία 25-27 % κατά βάρος και σημαντικά μειωμένη αλκαλικότητα. Η τεχνολογία αυτή επιτρέπει την εφαρμογή ξηρής απόθεσης των αφυδατωμένων Κ.Β. σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο απόθεσης (Εικόνα 1), έναντι του παραδοσιακού τρόπου απόθεσης λάσπης σε τέλματα ενώ παράλληλα αποτελεί ένα ουσιαστικό βήμα για την ελαχιστοποίηση του όγκου των παραγόμενων στερεών και υγρών αποβλήτων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο τρόπος διαχείρισης των Κ.Β. στην ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε. οδηγεί σε περαιτέρω φυσική ξήρανση με τελική περιεχόμενη υγρασία μικρότερη από 20 % κατά βάρος μιας και τα Κ.Β. μεταφέρονται στον ειδικά διαμορφωμένο χώρο απόθεσης και παραμένουν στο σημείο εκφόρτωσης έως και 45 ημέρες πριν τη διάστρωσή τους.



Εικόνα 1. Απόθεση Κ.Β., εργοστάσιο Αγίου Νικολάου

Με την εφαρμογή της τεχνολογίας των φιλτροπρεσσών αναδείχτηκαν σημαντικά οφέλη όσον αφορά τη χρήση Κ.Β. σε διάφορες εφαρμογές, καθώς το υλικό πλέον παράγεται με την μορφή ενός εύθρυπτου συμπιεσμένου στερεού, εύκολα διαχειρίσιμου, μειώνοντας έτσι τα προβλήματα μεταφοράς και κόστους. Η χημική σύνθεση των Κ.Β. επηρεάζεται κυρίως από την αρχική ποιότητα του προς επεξεργασία μεταλλεύματος βωξίτη και τις συνθήκες εκχύλισης. Οι τυπικές τιμές της χημικής ανάλυσης των ελληνικών Κ.Β. και των περιεχομένων ορυκτών παρατίθενται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Τυπική χημική σύσταση Κ.Β.

Στοιχείο	% κ.β		Ορυκτολογικές φάσεις
Fe ₂ O ₃	30-45	%	Αιματίτης, Γκαϊτίτης
Al ₂ O ₃	10-20	%	Βαιμίτης, Διάσπορο, Γιββσίτης, Κανκρινίτης, Κατοίτης
CaO	8-10	%	Ασβεστόλιθος, Κανκρινίτης, Κατοίτης
SiO ₂	5-8	%	Κανκρινίτης, Κατοίτης
TiO ₂	5-8	%	Περοβοκίτης, Ρουτίλιο, Ανατάσης
Na ₂ O	1-3	%	Κανκρινίτης, Κατοίτης
LOI	8-10	%	

Τα κατάλοιπα βωξίτη χαρακτηρίζονται ως «μη επικίνδυνο απόβλητο» σύμφωνα με τον Κανονισμό 1357/2014 και την απόφαση 2014/955/ΕΕ με κωδικό αποβλήτου Ε.Κ.Α. 01 03 09. Η παραγωγή Κ.Β σε στερεά μορφή διευκολύνει την φόρτωσή του στα πλοία ή φορτηγά για την μεταφορά σε κοντινές βιομηχανίες προς περαιτέρω επεξεργασία. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε σόδα, καθώς και η υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και αλουμίνα, χρήζουν τα Κ.Β. ως πηγή Fe και Al χαμηλού κόστους. Δεδομένου ότι ο ιδιωτικός λιμένας του εργοστασίου Αγίου Νικολάου προσφέρει την υποδομή για φόρτωση Κ.Β. σε πλοία, η ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε. έχει συνάψει με επιτυχία μακροπρόθεσμες συνεργασίες για την αποστολή Κ.Β. σε τσιμεντοβιομηχανίες σε Ελλάδα και Κύπρο.

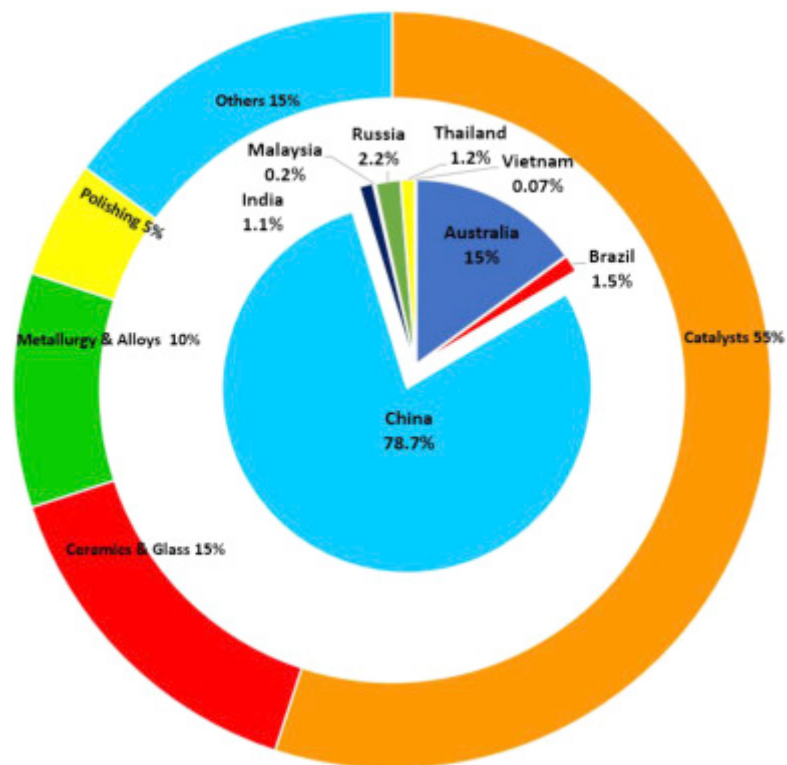
Η αγορά σπάνιων γαιών υποφέρει από έλλειψη πηγών, διακυμάνσεις στις τιμές, ποσοτώσεις εξαγωγών, ανεπτυγμένες τεχνολογίες ανακύκλωσης και πρόβλημα ισορροπίας. Οι σπάνιες γαίες βρίσκουν εφαρμογή στους τομείς των ηλεκτρονικών, των κατασκευών, της ιατρικής, της τεχνολογίας και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Εκτός αυτού, τα μεγαλύτερα ορυχεία σπάνιων γαιών λειτουργούν με σημαντικό οικολογικό αντίκτυπο. Αυτά τα ζητήματα αποτελούν πρόκληση στο πλαίσιο της υπεύθυνης προμήθειας σπάνιων γαιών και απαιτούνται εναλλακτικές για τις τρέχουσες πρακτικές (Johannes Vind et al. 2018)^[1]. Περίπου 1,0-2,5 τόνοι καταλοίπων βωξίτη παράγονται ανά τόνο αλουμίνας και η παγκόσμια ετήσια παραγωγή είναι 100–150 εκατομμύρια τόνοι. Αυτά τα απόβλητα όχι μόνο καταλαμβάνουν τεράστιες χερσαίες περιοχές αλλά προκαλούν και ρύπανση του περιβάλλοντος λόγω του εξαιρετικά βασικού pH και της υψηλής περιεκτικότητας σε σκόνη, και θα φέρει πολλές πιθανές επιπτώσεις στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και στον αέρα. Από την άλλη πλευρά, τα κατάλοιπα βωξίτη θεωρούνται επίσης πολύτιμη δευτερεύουσα πηγή για την παραγωγή σκανδίου, λόγω σπανιότητας συμπυκνώματος σκανδίου στη φύση, και περιέχουν 55–170 ppm σκανδίου ανάλογα με την προέλευσή τους (Fanyue Meng et al. 2019)^[2].

Καθώς η ποιότητα των μεταλλευμάτων συνεχώς μειώνεται δημιουργείται η ανάγκη ανάπτυξης καινοτόμων μεταλλουργικών διεργασιών ώστε να επιτευχθεί με τον βέλτιστο τρόπο η εξαγωγή των μετάλλων ενδιαφέροντος. Η συντριπτική πλειοψηφία των μεθόδων που χρησιμοποιούνται είναι υδρομεταλλουργικές ή εναλλακτικά ακολουθείται συνδυασμός πυρο- και υδρομεταλλουργικών τεχνικών. Η απευθείας εκχύλιση με τη χρήση οξέων μπορεί να επιτύχει υψηλή ανάκτηση, περιλαμβάνει τη χρήση σχετικά οικονομικότερων σε σχέση με άλλες μεθόδους αντιδραστηρίων και τα παραγόμενα από αυτή απόβλητα είναι εύκολα διαχειρίσιμα. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να πραγματοποιηθεί εξαγωγή βασικών μετάλλων και σπανίων γαιών συμβάλλοντας στην αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη ως μια δευτερογενή πηγή κρίσιμων μετάλλων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μια προσπάθεια κατανόησης της επίδρασης του θεικού οξέος στα κατάλοιπα βωξίτη. Ειδικότερα, μελετάται ο τρόπος που το θεικό οξύ επιδρά στην εξαγωγή και ανάκτηση βασικών μετάλλων, όπως ο σίδηρος βασικών μετάλλων όπως ο σίδηρος (Fe), το αλουμίνιο (Al), το ασβέστιο (Ca), το νάτριο (Na), το πυρίτιο (Si) και το τιτάνιο (Ti), καθώς και στην ανάκτηση του κυριότερων Σπανίων Γαιών που περιέχονται στα κατάλοιπα, δηλαδή του σκανδίου (Sc), του υτρίου (Y), του λανθανίου (La), του δημητρίου (Ce) και του

νεοδυμίου (Nd). Τέλος, δημιουργούνται ισοζύγια μάζας και ενέργειας, προκειμένου να γίνει μια αποτίμηση για το σύνολο της διεργασίας.



Εικόνα 2.Χρήσεις Σπανίων Γαιών



Εικόνα 3. Παραγωγή REEs από διάφορες χώρες και χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές το 2017 (V. Balaram 2019)^[3]

2. Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη

Η Κίνα είναι η σημαντικότερη παραγωγός REEs από ορυχεία. Ωστόσο, λόγω των κινεζικών περιορισμών στις εξαγωγές από το 2011, έχουν μελετηθεί εναλλακτικές λύσεις για την απόκτηση REEs, και τα κατάλοιπα βωξιτών είναι οι πιο υποσχόμενες πηγές REEs, κυρίως σκανδίου. (Amilton Barbosa Botelho Junior et al. 2019)^[4]. Ο παγκόσμιος ρυθμός παραγωγής σκανδίου λοιπόν σήμερα εκτιμάται σε περίπου 10-15 τόνους ετησίως (US Geological Survey, 2019)^[5]. Όμως, λαμβάνοντας υπόψη την παγκόσμια ετήσια αγορά αλουμινίου, εάν μόνο ένα μικρό κλάσμα του Al (0,1%) απορροφά το σκάνδιο σε κράματα σε επίπεδο 0,5%, η ετήσια παγκόσμια ζήτηση για σκάνδιο θα αυξηθεί σε 350-400 τόνους (John Anawati et al. 2019)^[6]. Επί του παρόντος, λιγότερο από το 2% των παραγόμενων καταλοίπων βωξίτη ετησίως επαναχρησιμοποιείται, ενώ το υπόλοιπο ~ 98% πηγαίνει σε περιοχές απόθεσης (BRDAs). Το μέσο κόστος διάθεσης και διαχείρισης καταλοίπων βωξίτη για αποθήκευση είναι 1-2% της τιμής αλουμίνιας για ένα εργοστάσιο αλουμίνιας (Patricia B. Cusack et al. 2018)^[7]. Γι' αυτό το λόγο έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες, διπλώματα ευρεσιτεχνίας και εφαρμογές πιλοτικής κλίμακας για ανάκτηση Sc και Ti από τα BR, κυρίως με διερεύνηση υδρομεταλλουργικών ή συνδυασμό πυρο-υδρομεταλλουργικών διεργασιών, αλλά κανένα από αυτά δεν έχει φτάσει σε βιομηχανική κλίμακα. Σήμερα, ο αντίκτυπος της πολιτικής αξιοποίησης μηδενικών αποβλήτων παρακινεί την ερευνητική κοινότητα να βρει καινοτόμες, πιο πράσινες και οικονομικές βιώσιμες οδούς εξαγωγής μετάλλων από πολύπλοκες πολυμεταλλικές μήτρες, όπως τα κατάλοιπα βωξίτη (Chiara Bonomi et al. 2018)^[8].

2.1 Οι Σπάνιες Γαίες στα κατάλοιπα βωξίτη

Τα κατάλοιπα βωξίτη είναι μίγματα στερεών διαλυμάτων που κυμαίνονται σε αρχική περιεκτικότητα σε στερεά από 20% έως 80% κατά βάρος (ανάλογα με τη μέθοδο απόθεσης του εργοστασίου) που χαρακτηρίζεται από υψηλό pH (έως 13), υψηλή περιεκτικότητα σε νάτριο (Na⁺) και ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC). Περίπου το 70 % των στερεών καταλοίπων βωξίτη βρίσκεται σε κρυσταλλική φάση, συμπεριλαμβανομένων πρωτογενών ορυκτών φάσεων που είναι ήδη παρούσες στο βωξίτη (π.χ. αιματίτης, διάσπορο, βαιμίτης και γκαιτίτης) και δευτερογενείς φάσεις ορυκτών που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της μεθόδου Bayer, όπως υδρογρανάτης, κανκρινίτης, περοβσκίτης και γιββσίτης. Το μητρικό υλικό του βωξίτη, το κλίμα, η ηλικία και η τοπογραφία επηρεάζουν τη σύνθεση των καταλοίπων βωξίτη. Ο αιματίτης είναι το πιο διαδεδομένο από τα ορυκτά που βρέθηκαν στα κατάλοιπα βωξίτη, που κυμαίνεται από 7 % έως 29 %. Ο αργιλιούχος γκαιτίτης βρίσκεται γενικά σε κατάλοιπα βωξίτη από τη Τζαμάικα και την Αυστραλία, γεγονός που δείχνει χαμηλή υποκατάσταση αλουμινίου στη δομή του

γκαιίτη. Περαιτέρω παράγοντες που επηρεάζουν τη σύνθεση των καταλοίπων βωξίτη είναι το NaOH, οι συνθήκες θερμότητας και πίεσης που χρησιμοποιούνται κατά τη χώνευση, καθώς και χημικά πρόσθετα που χρησιμοποιούνται. Για παράδειγμα, κατάλοιπα που παράγονται από ‘χαμηλής περιεκτικότητας’, με πολύ πυρίτιο βωξίτη διαφέρουν ανάλογα με την ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου που προστίθεται στη μέθοδο Bayer. Εδώ, τα κύρια ορυκτά που υπάρχουν είναι ο ασβεστίτης, ο περοβσκίτης, ο ιλίτης, ο αιματίτης και ο μαγνητίτης.

Μια τυπική σειρά στοιχειακής αφθονίας εντός των καταλοίπων βωξίτη θα ήταν τυπικά Fe>Al ~ Si>Ti>Ca>Na, αυτά τα στοιχεία υπάρχουν ως οξειδία (Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CaO και Na₂O). Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι τα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να είναι πλούσια σε πολύτιμες CRM (Sc, Cr, Ga, REE) και άλλα πολύτιμα στοιχεία (Ni, V, Zn, Zr). Ο Mohapatra και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι η ποσότητα του Sc, του Ni και του Cr αυξανόταν κατά σειρά μετάλλευμα βωξίτη < άμμος διεργασίας < ερυθρά ιλύς, ενώ η ποσότητα του Ga περιοριζόταν κατά σειρά μετάλλευμα βωξίτη > άμμος διεργασίας > ερυθρά ιλύς. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση άλλων πολύτιμων στοιχείων όπως Co, Y, Zr, V, Zn και Nb ήταν υψηλότερη στην άμμο διεργασίας (Éva Ujaczki et al. 2018)^[9].

Ο παράγοντας εμπλουτισμού των σπάνιων γαιών σε κατάλοιπα βωξίτη σε σύγκριση με το βωξίτη είναι περίπου δύο (Ochsenkuhn-Petropulu et al., 1994)^[10]. Η συγκέντρωση σπάνιων γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 500 και 1700 mg*kg⁻¹ (Akcil et al., 2017)^[11]. Το σκάνδιο αντιπροσωπεύει το 95% της οικονομικής αξίας των REEs που υπάρχουν στα κατάλοιπα βωξίτη (Borra et al., 2015b)^[12]. Τα μεταλλεύματα με περιεκτικότητα σε σκάνδιο που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 50 mg*kg⁻¹ θεωρούνται πόροι και αξίζουν εκμετάλλευσης (Shaoquan and Suqing, 1996)^[13]. Η υψηλότερη συγκέντρωση σκανδίου βρίσκεται στα κατάλοιπα βωξίτη της Τζαμάικα, με συγκέντρωση έως 260 mg*kg⁻¹ (Borra et al., 2016a)^[14]. Αυτή η συγκέντρωση είναι δέκα φορές υψηλότερη από τη μέση συγκέντρωση σκανδίου στο φλοιό της Γης (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[15].

Υπάρχουν τρεις κύριες κατηγορίες κοιτασμάτων βωξίτη, ήτοι, λατεριτικοί, καρστ και Tikhvin. Η συγκέντρωση σπάνιων γαιών (REEs), δηλαδή, η ομάδα των λανθανίδων συν Y και Sc, είναι πολύ υψηλότερη στους καρστικούς βωξίτες από ό, τι στους λατεριτικούς ή τους Tikhvin, λόγω της κρυστάλλωσης και της συσσώρευσης αυθεντικών ορυκτών που φέρουν REEs και της προσρόφησης ιόντων σε αργιλικά, γιββσιτικά, και διασπορικά ορυκτά. Τα κοιτάσματα λατεριτικού βωξίτη χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε Fe (περισσότερο από 20% κ.β.), και το Sc κατανέμεται ευρέως σε ορυκτά όπως ο γκαιίτης, αργιλικά ορυκτά ή οξειδία του μαγγανίου λόγω των σχετικά παρόμοιων ιοντικών ακτίνων των Sc και Fe.

Οι REEs έχουν ισχυρή συγγένεια με το οξυγόνο, έτσι ώστε συνήθως απαντώνται σε ενώσεις οξειδίων, ανθρακικές, φωσφορικές και πυριτικές ενώσεις, αλλά μπορούν επίσης να βρεθούν προσροφημένες σε αργιλικά ορυκτά. Η συγκέντρωση Sc εξαρτάται από την προέλευση του μεταλλεύματος βωξίτη και τις παραμέτρους διεργασίας της μεθόδου Bayer.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη, οι REEs, και συγκεκριμένα το Sc, καταλήγουν στα κατάλοιπα βωξίτη λόγω της σχέσης τους με ανόργανα άλατα Fe και Ti, τα οποία αντιδρούν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας χώνευσης σε υψηλή θερμοκρασία.

Η μεταφορά Sc από το μέταλλευμα στα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να συμβεί με: (1) σχηματισμό ανεξάρτητης αδιάλυτης φάσης (π.χ. $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ή ScOOH) που προσροφάται σε ορισμένες φάσεις ορυκτών (π.χ. αιματίτης) και / ή (2) σχετιζόμενο με ορισμένες νεοσυσταθείσες ανόργανες φάσεις, όπως υδροπυριτικές ενώσεις Na/Al ή υδρογρανατικές ενώσεις Ca, κατά τη διάρκεια της μεθόδου Bayer. Το Sc μπορεί επίσης να παραμείνει συνδεδεμένο με αδιάλυτα μέταλλα από βωξίτες (π.χ. αιματίτης, γκαιτίτης και ζirkονίτης).

Οι Urbain και Sarkar ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν μια χημική αλληλεπίδραση μεταξύ Sc και Fe. Ο Borra και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι το Sc δεν μπορεί να εξαχθεί από κατάλοιπα βωξίτη χωρίς να μεταφερθεί Fe στο διάλυμα. Ο Rivera και οι συνεργάτες του ανέφεραν παρόμοια τάση μεταξύ Sc και Ti. Η Ochsenkühn-Petropulu και οι συνεργάτες της βρήκαν Sc σε ορυκτά Ti σε φάσεις διαφορετικών κοιτασμάτων βωξίτη από την Ελλάδα. Ο Vind και οι συνεργάτες του έχουν διεξάγει μια λεπτομερή μελέτη για την εμφάνιση ορυκτών που περιέχουν σπάνιες γαίες σε καρστικούς και λατεριτικούς βωξίτες, και σε αφυδατωμένα κατάλοιπα βωξίτη. Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν μετά από εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με οξύ, οι λανθανίδες φαίνεται ότι δεν σχετίζονται με κύρια στοιχεία των καταλοίπων βωξίτη, αλλά έχει παρατηρηθεί γραμμική σχέση μεταξύ γειτονικών λανθανιδών λόγω της κοινής τρισθενούς κατάστασης οξειδωσης σε υδατικό διάλυμα και ομοιότητες στις ιοντικές ακτίνες.

Στους καρστικούς βωξίτες, οι REEs εμφανίζονται κυρίως ως αυθεντικά και/ή διαγενετικά φθορανθρακικά άλατα ελαφρών REEs (LREEs), αν και το Ce μπορεί επίσης να βρεθεί στην τετρασθενή κατάσταση οξειδωσης (Ce^{4+}) που σχετίζεται είτε με οξείδια LREEs/ακτινίδες και/ή απορροφάται σε οξείδια πλούσια σε Fe. Ο μπασναζίτης είναι ο πιο συνηθισμένος φορέας για οξείδια σπάνιων γαιών στους καρστικούς βωξίτες. Ωστόσο, οι REEs έχουν επίσης αναφερθεί και σε άλλα φθορανθρακικά ορυκτά όπως ο παρισίτης ($\text{REE}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$), ο ροντγκενίτης ($\text{REE}_3\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_5\text{F}_3$), ο συγχυσίτης ($\text{REECa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$), και επίσης ο κεραϊανίτης (CeO_2) και ο σερτσίτης-(Y) ($\text{Y}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Οι Wagh και Pinnock ανέφεραν ότι οι REEs τείνουν να συγκεντρώνονται σε δευτερογενή φωσφορικά αλουμίνια όπως ο κρανδαλίτης ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και ο βαρισίτης ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Το Sc, ειδικότερα, τείνει να σχετίζεται με φάσεις Fe-ορυκτών όπως ο γκαιτίτης και/ή ο αιματίτης, το οποίο αποδίδεται στην αντικατάσταση και την αντιστάθμιση φόρτισης του Fe(II) από το Sc(III) κατά τη διάρκεια του γεωλογικού σχηματισμού των οξειδωτικών ορυκτών πλούσιων σε Fe(III), λόγω της ομοιότητας στις ιοντικές ακτίνες των Sc(III) (88,5 pm) και Fe(II) (78,5 pm), και τους αριθμούς συντονισμού τους. Συσχέτιση με τις μεταλλικές φάσεις Ti(IV) έχει επίσης αναφερθεί, αν και η

αντικατάσταση του Ti(IV) από το Sc(III) δεν είναι της ίδιας φύσης με την υποκατάσταση που λαμβάνει χώρα σε ορυκτές φάσεις Fe(III), παρά τις παρόμοιες ιοντικές ακτίνες τους (Ti(IV): 74,5 pm). Η αντικατάσταση του Sc(III) στη φάση του Ti(IV) απαιτεί αντιστάθμιση της φόρτισης για τη διατήρηση της ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Συγκρίσιμες συμπεριφορές μεταξύ Sc και Fe (Sc/Fe) και μεταξύ Sc και Ti (Sc/Ti) έχουν αναφερθεί από αρκετούς συγγραφείς σε μετα-επεξεργασμένα δείγματα καταλοίπων βωξίτη. Το Sc έχει επίσης βρεθεί ότι σχετίζεται με την ανόργανη φάση του Al(III), όπως ο βαιμίτης [γ -AlO(OH)], αν και αυτή η υποκατάσταση είναι λιγότερο συχνό να συμβεί λόγω της σχετικά υψηλής διαφοράς μεταξύ των ιοντικών ακτινών του Sc(III) και του Al(III) (ιοντική ακτίνα Al(III): 67,5 pm).

Κατά τη διάρκεια της μεθόδου Bayer, τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία καταλήγουν στα κατάλοιπα βωξίτη, η κατανομή των οποίων ελέγχεται κυρίως από ροές μαζών. Η πιο άφθονη φάση που περιέχει REEs στο ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη είναι η ένωση φερροτιτανικών LREEs (REE, Ca, Na)(Ti, Fe)O₃, η οποία σχηματίζεται κατά τη διαδικασία χώνευσης των ορυκτών του βωξίτη στη μέθοδο Bayer. Αυτή η ένωση φορέας μπορεί να υποδιαιρεθεί σε κυρίαρχα σωματίδια Ce και Nd/La. Μικρές ποσότητες LREEs έχουν βρεθεί ως ανθρακικά και φωσφορικά άλατα, ενώ βρέθηκαν βαριές REEs που σχετίζονται με τις φάσεις Y-φωσφορικών. Το Y αναφέρθηκε ότι σχετίζεται μερικώς και με άλλες REEs (Rodolfo Marin Rivera et al. 2019)^[16].

2.2 Απευθείας εκχύλιση με ανόργανα οξέα

Η βασική αρχή των υδρομεταλλουργικών διεργασιών που εφαρμόζονται με σκοπό την ανάκτηση σκανδίου περιλαμβάνει την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη, από την οποία παράγεται ένας πολφός. Αυτός οδηγείται για διήθηση από όπου προκύπτει το κυοφορούν διάλυμα. Ακολουθεί εξευγενισμός του διαλύματος με ιοντοεναλλαγή μέσω ρητινών και/ή εξαγωγή μέσω οργανικού διαλύτη. Τελικά όλες οι μέθοδοι καταλήγουν στην παραγωγή οξειδίων σπανίων γαιών.

Η ερυθρά ιλύς που παράγεται στην Ελλάδα έχει υψηλότερη καθώς και ομοιόμορφη περιεκτικότητα σε Sc που αντιστοιχεί σε περίπου 130 ppm, η οποία υπάρχει με τη μορφή 0,02 % Sc₂O₃ και θεωρείται ως πολύτιμος πόρος για το σκάνδιο. Έτσι λοιπόν από την ερυθρά ιλύ που μελετάται, αυτή που παράγεται στην Ελλάδα έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς της σε REEs.

Αρχικά, ο Fulford μελέτησε κατάλοιπα βωξίτη από την Τζαμάικα χρησιμοποιώντας ως μέσο εκχύλισης θειώδες οξύ (H₂SO₃) ή αέριο SO₂, το οποίο διαλύεται στον πολφό. Με τη χρήση του H₂SO₃ παρατηρήθηκε ότι είναι δυνατή η εκλεκτική εκχύλιση των σπανίων γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη, και κυρίως του υτρίου, με μικρή διάλυση βασικών μετάλλων όπως ο σίδηρος. Η εκχύλιση επιτεύχθηκε σε όξινο pH και σε μέτριες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία

περιβάλλοντος. Ωστόσο, η έρευνα του δεν αποδίδει στοιχεία για την ανάκτηση του σκανδίου από τα τζαμαϊκανά κατάλοιπα βωξίτη (Fulford, Lever et al. 1991)^[17].

Ο Derevyankin και οι συνεργάτες του (1981) πρότειναν μια μέθοδο για την εξαγωγή του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, η οποία επέτρεψε το διαχωρισμό του σκανδίου από το ύττριο. Αυτή η μέθοδος περιελάμβανε εκχύλιση ερυθράς ιλύος με 25-30 % νιτρικό οξύ στους 85-95 °C. Για την εξαγωγή του σκανδίου από το διάλυμα, η διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με φωσφορικό οξείδιο τριαλκυλεστέρα διαλυμένο σε κηροζίνη, όπου η αναλογία του όγκου των οργανικών και υδατικών φάσεων διατηρήθηκε ως 1-2:3 και επιτεύχθηκε η οξύτητα του διαλύματος με 0,5-1,5 mol/L HNO₃. Η εκχύλιση με χαμηλής πυκνότητας νιτρικό οξύ (0,6 M) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδήγησε σε εξαγωγή 70 % σκανδίου και σπάνιων γαιών, ενώ η εξαγωγή σιδήρου ήταν 2 %.

Το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία καταλοίπων μεταλλεύματος βωξίτη, ενώ ακαθαρσίες όπως ο σίδηρος, το αλουμίνιο και το ασβέστιο συν-εξάγονται από το διάλυμα εκχύλισης (Borra et al., 2015)^[12]. Για τη διερεύνηση των βέλτιστων συνθηκών που απαιτούνται για την εκχύλιση της ερυθράς ιλύος, η συγκέντρωση του υδροχλωρικού οξέος κυμάνθηκε από 0,5 έως 6 M (Borra et al., 2016^[18]; Ochsenkuhn Petropulu et al., 1995^[19]; Yang et al., 2014^[20]). Η Ochsenkuhn-Petropulu και οι συνεργάτες της (1995) έχουν αναπτύξει μια πιλοτική διαδικασία για την ανάκτηση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Σε αναλογία S/L = 0,1 kg ερυθράς ιλύος/L, χρονική περίοδο 30 λεπτών και τελικό pH = 0, επιτεύχθηκε η μέγιστη ανάκτηση του Sc μετά από τρία διαδοχικά στάδια επεξεργασίας. Η προκατεργασία της ερυθράς ιλύος με πυκνό οξύ (όπως 6 N HNO₃ και 12 N HCl) για 30 λεπτά, ακολουθούμενη από ανάδευση 0,5 ώρας αύξησε την ανάκτηση κατά 78-80 %.

Μελέτες από την Ochsenkuhn-Petropulu και τους συνεργάτες της (1995) αποκάλυψαν ποσοστό ανάκτησης 50-96 % των REEs χρησιμοποιώντας εκχύλιση με θειικό οξύ με συγκέντρωση 0,5 M. Ο λόγος υγρού προς στερεό διατηρήθηκε στο 20 και η διάρκεια εκχύλισης ήταν 120 λεπτά, η οποία διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου. Η εξαγωγή σκανδίου ήταν 83,8 % μέσω αυτής της μεθόδου, ενώ η εξαγωγή σιδήρου ήταν μόνο 2,2 %. Ωστόσο, ακόμη και αυτή η ποσότητα σιδήρου είναι αρκετά μεγάλη και θα επηρεάσει την ανάκτηση REEs από το διάλυμα (Lambrini et al., 2004)^[21]. Η Ochsenkuhn-Petropulu και οι συνεργάτες της λοιπόν έδειξαν ότι το HNO₃ είχε καλύτερη απόδοση εκχύλισης από το HCl και το H₂SO₄. Η πλειονότητα των σπάνιων γαιών, συμπεριλαμβανομένου του σκανδίου, εκχυλίστηκε με 0,5 N HNO₃ στους 25 °C για 24 ώρες με αναλογία υγρού προς στερεό 50 (Ochsenkuhn-Petropulu et al., 1996)^[22], και η ανάκτηση του σκανδίου έφτασε περίπου το 80 %. Ωστόσο, υπήρχε χαμηλή συγκέντρωση σπάνιων γαιών στο όξινο διάλυμα εκχύλισης λόγω της υψηλής αναλογίας υγρού εκχύλισης-στερεού. Με στόχο τη μείωση των επιπτώσεων των ακαθαρσιών, ο Snirnov και οι συνεργάτες του επικεντρώθηκαν στην ανάκτηση σκανδίου από κατάλοιπα βωξίτη με ιοντοεναλλαγή σε θειικό οξύ (Snirnov and Molchanova, 1997)^[23]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το σκάνδιο και το αλουμίνιο

ήταν δύσκολο να διαχωριστούν χρησιμοποιώντας ρητίνες αμφολίτη που περιέχουν άζωτο-φώσφορο, με ανάκτηση μόνο 50% του σκανδίου από κατάλοιπα βωξίτη σε pH 0,9-1,5. Ο Davris και οι συνεργάτες του, διεξάγοντας επίσης απευθείας εκχύλιση BR με H₂SO₄, κατέληξαν ότι η ανάκτηση του Sc έναντι του Fe περιορίζεται σε εκλεκτικότητα στο 50 %. Η εκχύλιση με H₂SO₄ στους 95 °C και πυκνότητα πολφού 10 % για 24 ώρες οδήγησε σε ανάκτηση 90 % Sc με ολική διάλυση του Fe και υψηλή συν-διάλυση των Ti, Al. Παρομοίως, η εργασία σε πυκνότητα πολφού 20 % για 2 ώρες είχε ως αποτέλεσμα την ανάκτηση πάνω από 70 % Sc και τη μεγάλη συν-διάλυση των υπολοίπων μετάλλων αποφεύγοντας τα ζητήματα gel πυριτίας. Το προκύπτον PLS μπορεί να υποβληθεί σε επεξεργασία απευθείας με εξαγωγή με οργανικό διαλύτη για να εκχυλιστεί το Sc εκλεκτικά έναντι των άλλων διαλυτοποιημένων μετάλλων, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας διαδικασίας που παρέχει υψηλή αποτελεσματικότητα εξαγωγής Sc που υπερβαίνει τις μεταλλικές παρεμβολές άλλων συν-διαλυμένων μετάλλων και αποφεύγεται ο σχηματισμός gel πυριτίας (Panagiotis Davris et al. 2018)^[24]. Σημειώνεται ότι ο κύριος μηχανισμός εκλεκτικής εκχύλισης Sc από KB με χρήση H₂SO₄ περιγράφεται από το μοντέλο συρρικνούμενου πυρήνα-διάχυσης μέσω λεπτού φιλμ, ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης (Konstantinos Hatzilyberis et al., 2018)^[25].

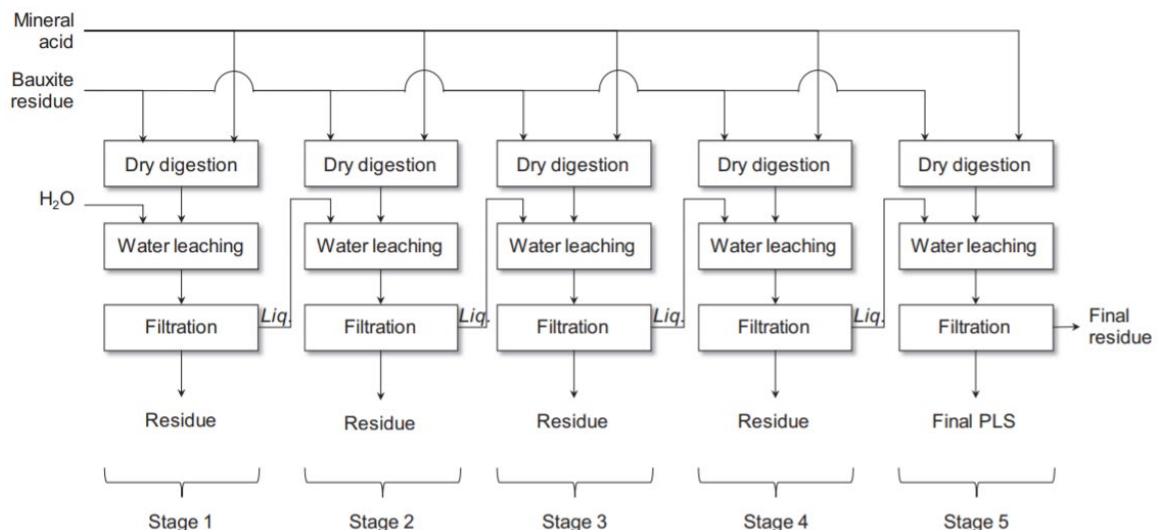
Η Wang και οι συνεργάτες της (2013) εκχύλισαν ερυθρά ιλύ με αραιωμένα θειικά, υδροχλωρικά και νιτρικά οξέα. Η απόδοση εκχύλισης του σκανδίου με θειικό οξύ ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τα άλλα οξέα (Ata Akcil et al. 2018)^[26]. Ειδικότερα, η εκχύλιση με μείγμα 2,5 M H₂O₂:2,5 M H₂SO₄ στους 90 °C για 30 λεπτά παρατηρήθηκε ως οι καλύτερες συνθήκες εκχύλισης με περιορισμένο σχηματισμό gel πυριτίας και η υψηλότερη αναφερόμενη απόδοση εκχύλισης με υψηλή αναλογία S/L για Sc και Ti 68 % και 91 % αντίστοιχα (Gözde Alkan et al. 2018)^[27].

Μια άλλη μέθοδος, η ξηρή χώνευση, είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για να αποφευχθεί η διάλυση της άμορφης πυριτίας από πυριτικά ορυκτά κυρίως επειδή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η μέθοδος συνίσταται στην επαφή πυριτικών ορυκτών με ισχυρά οξέα σε ένα σύστημα με έλλειψη νερού, δηλ. υψηλή συγκέντρωση στερεού, με την οποία το διοξείδιο του πυριτίου απομακρύνεται αποτελεσματικά από τα αντίστοιχα ορυκτά (Dufresne, 1976)^[28]. Η διαδικασία της ξηρής χώνευσης, με παρόμοια εφαρμογή συμπυκνωμένου οξέος αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (< 100 °C), ορίστηκε για πρώτη φορά από τον Voßenkaul και τους συνεργάτες του, όπου μεταλλεύματα ευδιαλύτη προσβλήθηκαν με συμπυκνωμένο HCl για την ανάκτηση σπάνιων γαιών (Voßenkaul et al., 2017)^[29]. Αναφέρθηκε 93 % ανάκτησης REEs και αναστολή σχηματισμού gel πυριτίας. Αποδείχθηκε επίσης προηγουμένως ότι επιτεύχθηκε επιτυχής ανάκτηση των Nb, Zr και Hf από ευδιαλύτη με ξηρή χώνευση ακολουθούμενη από οξειδωτική εκχύλιση με νερό (Ma et al., 2018)^[30]. Αναφέρεται ότι σε ένα σύστημα με έλλειψη νερού, η αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και του οξέος (δηλ. σχηματισμός MSO₄ ή MCl₂ με συμπυκνωμένο H₂SO₄ ή HCl, αντίστοιχα, όπου το M αντιπροσωπεύει το πολύτιμο μέταλλο) συλλέγει το διαθέσιμο νερό του συστήματος, έτσι ώστε δεν είναι δυνατή η ενυδάτωση του πυριτίου. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται ο πολυμερισμός του διοξειδίου του

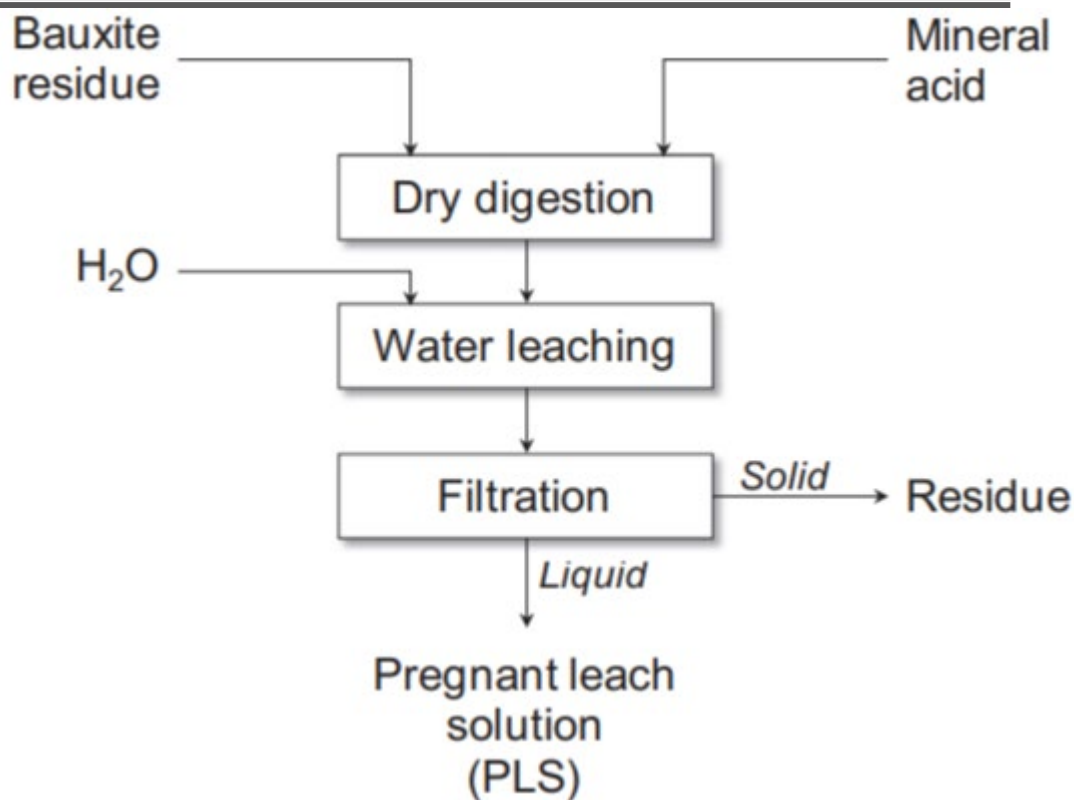
πυριτίου και η αφυδατωμένη πυριτία (δηλ. SiO_2) διηθείται εύκολα. Η ίδια αρχή ισχύει και στη λεγόμενη μέθοδο ωρίμανσης και σκλήρυνσης οξέος, αλλά η τεχνική απαιτεί θερμοκρασίες στην περιοχή των 100-200 °C (Amer et al., 2000)^[31]. Η μέθοδος ξηρής χώνευσης εφαρμόζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία αντιπροσωπεύει το πιο αξιοσημείωτο πλεονέκτημά της.

Προκειμένου να μειωθεί η κατανάλωση νερού και να ενισχυθεί η απόδοση της εκχύλισης των REEs, μελετήθηκε η μέθοδος εκχύλισης πολλαπλών σταδίων λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή κατανάλωση οξέος. Η χαμηλότερη αναλογία εκχύλισης Al/Fe (δηλ. 2:1) ελήφθη υπό τις καταναλώσεις οξέος 788 gHCl/kgBR και 412 gH₂SO₄/kgBR. Οι ίδιες καταναλώσεις οξέος επιτρέπουν μια σχετικά υψηλή εξαγωγή REEs χωρίς να μεταφέρεται πάρα πολύς σίδηρος στο διάλυμα (περίπου 4 % κ.β.). Σε αυτήν την τεχνική εκχύλισης, το λαμβανόμενο διάλυμα διηθείται και επανειλημμένα έρχεται σε επαφή ξανά με στερεά δείγματα που έχουν υποστεί χώνευση σε πολλαπλά στάδια εκχύλισης. Κατά συνέπεια, λαμβάνεται ένα πιο συμπυκνωμένο διάλυμα εκχύλισης και καταναλώνεται λιγότερο νερό. Τα αντίστοιχα δείγματα, που έχουν υποστεί ξηρή χώνευση, παρασκευάστηκαν σε κάθε στάδιο με ανάμιξη της ίδιας αναφερθείσας ποσότητας οξέος. Το στάδιο εκχύλισης νερού πραγματοποιήθηκε πάντα σε αναλογία 5:1 L/S.

Ένα στάδιο ξηρής χώνευσης και ακόλουθης εκχύλισης με νερό περιορίζει την τελική συγκέντρωση των REEs στο διάλυμα εκχύλισης σε περίπου 6-8 mgL⁻¹. Ωστόσο, η συγκέντρωση των REEs αυξήθηκε κατά το επόμενο στάδιο εκχύλισης (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[15].



Εικόνα 4. Διάγραμμα πολυσταδιακής ξηρής χώνευσης καταλοίπων βωξίτη με ακόλουθη εκχύλιση με νερό (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[15]



Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής της ξηρής χώνευσης καταλοίπων βωξίτη, ακολουθούμενη από εξαγωγή μετάλλου μέσω εκχύλισης με νερό (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[45]

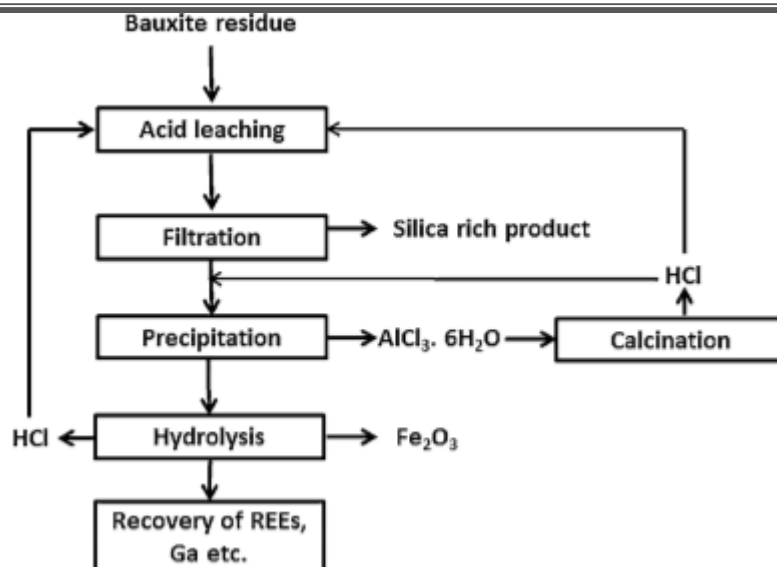
Ο πολυμερισμός της πυριτίας μπορεί να περιοριστεί αποφεύγοντας την υδρόλυση πυριτίας. Η μέθοδος ξηρής χώνευσης επιτρέπει την επεξεργασία πυριτικών ορυκτών με πολύ συμπυκνωμένα ανόργανα οξέα σε ένα σύστημα με ανεπάρκεια νερού σε συνθήκες περιβάλλοντος (Dufresne, 1976)^[28].

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται κάποιες ερευνητικές προσπάθειες που έχουν καταβληθεί με σκοπό την εξαγωγή σπανίων γαιών από ερυθρά ιλύ μέσω εκχύλισης με ανόργανα οξέα.

Πίνακας 2. Εξαγωγή σπανίων γαιών από ερυθρά υλύ με ανόργανα οξέα (Ata Akcil et al. 2018)^[2]

Lixiviant	Concentration of lixiviant (M)	L/S (%)	Duration	Temperature (°C)	Extraction rate (%)	References
H ₂ SO ₄	0.5	50	24 h	25	Y 77%, Yb 52%, La 28%	Ochsenkuhn-Petropulu et al., 1995
H ₂ SO ₄	7	100	60 min	35	Ce 99.9%	Abhilash et al., 2014
H ₂ SO ₄	3	100	60 min	35	La 99.9%	Abhilash et al., 2014
H ₂ SO ₄	0.5	20	120 min	23	Sc 83.8%, Fe 2.2%	Wang et al., 2013
HCl	0.5	50	24 h	25	Sc 80%, Y 96%, Yb 70%, Er 60%, Dy 52%, Nd 52%	Ochsenkuhn-Petropulu et al., 1995
HCl	6	4	60 min	50	Sc, La, Ce 70-80%, Nd, Y, Dy >80%	Borra et al., 2015a
HCl	20%	10	100 min	70	REE 95.16%	Yang et al., 2014
HCl	0.5	20	120 min	23	Sc 80.7%, Fe 1.8%	Wang et al., 2013
HNO ₃	0.5	50	24 h	25	Sc 68%, Y 79%, Yb 60%, Nd 55%, Sm 57%, Eu 50%	Ochsenkuhn-Petropulu et al., 1995
HNO ₃	0.5	20	120 min	23	Sc 80.2 Fe 0.4	Wang et al., 2013
HNO ₃	1-1.5 N	10	60 min	40	Sc 88	Lovasi, 1974
HNO ₃	0.6M	10	120 min	23	70% Sc and REE (Main elements (only 2% Fe)	Lambriani et al., 2015
HNO ₃	0.6 M	20	60 min	23	96% Sc	Ochsenkuhn-Petropulu et al., 2002
NH ₄ HSO ₄	58.70%	14	60 min	RT	80% Sc	Doronin et al., 2014
NH ₄ HSO ₄	8.45%	14	60 min	RT	70% Sc	

Μία από τις διεργασίες για ανάκτηση Sc από κατάλοιπα βωξίτη, που έχουν εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα, σχεδιάστηκε από την Orbite Aluminae Inc., η οποία υπέβαλε ένα δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για μια διαδικασία πολλαπλών σταδίων για την ανάκτηση όλων των στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των REEs, από κατάλοιπα βωξίτη. Το εννοιολογικό διάγραμμα ροής της διεργασίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Το πρώτο στάδιο της διεργασίας περιλαμβάνει επεξεργασία καταλοίπων βωξίτη με διάλυμα HCl σε αυτόκλειστο στους 150-170 °C. Όλα τα συστατικά εκτός από τιτανία και πυριτία διαλύονται. Μετά από διαχωρισμό στερεού-υγρού, το υγρό εκχύλισης υποβάλλεται σε επεξεργασία με αέριο HCl για την αύξηση της συγκέντρωσης του χλωρίου, η οποία βοηθά στην καταβύθιση του AlCl₃.6 H₂O, το οποίο διηθείται από το πλούσιο σε σίδηρο υγρό και μετατρέπεται σε Al₂O₃ με πύρωση στους 900-950 °C. Το στάδιο πύρωσης δημιουργεί αέριο HCl που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στα στάδια εκχύλισης και καταβύθισης αλουμινίου. Το διάλυμα εκχύλισης μετά την απομάκρυνση του αλουμινίου περιέχει FeCl₃ μαζί με άλλα στοιχεία. Το Fe₂O₃ παράγεται από το διάλυμα εκχύλισης με υδρόλυση του FeCl₃ στους 180 °C. Μετά την απομάκρυνση του σιδήρου, το διάλυμα είναι πλούσιο σε Mg, Ca, Na, Ga και REEs. Το μαγνήσιο ανακτάται από το διάλυμα μέσω επεξεργασίας με HCl για την καταβύθιση του MgCl₂ ακολουθούμενη από πύρωση. Οι REEs διαχωρίζονται από το διάλυμα εκχύλισης μέσω συμβατικής εξαγωγής με οργανικό διαλύτη. Τα αλκαλικά μέταλλα ανακτώνται ως υδροξείδια με ηλεκτρόλυση και το HCl οξύ μπορεί να αναγεννηθεί. Οι αποδόσεις ανάκτησης σε αυτήν τη διεργασία είναι περίπου 93 % για το αλουμίνιο και περισσότερο από 90% για τα άλλα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων των REEs (Chenna Rao Borra et al. 2016)^[14].



Εικόνα 6. Διάγραμμα ροής της διεργασίας που αναπτύχθηκε από την Orbite (Richard Boudreault et al. 2015)^[32]

2.3 Απευθείας εκχύλιση με οργανικά οξέα

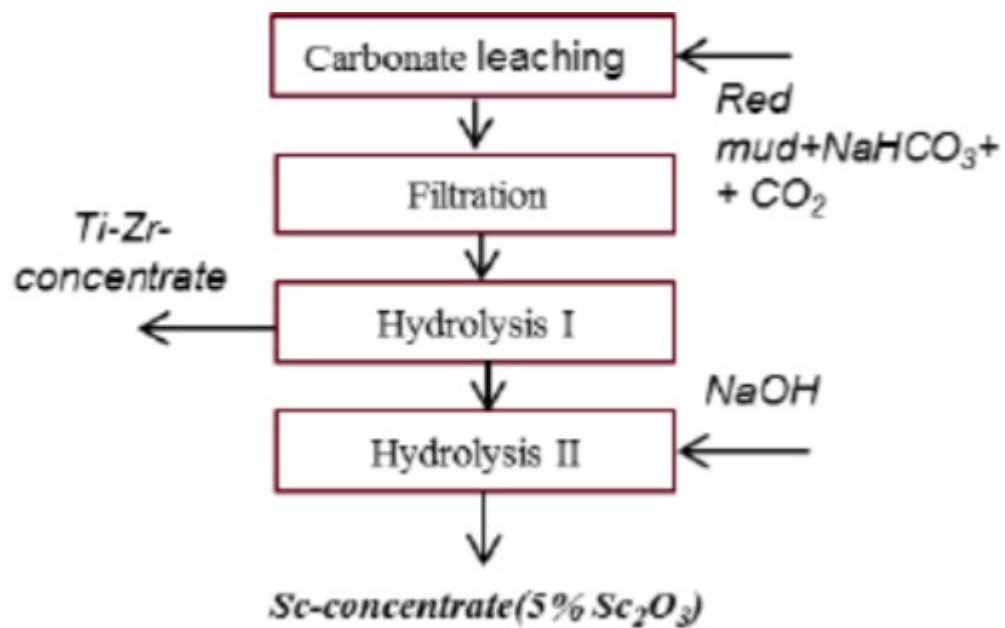
Πέρα από τη χρήση των ανόργανων οξέων, για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οργανικά οξέα, όπως είναι το κιτρικό ($C_6H_8O_7$) και το οξικό (CH_3COOH) (Borra, Mermans et al. 2016)^[33]. Σε αυτή την περίπτωση, η ανάκτηση των σπανίων γαιών κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας μπορεί να βελτιωθεί με τη διεξαγωγή της εκχύλισης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Borra, Blanpain et al. 2016)^[14]. Ένας εναλλακτικός τρόπος έμμεσης χρήσης των οργανικών οξέων είναι η βιοεκχύλιση, δηλαδή η εκχύλιση κατά την οποία τα μέταλλα ενδιαφέροντος εξάγονται από τα κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση μικροοργανισμών (Qu and Lian 2013)^[34]. Συνήθως, δύο είδη μικροοργανισμών χρησιμοποιούνται, τα βακτήρια και οι μύκητες. Ωστόσο, τα βακτήρια δεν είναι κατάλληλα για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη καθώς λόγω του υψηλού pH των καταλοίπων αδυνατούν να επιβιώσουν. Από την άλλη, οι μύκητες διαθέτουν αντοχή στο υψηλής αλκαλικότητας pH των καταλοίπων και εκκρίνουν οργανικά οξέα, αμινοξέα και βιταμίνες υπό την παρουσία ενός οργανικού μέσου με σκοπό το σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα των καταλοίπων βωξίτη. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της βιοεκχύλισης οι σπάνιες γαίες και τα ραδιενεργά στοιχεία εκχυλίστηκαν από τα κατάλοιπα βωξίτη με τον μύκητα RM-10 παρουσία σακχαρόζης. Οι συγγραφείς διαπίστωσαν ότι δύο στάδια εκχύλισης έδιναν καλύτερες ανακτήσεις σπανίων γαιών από ότι ένα στάδιο (Qu and Lian 2013)^[34]. Σε άλλη έρευνα χρησιμοποιήθηκε ο μύκητας *Aspergillus niger* για τη βιοεκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας. Τα αποτελέσματα στον πρώτο αντιδραστήρα έδειξαν ότι η ανάκτηση σκανδίου αγγίζει το 44 % με αντίστοιχη πυκνότητα πολφού 2 % , ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας η ανάκτησή του αγγίζει μόλις το 30 % με πυκνότητα πολφού 10 % (Qu, Li et al. 2015)^[35].

2.4 Εκχύλιση με $NaHCO_3$

Η ρωσική εταιρεία παραγωγής αλουμινίου Rusal έχει αναπτύξει μια διεργασία εξαγωγής

σκανδίου με βάση την εκχύλιση με όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3) από τα κατάλοιπα βωξίτη. Η μέθοδος της ανθρακοποίησης συμβάλλει στην αύξηση της αποτελεσματικότητας κατά την επεξεργασία της ερυθράς ιλύος τόσο με την άμεση ανάκτηση σκανδίου, όσο και με τη μείωση των αποβλήτων που θα προέρχονταν από τη χρήση των οξέων. Τα εργοστάσια παραγωγής αλουμινίου της Rusal που βρίσκονται στη Ρωσία παράγουν 2 εκ. τόνους ερυθράς ιλύος ετησίως με περιεκτικότητα σε σκάνδιο που κυμαίνεται μεταξύ 40-240 ppm (Petrakova, Panov et al. 2016)^[36].

Στα κατάλοιπα βωξίτη που επεξεργάζεται η Rusal το σκάνδιο βρίσκεται εγκλωβισμένο στις φάσεις του διασπόρου και όχι του αιματίτη, όπως συμβαίνει στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη. Η εκχύλιση των καταλοίπων λαμβάνει χώρα σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Με τη χρήση του όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) βρέθηκε ότι αυξάνεται η διαλυτότητα σε σκάνδιο, ενώ όταν το NaHCO_3 διασπάται σε ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3), η ανάκτηση του σκανδίου μειώνεται. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο χρειάζεται η διοχέτευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Τα πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η μείωση των περιβαλλοντικών ρύπων, ενώ παράλληλα μειώνεται το pH των καταλοίπων γύρω στο 8 για την αποτελεσματικότερη απόθεση τους. Δύο βασικά μειονεκτήματα της διεργασίας είναι η μικρή ανάκτηση του σκανδίου (< 30 %) και η αδυναμία εκχύλισης των υπόλοιπων σπανίων γαιών (Petrakova, Panov et al. 2015)^[37].



Εικόνα 7. Η διεργασία που σχεδιάστηκε από τη Rusal με σκοπό την εξαγωγή σκανδίου

2.5 Σύγκριση των εκχυλιστικών μέσων

Η εκχύλιση με οξύ σε υψηλή πίεση (HPAL) μπορεί να περιορίσει τη διάλυση όχι μόνο πυριτίου, αλλά και τιτανίου, αλουμινίου και σιδήρου, καθώς η υδρόλυση των ιόντων αυτών των στοιχείων πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επομένως, η κατανάλωση οξέος μπορεί να μειωθεί. Εφόσον οι REEs δεν υδρολύονται υπό αυτές τις συνθήκες, μπορούν να ανακτηθούν επιλεκτικά από το διάλυμα (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[38]. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε επεξεργασμένα κατάλοιπα βωξίτη περισσότερο από το 90 % του

Sc₂O₃ εκχυλίστηκε με 6-8 mol/L φωσφορικό οξύ στους 120-140 °C για 60-90 λεπτά και αναλογία υγρού-στερεού 10-12 mL/g. Η παρουσία φωσφορικού οξέος προκάλεσε την εκχύλιση του σκανδίου λόγω της αυξημένης διάλυσης του περοβσκίτη, ο οποίος μετατράπηκε σε CaHPO₄ και (TiO)₃(PO₄)₂ και έπειτα το TiO₂ καταβυθίζεται μέσω υδρόλυσης του TiO²⁺ (Guanghui Li et al. 2018)^[39].

Η απευθείας εκχύλιση με ανόργανα οξέα έχει ως αποτέλεσμα πολλές ακαθαρσίες, όπως Fe³⁺ και Al³⁺, στο διάλυμα εκχύλισης, το οποίο έχει αρνητική επίδραση στην επακόλουθη διαδικασία για την ανάκτηση του σκανδίου. Ο Fe³⁺ μπορεί αναπόφευκτα να συν-εκχυλιστεί όταν το σκάνδιο εξάγεται από το όξινο διάλυμα εκχύλισης (Fanyue Meng et al. 2019)^[2]. Παρόλο που η συμβατική απευθείας εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με οξύ επιτρέπει υψηλή εξαγωγή REEs με χαμηλή διάλυση σιδήρου (Rivera et al., 2017)^[40], η συγκέντρωση REEs στο διάλυμα εκχύλισης (5-9 mg*L⁻¹) εξακολουθεί να είναι περίπου εκατό φορές χαμηλότερη από τη συγκέντρωση σιδήρου (περίπου 900 mg L⁻¹), η οποία εμποδίζει την εξαγωγή REEs σε περαιτέρω επεξεργασία, για παράδειγμα στο στάδιο εξαγωγής με οργανικό διαλύτη (Onghena et al., 2017)^[41].

Ο σχηματισμός gel πυριτίας αντιπροσωπεύει ένα σοβαρό μειονέκτημα στην εξαγωγή μετάλλων από μεταλλεύματα και κατάλοιπα επεξεργασίας με υδρομεταλλουργικές μεθόδους επειδή τα ζελατινώδη διαλύματα δεν μπορούν πλέον να διηθηθούν (Abkhoshk et al., 2014)^[42]; Queneau and Berthold, 1986^[43]; Shi et al., 2017^[44]; Zhang et al., 2016b^[45]). Επιπλέον, αυτό το ζελατινώδες ίζημα μπορεί να τυφλώσει τα σωματίδια του μεταλλεύματος από περαιτέρω διάλυση και να μειώσει σημαντικά την κινητική της εκχύλισης (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[15]. Πολλές προηγούμενες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε διεργασίες απευθείας εκχύλισης, στις οποίες HCl, H₂SO₄ ή HNO₃ έχουν χρησιμοποιηθεί ως εκχυλιστικά μέσα. Σε αυτές τις μελέτες, υψηλότερες αποδόσεις εκχύλισης έχουν επιτευχθεί σε υψηλότερη συγκέντρωση οξέος, η οποία έχει το μειονέκτημα της υψηλής συνεξαγωγής σιδήρου ως ακαθαρσία. Επιπλέον, πολλές μελέτες χρησιμοποίησαν μικρές αναλογίες στερεού προς υγρό (S/L), οι οποίες οδήγησαν στη δημιουργία μεγάλων όγκων πολύ όξινων λυμάτων και καταλοίπων (Borra et al., 2016a^[14]; Liu and Li, 2015^[46]; Wang et al., 2011^[42]; Zhang et al., 2016^[43]). Επιπλέον, ορισμένες μελέτες έχουν αναφέρει υψηλή διάλυση διοξειδίου του πυριτίου κατά τη διάρκεια της εκχύλισης με οξύ υπό ορισμένες συνθήκες. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πολυμερισμό γέλης πυριτίας και συνεπώς σε μειωμένη απόδοση εξαγωγής εάν δεν αντιμετωπιστεί με πρόσθετη επεξεργασία (Alkan et al., 2018)^[27]. Παρόλο που η συμβατική εκχύλιση με διαφορετικά ανόργανα οξέα (π.χ. HCl, H₂SO₄, HNO₃) μπορεί μερικώς ή πλήρως να εξαγάγει REEs από κατάλοιπα βωξίτη, η διεργασία της εκχύλισης ελέγχεται με διάχυση εντός σωματιδίων καθώς τα μέταλλα μεταφέρονται από τη στερεά φάση στο διάλυμα μέσω ρωγμών και πόρων που υπάρχουν στα σωματίδια (Liu et al., 2009^[49]; Reid et al., 2017^[50]). Ωστόσο, η συν-διάλυση πυριτίου και σιδήρου αντιπροσωπεύει ένα μειονέκτημα στην επεξεργασία κατά τη φορά του ρεύματος (π.χ. εξαγωγή με οργανικό διαλύτη ή ιοντοεναλλαγή). Η υψηλή συγκέντρωση πυριτίου στο διάλυμα εκχύλισης μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό γέλης πυριτίας, η οποία επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης καθώς το ζελατινώδες διάλυμα δεν μπορεί πλέον να διηθηθεί. Πιστεύεται ότι αυτά τα συσσωματώματα μπορούν να δρουν ως αντίσταση στο όξινο διάλυμα καθώς απορροφώνται εν μέρει στην επιφάνεια των ορυκτών καταλοίπων βωξίτη (Rivera et al., 2017b)^[51]. Εν τω μεταξύ, η συνδιαλυτοποίηση του σιδήρου είναι επιζήμια καθώς είναι δύσκολο να τον διαχωριστεί από τις σπάνιες γαίες, ιδιαίτερα από το σκάνδιο, απαιτώντας μεγάλη ποσότητα αντιδραστηρίων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας κατά τη φορά του ρεύματος. Τα ιόντα σκανδίου(III) υπάρχουν στο πλέγμα του οξειδίου του σιδήρου(III) (Vind et al., 2018a^[52]; Zhang et al., 2017^[53]), το οποίο περιορίζει την πλήρη διάλυση του (Borra et al., 2015^[12]; Rivera et al., 2017a^[40]). Επομένως, ο σίδηρος πρέπει να απομακρυνθεί εκ των προτέρων για να βελτιωθεί η εξαγωγή και η εκλεκτικότητα των REEs.

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης με HCl σε πολλαπλά στάδια, η συγκέντρωση του σκανδίου αυξήθηκε από $7,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 1 σε συγκέντρωση $19,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 5. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια με H₂SO₄, η συγκέντρωση του σκανδίου αυξήθηκε από $5,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 1 έως $14,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 5. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του πυριτίου και στα δύο συστήματα, δηλαδή HCl και H₂SO₄, παρέμεινε κάτω από $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, έτσι ώστε δεν πραγματοποιήθηκε σχηματισμός γέλης κατά τα διάφορα στάδια. Επομένως, η εκχύλιση πολλαπλών σταδίων επιτρέπει την επιτυχή αύξηση της συγκέντρωσης των REEs, αλλά και τη συγκέντρωση των κύριων μετάλλων. Όταν χρησιμοποιήθηκε HCl, επιτεύχθηκε υψηλότερη συγκέντρωση σιδήρου σε σύγκριση με τη μέθοδο που βασίζεται στο H₂SO₄. Αυτό προκλήθηκε από τις χαμηλότερες τιμές pH που επιτεύχθηκαν με HCl στα διάφορα στάδια, αλλά επίσης λόγω της χαμηλής διαλυτότητας των πυριτικών ενώσεων. Η συγκέντρωση αλουμινίου ήταν παρόμοια και με τα δύο οξέα (περίπου $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 5), αλλά η συγκέντρωση του τιτανίου ήταν ελαφρώς υψηλότερη με το H₂SO₄ ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 5) σε σύγκριση με τη συγκέντρωση που επιτεύχθηκε με HCl ($0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ στο στάδιο 5). Ο καθαρισμός μέρους του υγρού εκχύλισης κατά την επεξεργασία των καταλοίπων βωξίτη σε πολλαπλά στάδια μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της συγκέντρωσης των κύριων μετάλλων, ιδίως του σιδήρου.

Η παρούσα μέθοδος επιτρέπει την επεξεργασία πολύ περισσότερων καταλοίπων βωξίτη με σημαντική μείωση στην κατανάλωση νερού. Η κατανάλωση νερού μειώθηκε από $5,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{g BR}$ στο στάδιο 1 σε περίπου $2,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{g BR}$ στο στάδιο 5. Αυτό προκλήθηκε από την επεξεργασία φρέσκων καταλοίπων βωξίτη και τη χαμηλή ποσότητα νερού που προστέθηκε κατά τη διάρκεια των διαφόρων σταδίων. Η αύξηση της επεξεργασίας καταλοίπων βωξίτη μπορεί να συμβάλει στη μείωση των αποθεμάτων και του κόστους που σχετίζεται με την αποθήκευση, τα οποία αποτελούν μείζονες ανησυχίες για τους παραγωγούς αλουμίνιας (Rodolfo Marin Rivera et al. 2018)^[15].

Η ξηρή χώνευση έχει το πλεονέκτημα της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και της γρήγορης κινητικής εκχύλισης με νερό χωρίς πολυμερισμό της γέλης πυριτίας. Ωστόσο, η κατανάλωση οξέος είναι ελαφρώς υψηλή ($788 \text{ g HCl}/\text{kg}$ καταλοίπων βωξίτη και $412 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ καταλοίπων βωξίτη σε συστήματα εκχύλισης πολλαπλών σταδίων) ενώ η αποτελεσματικότητα εξαγωγής των REEs συμπεριλαμβανομένου του σκανδίου είναι αρκετά χαμηλή, κάτω από 40 % (Rivera et al., 2018)^[15]. Το κύριο πρόβλημα της χρήσης παραδοσιακών μεθόδων εκχύλισης κατά την αντιμετώπιση υλικών πλούσιων σε Si είναι ο σχηματισμός gel πυριτίας, και αυτό καταργήθηκε πλήρως και στις τρεις περιπτώσεις κατά την εφαρμογή της μεθόδου ξηράς χώνευσης. Διαπιστώθηκε ότι σε σύγκριση με τις συνθήκες άμεσης εκχύλισης, υπάρχει μια ορισμένη καταστολή της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης λόγω της κινητικής ταχέως αντίδρασης και του σχηματισμού θεικών αλάτων ως ένα περιβάλλον στρώμα, το οποίο εμποδίζει το οξύ να διεισδύσει στον πυρήνα σωματιδίων. Ωστόσο, αυτή η καταστολή ήταν πιο έντονη στην περίπτωση της όξινης σκωρίας όπου Ti (< 10%) και Si (< 3%) περιορίστηκαν επιτυχώς, γεγονός που ευνοεί την εκλεκτική εκχύλιση Sc με απόδοση 70 %. Επομένως, η ξηρή χώνευση ήταν μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την επεξεργασία σκωριών που έχουν εξαντληθεί από Fe, ξεπερνώντας σαφώς την άμεση εξαγωγή Sc από ερυθρά ιλύ, όπου οι συμβατικές οδοί είναι ακατάλληλες λόγω του σχηματισμού gel Si.

Αν και ο εξοπλισμός χειρισμού μιας τέτοιας διαδικασίας θα πρέπει να είναι πολύ ανθεκτικός στη διάβρωση λόγω της χρήσης συμπυκνωμένων οξέων, η κατανάλωση οξέος και η διάρκεια λειτουργίας είναι χαμηλότερες, καθώς ο χειρισμός της διαδικασίας είναι ευκολότερος από τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης που εφαρμόζονται στην ερυθρά ιλύ. (Gözde Alkan et al. 2019)^[54].

Εν κατακλείδι, σύμφωνα και με τις περισσότερες έρευνες φαίνεται ότι τα ανόργανα οξέα

υπερτερούν γενικά σε απόδοση εκχύλισης και κόστος από τα οργανικά. Από την άλλη πλευρά, η εκχύλιση με αλκάλια πλεονεκτεί στο στάδιο της εξουδετέρωσης, καθώς παρά τη μικρότερη ανάκτηση σκανδίου, η συνολική διεργασία αποδεικνύεται οικονομική. Ωστόσο αυτή η εφαρμογή περιορίζεται σε κατάλοιπα βωξίτη από τη Ρωσία. Τέλος, η ευρεσιτεχνία της Orbite, παρόλο που επιτυγχάνει πολλαπλή ανάκτηση μετάλλων και την ανακύκλωση του εκχυλιστικού μέσου, απαιτεί αυξημένο κόστος συντήρησης λόγω έντονα διαβρωτικών συνθηκών.

2.6 Συνδυαστικές πυρο- και υδρομεταλλουργικές τεχνικές

Ο Chena και οι συνεργάτες του έχουν αποδείξει ότι το 85 % του σιδήρου στα κατάλοιπα βωξίτη θα μπορούσε να ανακτηθεί με τήξη στους 1500–1600 °C παρουσία βολλαστονίτη (CaSiO₃) και γραφίτη. Το τιτάνιο και οι REEs εμπλουτίστηκαν αποτελεσματικά στη σκωρία, από την οποία το 95 % των Ti και το 70 % των REEs εκχυλίστηκαν χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα.

Πολλές REEs στα κατάλοιπα βωξίτη όπως οι La₂O₃, Ce₂O₃ και Y₂O₃ εμπλουτίστηκαν μετά την απομάκρυνση του σιδήρου, της πυριτίας και της αλουμίνας. Μετά από εκχύλιση με φωσφορικό οξύ ακολουθούμενη από εξαγωγή με τον οργανικό διαλύτη P204 για την ανάκτηση του Sc₂O₃, το TiO₂ βρέθηκε επίσης να συνδιαλύεται με το Sc₂O₃. Το γεγονός αυτό ήταν δυσμενές για την εξαγωγή σκανδίου με οργανικό διαλύτη λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητάς TiO₂ και της εύκολης υδρόλυσης κατιόντων τιτανίου, τα οποία σχηματίζουν ένα αδιάλυτο ίζημα. Επομένως, πραγματοποιήθηκε περαιτέρω διαχωρισμός του Sc₂O₃ από TiO₂ ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος, το οποίο θα διευκόλυνε την υδρόλυση των διαλυτών κατιόντων τιτανίου και θα συγκρατούσε τη διάλυση του Sc₂O₃ (Bona Deng et al. 2018)^[55].

Πίνακας 3. Οι κύριες χημικές συστάσεις των εκχυλισμένων με διαφορετικά υγρά/wt.% καταλοίπων βωξίτη (Bona Deng et al. 2018)^[55]

Leaching conditions	Leaching ratio/%				
	TiO ₂	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
H ₃ PO ₄ (8 M, 120°C)	< 2	82.5	90.9	75.6	81.9
H ₂ SO ₄ (8 M, 120°C)	96.3	24.8	26.3	80.5	29.4
HNO ₃ (8 M, 120°C)	19.9	17.5	13.3	69.2	42.5

Η τήξη της ερυθράς ιλύος σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου (EAF) οδήγησε σε ανάκτηση χυτοσιδήρου 95 % και απόδοση σε μια σκωρία εμπλουτισμένη με Sc, Ti και REE, των οποίων η κρυσταλλικότητα και η χημεία μπορούν να ελεγχθούν από παράγοντες ροής και ρυθμούς ψύξης. Παρ'όλα αυτά, σκωρίες που έχουν υποστεί επεξεργασία σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου (EAF) με εξαντλημένη περιεκτικότητα σε Fe εμπλουτίζονται επίσης από άποψη περιεκτικότητας σε SiO₂, ειδικά για τις περιπτώσεις όπου το SiO₂ χρησιμοποιείται ως ρευστό κατά την πυρομεταλλουργική διεργασία. Αυτό προκαλεί σημαντικές δυσκολίες για την απευθείας εκχύλιση με οξύ που θα μεγεθύνει το κοινό πρόβλημα σχηματισμού gel πυριτίου (Queneau and Berthold, 1986)^[43].

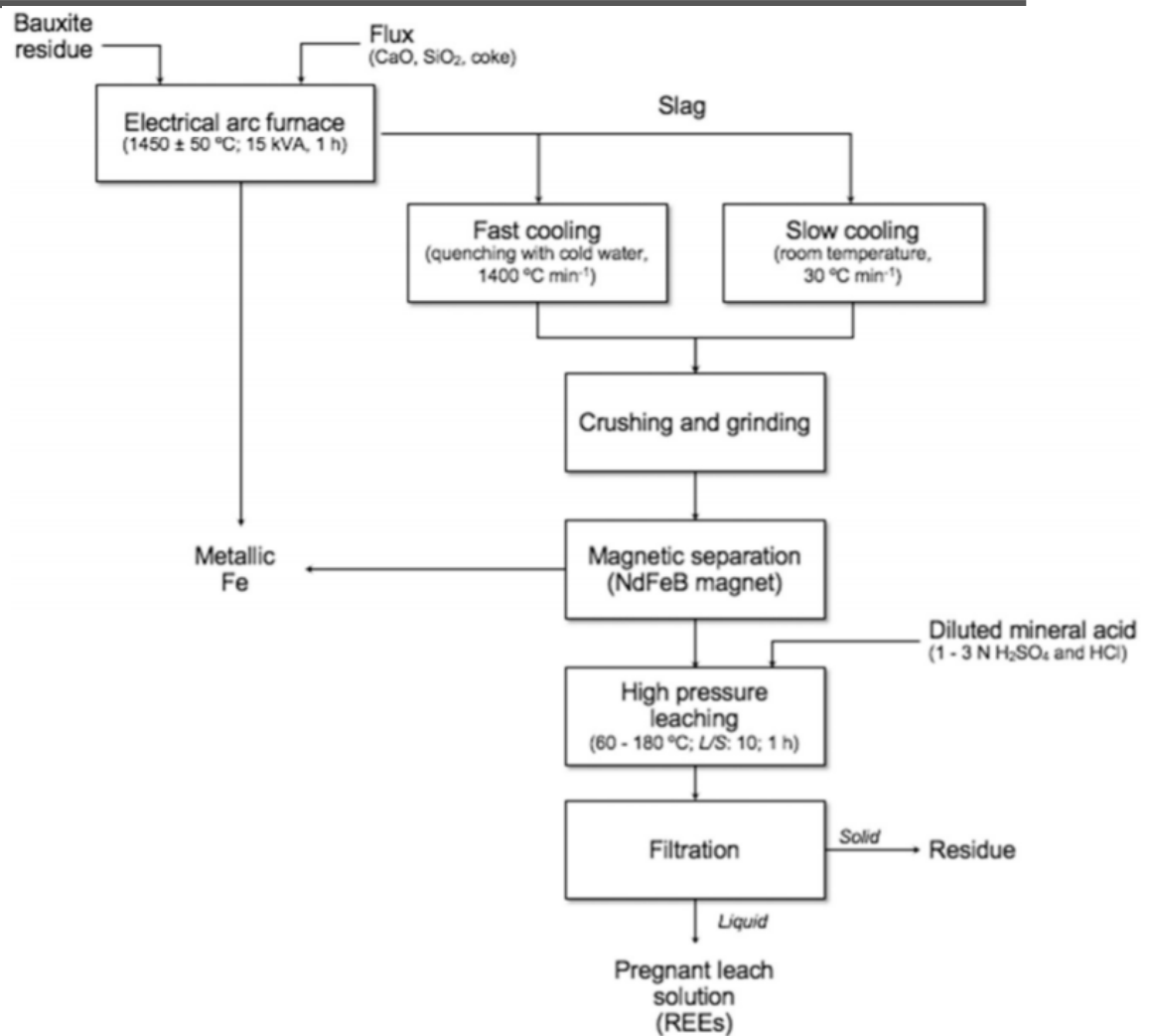
Η εκχύλιση με οξύ κατόπιν προεπεξεργασίας με μικροκύματα χρησιμοποιεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας με ακτινοβολία μικροκυμάτων πριν από την εκχύλιση με αραιωμένο H₂SO₄ (1,5 M) θερμαινόμενο σε αυξημένη θερμοκρασία (90 °C) και υποβαλλόμενο σε έντονη ανάδευση (1000 rpm) για την επιτάχυνση της κινητικής διάλυσης ενισχύοντας την εξωτερική διάχυση σε και-από το χύμα υγρό στην επιφάνεια των σωματιδίων. Το στάδιο επεξεργασίας με μικροκύματα χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της εξαγωγής αυξάνοντας την επιφάνεια του σωματιδίου, μειώνοντας το μέσο μέγεθος σωματιδίων και σχηματίζοντας πόρους ναοκλίμακας. Συγκρίθηκαν

οι αναλογίες HCl, HNO₃ και H₂SO₄ σε διάφορες συγκεντρώσεις, θερμοκρασίες και αναλογίες στερεών προς υγρά (S/L), και το H₂SO₄ στο 1,5 M, 90 °C και S/L 1/15 επιλέχθηκαν ως οι βέλτιστοι παράμετροι εκχύλισης, όσον αφορά τον συμβιβασμό μεταξύ της αποτελεσματικότητας της εξαγωγής και των οικονομικών της διεργασίας: η υψηλή τιμή του Sc δικαιολογεί τον υψηλό ρυθμό κατανάλωσης οξέος και την αραιωμένη αναλογία S/L που χρησιμοποιείται, που αντιστοιχεί σε περίπου 2,3 τόνους H₂SO₄ ανά τόνο καταλοίπων βωξίτη.

Η προτεινόμενη διεργασία περιλαμβάνει διαδοχική καταβύθιση δύο σταδίων, πρώτα με ανθρακικό μαγνήσιο (MgCO₃) για την καταβύθιση των ακαθαρσιών Fe, Ti και Al, και στη συνέχεια με ανθρακικό νάτριο (Na₂CO₃) για την καταβύθιση αδιάλυτου ανθρακικού σκανδίου και σπάνιων γαιών (REE₂(CO₃)₃). Οι ανθρακικές REEs μπορούν στη συνέχεια να εξευγενιστούν με επαναδιάλυση σε HCl, επιτρέποντας την εκ νέου καταβύθιση ως οξαλικό/-ές Sc/REEs (REE₂(C₂O₄)₃) μέσω της προσθήκης οξαλικού οξέος, το οποίο έχει υψηλή εκλεκτικότητα για REEs και Sc. Τα οξαλικά άλατα μπορούν στη συνέχεια να μετατραπούν στη μορφή του τελικού προϊόντος τους, μικτά οξειδία σπάνιων γαιών (REE₂O₃), με πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η διαδοχική προσέγγιση καταβύθισης χρησιμοποιώντας ανθρακικό μαγνήσιο και ανθρακικό νάτριο είναι παρόμοια με τα βήματα ανάκτησης REEs που χρησιμοποιούνται σε ορισμένες διεργασίες μεταλλεύματος REE που αναπτύσσονται αυτήν τη στιγμή (John Anawati et al. 2018)^[56].

Η τήξη των καταλοίπων βωξίτη οδηγεί στην αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου για την παραγωγή χυτοσιδήρου, δηλαδή ενός μεταλλικού προϊόντος που παράγεται από μια κάμινο με περιεκτικότητα σε σίδηρο συνήθως άνω του 90% κ.β. (Alkan et al., 2017^[57]; Jayasankar et al., 2012^[58]), και μια σκωρία πλούσια σε REEs (Borra et al., 2016b^[18]; Kaußen and Friedrich, 2015^[59]; Yagmurclu et al., 2017^[60]). Η διαδικασία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση ρευστών ή/και την υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αλουμίνης. Ο σχετικά μεγάλος όγκος ροών μπορεί να αυξήσει όχι μόνο την κατανάλωση ενέργειας κατά τη διάρκεια της τήξης, αλλά και την κατανάλωση οξέος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Η απομάκρυνση της αλουμίνης με έψηση με αλκάλια πριν από τη διεργασία της τήξης προτάθηκε από το Borra και τους συνεργάτες του για τη μείωση της κατανάλωσης ρευστών (Borra et al., 2017^[60]; Kaußen and Friedrich, 2015^[59]). Αν και η μέθοδος επιτρέπει την ανάκτηση της αλουμίνης ως πολύτιμο υποπροϊόν, το στάδιο της έψησης πρέπει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες περίπου 500 °C (όταν χρησιμοποιείται NaOH ως αναγωγικό μέσο), ενώ το στάδιο της τήξης πραγματοποιείται στους 1500 °C χωρίς τη χρήση ρευστών για την απομάκρυνση του σιδήρου. Παρόλο που η κατανάλωση ενέργειας της διαδικασίας είναι περίπου 3,5 GJ*τόνο⁻¹, δηλαδή παρόμοια με την κατανάλωση ενέργειας που αναφέρεται από την άμεση (αναγωγική) τήξη καταλοίπων βωξίτη (Borra et al., 2016c)^[62], ο όγκος σκωρίας που παράγεται από αυτήν τη διεργασία είναι περίπου 50% χαμηλότερος από τον όγκο της σκωρίας που παράγεται από τη διαδικασία άμεσης τήξης, η οποία περιορίζει την ποσότητα των REEs που μπορούν να ανακτηθούν περαιτέρω. Η αναγωγική τήξη επιτρέπει το διαχωρισμό του σιδήρου από τις σπάνιες γαίες που μπορούν να εμπλουτιστούν πολύ, μαζί με μια σημαντική ποσότητα αλουμινίου και πυριτίου, στη φάση της σκωρίας. Οι REEs μπορούν στη συνέχεια να εξαχθούν με εκχύλιση της σκωρίας με ανόργανα οξέα. Η αποτελεσματικότητα της εξαγωγής των REEs από τη σκωρία κατά την εκχύλιση, ωστόσο, καθορίζεται από την ορυκτολογική σύνδεσή τους κατά τη στερεοποίηση της σκωρίας μετά την τήξη. Έχει αναφερθεί ότι η φάση του περοβσκίτη (CaTiO₃), που σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης, έχει τη δυνατότητα μετατροπής των λανθανιδών σε στερεά διαλύματα τιτανίου, Ca_xLn_(1-x)TiO₃, οι οποίες είναι πολύ δύσκολο να εκχυλιστούν. Ωστόσο, ο σχηματισμός τους μπορεί να αποφευχθεί εφαρμόζοντας ένα γρήγορο ρυθμό ψύξης (ή ταχεία στερεοποίηση) της σκωρίας (Borra et al., 2017^[62]; Shrivastava et al., 2004^[63]).

Έχει αναφερθεί ότι κατά τη διάρκεια της συμβατικής εκχύλισης των καταλοίπων βωξίτη με οξύ σε θερμοκρασία δωματίου, επιτυγχάνεται ουσιαστική αποσύνθεση πυριτικών ενώσεων, η οποία προάγει τη διάλυση του πυριτίου και, κατά συνέπεια, το διάλυμα της εκχύλισης δεν μπορεί πλέον να διηθηθεί λόγω του πολυμερισμού των μονομερών πυριτίας (Rivera et al., 2017b^[51], 2018^[15]). Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης διοξειδίου του πυριτίου στη σκωρία, η εκχύλιση με οξύ σε θερμοκρασία δωματίου δεν μπορεί πλέον να ληφθεί υπόψη λόγω του πολυμερισμού της πυριτίας. Ως εκ τούτου, η εκχύλιση με οξύ σε υψηλή πίεση (ή HPAL), δηλαδή η εκχύλιση με οξύ που πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία σε αυτόκλειστο, δεν μπορεί μόνο να αποφύγει προβλήματα που σχετίζονται με το σχηματισμό της γέλης πυριτίας, αλλά και με τον περιορισμό άλλων σημαντικών μετάλλων όπως το τιτάνιο λόγω της υδρόλυσης του σε υψηλή θερμοκρασία (Huang et al., 2015)^[64]. Επομένως, η κατανάλωση οξέος μπορεί να μειωθεί και η εξαγωγή REEs μπορεί να γίνει εκλεκτικά.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής για αναγωγική τήξη καταλοίπων βωξίτη και ακόλουθη εκχύλιση της παραγόμενης σκωρίας με οξύ σε υψηλή πίεση (Rodolfo Marin Rivera et al. 2019)^[6]

Ο σίδηρος διαχωρίστηκε επιτυχώς από ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιώντας διαφορετικά μίγματα κοκ, CaO και SiO₂ σε θερμοκρασία 1500 °C. Μετά τη θέρμανση, η αργή στερεοποίηση της σκωρίας σε θερμοκρασία δωματίου είχε ως αποτέλεσμα πιο κρυσταλλικές φάσεις από τη σκωρία που υπέστη βαφή (γρήγορη ψύξη). Η σκωρία III, που υπόκειται σε αργή ψύξη, χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για την εκλεκτική ανάκτηση σπανίων γαιών από την HPAL λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πυρίτιο, αλουμίνιο και σίδηρο. Η HPAL σκωριών που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια της τήξης καταλοίπων βωξίτη καταστέλλει αποτελεσματικά τη συνδιαλυτοποίηση πυριτίου και τιτανίου, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες άνω των 100-120 °C. Η HPAL με HCl επιτρέπει εκχύλιση έως 90 % κ.β. σκανδίου και περίπου 95 % κ.β. υτρίου, λανθανίου και νεοδυμίου σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C. Ωστόσο, εκτελώντας HPAL με H₂SO₄, η εκχύλιση του σκανδίου έφτασε το 95 % κ.β. στους 150 °C, ενώ η απόδοση εκχύλισης του υτρίου, του λανθανίου και του νεοδυμίου ήταν περίπου 40% κ.β. Ο σχηματισμός CaSO₄ κατά τη διάρκεια της HPAL με H₂SO₄ εμποδίζει τη διάλυση του TiO₂, αλλά και τη διάλυση άλλων REEs, με λιγότερη επίδραση στην εξαγωγή σκανδίου. Εν τω μεταξύ, η εξαγωγή του λανθανίου και του νεοδυμίου περιορίζεται πιθανώς από τη χημική τους σύνδεση στη φάση του περοβσκίτη και/ή από την προσρόφηση τους στην επιφάνεια των ορυκτών οξειδίων πυριτίου/αργιλίου. Παρ' όλα αυτά, ο σχηματισμός θεικών αλάτων οδηγεί σε αύξηση της εκλεκτικότητας του σκανδίου έναντι των άλλων REEs. Οι βέλτιστες συνθήκες που καθορίστηκαν από τη σκωρία αναφοράς εφαρμόστηκαν με επιτυχία σε άλλες σκωρίες από τήξη καταλοίπων

βωξίτη. Η HPAL με HCl στους 120 °C απέθηκε να επιτύχει υψηλές αποδόσεις εξαγωγής για τα ύτριο, λανθάνιο και νεοδύμιο (> 90% κ.β.), αλλά η σκωρία II που υποβλήθηκε σε γρήγορη ψύξη (άμορφη σκωρία) είχε ως αποτέλεσμα την υψηλότερη απόδοση εκχύλισης του σκανδίου (περίπου 85 wt %). Η επεξεργασία της σκωρίας I και III, όπου αμφοότερες υποβλήθηκαν σε αργή ψύξη, με H₂SO₄ στους 150 °C, οδήγησε επίσης σε ουσιαστική διάλυση σκανδίου (περίπου 90 % κ.β.), αλλά με πολύ χαμηλή διάλυση άλλων REEs. Περίπου 70 % κ.β. σκανδίου μπορεί να ανακτηθεί από (μη κατεργασμένα) κατάλοιπα βωξίτη με HPAL μαζί με υψηλή διάλυση από άλλα κύρια στοιχεία (αλουμίνιο, σίδηρος, τιτάνιο και πυρίτιο) (Rodolfo Marin Rivera et al. 2019)^[16].

2.7 Έψηση με θειικό οξύ

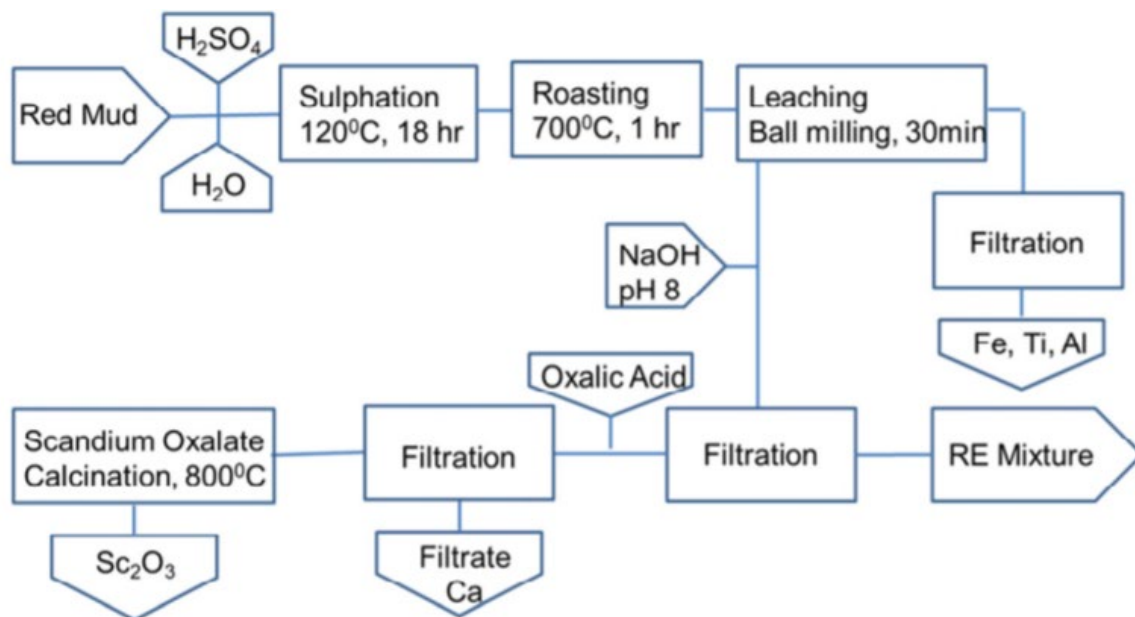
Μεταλλικά οξειδία στα κατάλοιπα βωξίτη μετασηματίστηκαν αρχικά στα αντίστοιχα θειικά τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έψησης με θείωση, ενώ το Si είχε τη μορφή μακρομοριακού πυριτικού οξέος. Τα θειικά άλατα του τιτανίου, του σιδήρου (III) και του αλουμινίου άρχισαν να αποσυντίθενται στα αντίστοιχα οξειδία όταν η θερμοκρασία έψησης ήταν 544 °C, 683°C και 716.6°C, αντίστοιχα. Το θειικό σκάνδιο ήταν σταθερό όταν η θερμοκρασία έψησης ήταν κάτω από 850°C. Περίπου το 90% του σκανδίου μπορεί να ανακτηθεί υπό τις βέλτιστες συνθήκες: θερμοκρασία έψησης 850°C, χρόνος έψησης 60 λεπτά, συμπυκνωμένο θειικό οξύ για συγκέντρωση καταλοίπων βωξίτη 1 ml/g, θερμοκρασία εκχύλισης 60°C, χρόνος εκχύλισης 40 λεπτά και αρχική αναλογία υγρού προς κατάλοιπα βωξίτη 8:1 ml/g.

Προκειμένου να ανακτηθεί εκλεκτικά το σκάνδιο από τα κατάλοιπα βωξίτη, ο Borra και οι συνεργάτες του και ο Liu και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου με μια διαδικασία θείωσης, έψησης και εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με 44% κ.β. και 38,9% κ.β. Fe₂O₃, αντίστοιχα. Περίπου 60-70% σκάνδιο κατάφερε να εξαχθεί και οι κύριες ακαθαρσίες ήταν Na, Al και Ca στο διάλυμα εκχύλισης. Ο Liu και οι συνεργάτες του ανέφεραν επίσης ότι το NaFe(SO₄)₂ και το NaAl(SO₄)₂ ήταν τα κύρια θειικά μέταλλα λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε νάτριο στη διαδικασία έψησης. Τα χημικά συστατικά των καταλοίπων βωξίτη έχουν μεγάλη επίδραση στη μετάβαση φάσης των θεικών μετάλλων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έψησης με θείωση.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η εμφάνιση σκανδίου έχει ισχυρή συσχέτιση με τον αιματίτη και τον γκαιτίτη σε βωξίτες και κατάλοιπα βωξίτη. Το σκάνδιο στον αιματίτη και τον γκαιτίτη υπάρχει με τη μορφή ισόμορφης υποκατάστασης Sc³⁺ και Fe³⁺ και απορρόφησης, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα διοξειδία του τιτανίου και τα οξυδροξείδια αργιλίου (δηλ., διάσπορο και βαιμίτης) είναι δευτερεύοντες φορείς σκανδίου. Έτσι, όταν το σκάνδιο διαχωρίζεται εκλεκτικά από τα κατάλοιπα βωξίτη, η αλλαγή της περιεκτικότητας σε Fe₂O₃ μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση των ορυκτών και την αποσύνθεση των θεικών μετάλλων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας έψησης με θείωση (Fanyue Meng et al. 2019)^[2].

Μια διαδικασία τεσσάρων βημάτων αναπτύχθηκε για την ανάκτηση του σκανδίου. Το πρώτο βήμα είναι η θείωση και η έψηση. Η θείωση επιτυγχάνεται με επεξεργασία ερυθράς ιλύος με θειικό οξύ στους 120 °C. Η έψηση στους 700 °C μετατρέπει τα θειικά μέταλλα σε οξειδία. Λόγω της υψηλότερης θερμικής σταθερότητας των θεικών σπάνιων γαιών, θα παραμείνουν ως θειικά ενώ τα θειικά άλατα Fe, Ti, Al κ.λπ. θα μετατραπούν στα οξειδία τους. Η ψημένη ερυθρά ιλύς στη συνέχεια εκχυλίζεται με προσθήκη νερού στα ληφθέντα κατάλοιπα και ακολουθεί άλεση στο σφαιρόμυλο (3000 rpm) για 30 λεπτά. Η σύνθεση του υγρού εκχύλισης δείχνει αποδόσεις 84 % Sc, 0 % Fe, 8,2 % Al, 0 % Ti, 35 % Ca, 100 % Y, 100 % La, 98 % Ce, 100 % Pr, 99 % Nd,

100 % Gd, 100 % Dy, 68 % Er και 100 % Yb. Τα οξείδια των Fe, Ti και Al παραμένουν ως ίζημα καθώς είναι αδιάλυτα στο νερό οδηγώντας στο διαχωρισμό των REEs από τα υπόλοιπα συστατικά. Οι μικτές σπάνιες γαίες καταβυθίζονται στη συνέχεια από το υγρό εκχύλισης. Το pH του υγρού εκχύλισης ρυθμίστηκε στο 8 χρησιμοποιώντας NaOH. Το μικτό ίζημα σπάνιων γαιών που σχηματίστηκε μέσω ρύθμισης του pH απομακρύνθηκε με διήθηση και η σύνθεση του διηθήματος επιβεβαιώνει ότι όλες οι σπάνιες γαίες διαχωρίζονται ως ίζημα και μόνο το Sc παραμένει στο διάλυμα. Το σκάνδιο που παραμένει στο διήθημα στη συνέχεια καταβυθίζεται ως οξαλικό. Το οξαλικό σκάνδιο καταβυθίστηκε με προσθήκη στερεού οξαλικού οξέος. Η συνολική ανάκτηση του Sc υπολογίζεται σε 75 %, με βάση την ποσότητα του Sc που υπάρχει στην ερυθρά ιλύ της Τζαμάικας (Remya P. Narayanan et al. 2019)^[65].



Εικόνα 9. Διάγραμμα ροής της ανεπτυγμένης διεργασίας (Remya P. Narayanan et al. 2019)^[65]

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το διοξείδιο του πυριτίου (και επίσης ο σίδηρος) μπορεί να παραμείνει αδιάλυτο όταν τα κατάλοιπα βωξίτη υποβάλλονται σε επεξεργασία με το διαδοχικό συνδυασμό διεργασιών θείωσης, έψησης και εκχύλισης, ο οποίος επιτρέπει επίσης την επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας για REEs (Borra et al., 2016c^[62]; Onghena et al., 2017^[41]). Ωστόσο, αυτή η μέθοδος περιορίζεται από την υψηλή κατανάλωση ενέργειας λόγω της αποσύνθεσης των θεικών ενώσεων κατά την έψηση και την εξάτμιση του νερού κατά τη διάρκεια της θείωσης (Borra et al., 2016b^[18]).

Για να ξεπεραστούν οι προκλήσεις που συνδέονται με την απευθείας εκχύλιση με οξύ, μερικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε διαδικασίες εκχύλισης σε πολλαπλά στάδια, συμπεριλαμβανομένων της προεπεξεργασίας με μικροκύματα, ακολουθούμενη από εκχύλιση με οξύ (Reid et al., 2017^[50]), της ξηρής χώνευσης (Rivera et al., 2018^[15]) ή της έψησης με οξύ ακολουθούμενη από εκχύλιση με νερό. Κατά την ξηρή χώνευση και την έψηση με οξύ, τα κατάλοιπα βωξίτη αναμιγνύονται με πολύ συμπυκνωμένο οξύ (HCl (37 vol %) ή H₂SO₄ (95-97 vol %)) και χωνεύονται σε θερμοκρασία δωματίου (ξηρή χώνευση) ή σε πάνω από 700 °C (έψηση με οξύ) για τη χώνευση των REEs με χαμηλότερη κατανάλωση οξέος (Borra et al., 2016b^[18]; Liu et al., 2017^[66]; Narayanan et al., 2018^[67]; Onghena et al., 2017^[41]). Η έψηση με οξύ

έχει το πλεονέκτημα της περιορισμένης συνεξαγωγής ακαθαρσιών, ιδίως του σιδήρου λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και της αποσύνθεσής του σε Fe_2O_3 , το οποίο είναι αδιάλυτο στο νερό. Αυτή η διεργασία, αν και πολλά υποσχόμενη, αντιμετωπίζει μερικές προκλήσεις, όπως η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και η αργή κινητική κατά τη διάρκεια του σταδίου εκχύλισης με νερό με μέτρια απόδοση εξαγωγής για το σκάνδιο (περίπου 60 %) (Borra et al., 2016b^[18]; Liu et al., 2017^[66]).

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνήθηκε μια εναλλακτική διεργασία εξαγωγής δύο σταδίων με έψηση με οξύ και εκχύλιση με νερό για την ανάκτηση του σκανδίου από καναδικά κατάλοιπα βωξίτη. Η διεργασία ονομάζεται έψηση με οξύ-εκχύλιση με νερό, στην οποία τα κατάλοιπα βωξίτη αναμιγνύονται με 98 % κ.β. H_2SO_4 , ψήνονται σε κλίβανο στους 200-400 °C και εκχυλίζονται με νερό σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Η έψηση με οξύ έχει δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Παρόλο που και οι δύο διασπών τις φάσεις BR και τις μετατρέπουν σε διαλυτές θεικές ενώσεις όπως $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ και $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, κατά τη διάρκεια της μίας (acid roasting) λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, μετατρέπεται σε Fe_2O_3 που είναι δεν είναι διαλυτό στο νερό, επομένως μπορεί να απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια του σταδίου εκχύλισης με νερό. Αντίθετα, κατά τη δεύτερη (acid baking), ο $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ παραμένει αμετάβλητος, εκχυλίζεται και πρέπει να διαχωριστεί κατά τη φορά του ρεύματος. Αν και πολλά υποσχόμενη, η εφαρμογή της έψησης με οξύ περιορίζεται από την υψηλή κατανάλωση ενέργειας λόγω της αποσύνθεσης των θεικών ενώσεων κατά την έψηση και της εξάτμισης του νερού κατά τη διάρκεια της θείωσης (Rivera et al., 2018^[15]).

Πίνακας 4. Μια σύνοψη από διεξαχθείσες μελέτες με (α) απευθείας εκχύλιση με ανόργανα οξέα και (β) έψηση με οξύ ακολουθούμενη από εκχύλιση με νερό με σκοπό την εξαγωγή πολύτιμων στοιχείων από κατάλοιπα βωξίτη (John Anawati et al. 2019)^[68]

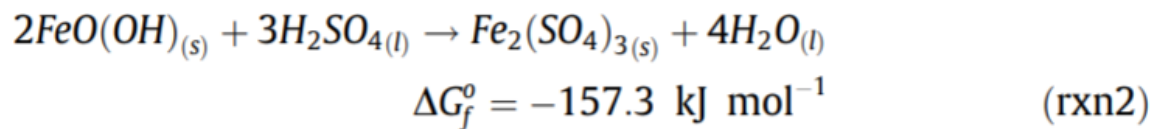
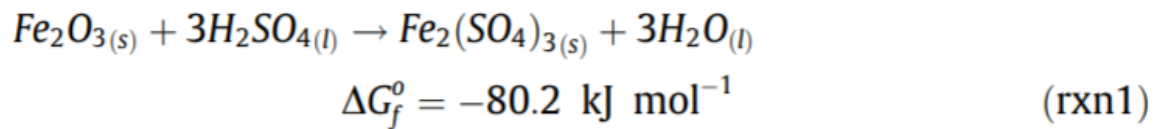
(a) Direct acid leaching							
Reference	BR Source	Extracting Agent	Solid/Liquid Ratio	Leaching Temperature (°C)	Leaching Duration	Extraction	Additional Notes
Agatzini-Leonardou et al. (2008)	Greece	6 N H_2SO_4	1/20	60	4 h	Ti: 64.5%	
Alkan et al. (2018)	Greece	2.5 M H_2O_2 ; 2.5 M H_2SO_4	1/10	90	30 min	Sc: 68%; Ti: 91%	Suppressed silica gel formation
Borra et al. (2015)	Greece	6 N HCl	1/50	25	24 h	Sc: 75%; REE: 70-80%	
Davis et al. (2016)	Greece	HbetT2N [†] (60 vol%)	1/20	150	24 h	Sc: 45%; REE: 70-85%	
Fulford et al. (1989)	Jamaica	SO_2 Gas	Stage 1: 1/4, Stage 2: 1/8	30	Stage 1: 1 h, Stage 2: 1 h	Y: 66.6%	Selective leaching of REEs without Fe co-extraction
Ochsenkühn-Petropulu et al. (1996)	Greece	0.5 M HNO_3	1/50	25	24 h	Sc: 80%; Y: 96%	
Qi and Lian (2013)	China	<i>Penicillium tricolor</i> RM-10 [‡]	1/50	30	16 days	Sc: 72%	
Reid et al. (2017)	Canada	1.5 M H_2SO_4	1/15	90	30 min	Sc: 64.2%; Nd: 78.7%	Microwave pretreatment of the feed BR
Rivera et al. (2018)	Greece	788 $\text{BaCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2O	1/5	Digestion (12 h): 25, Leach: 25	24 h	Sc: 40%	Dry digestion, water leaching with suppressed silica gel formation
Sayan and Bayramoglu (2000)	Turkey	4 N H_2SO_4	1/25	90	4 h	Ti: 96%	
(b) Acid roasting water leaching							
Reference	BR Source	Acid Ratio	Solid/Liquid Ratio	Process Temperatures	Leaching Duration	Extraction	Additional Notes
Borra et al. (2016b)	Greece	1.84 $\text{mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{g}_{\text{BR}}$	1/5	Sulfation (12 h): 120 °C, Roast (1 h): 700 °C, Leach: 25 °C	Non-agitated: 7 days, Agitated: 2 days 30 min	Sc: 60%; REE: > 80%	Less than 1% Fe and Ti extraction
Liu et al. (2017)	China	1 $\text{mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{g}_{\text{BR}}$	1/10	Roast (40 min): 750 °C, Leach: 65 °C	30 min	Sc: 60%; Na: > 95%	0% Fe and Ti extraction
Narayanan et al. (2018)	Jamaica	1.47 $\text{mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{g}_{\text{BR}}$	Ball-mill: 50 wt %, Sonication: 1/50	Sulfation (14 h): 120 °C, Roast (1 h): 700 °C, Leach: 65 °C	Sonication: 5 h, Ball-mill: 30 min	Sc: 89%; REE: 88%	Sonicated or ball-mill assisted leaching with 0% Fe extraction
Ongheva et al. (2017)	Greece	1.84 $\text{mL}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{g}_{\text{BR}}$	1/5	Sulfation (12 h): 120 °C, Roast (2 h): 700 °C, Leach: 25 °C	24 h	Sc: 60%	Less than 1% Fe and Ti extraction

[†] HbetT2N: betainium bis(trifluoromethyl)sulfonylimide.

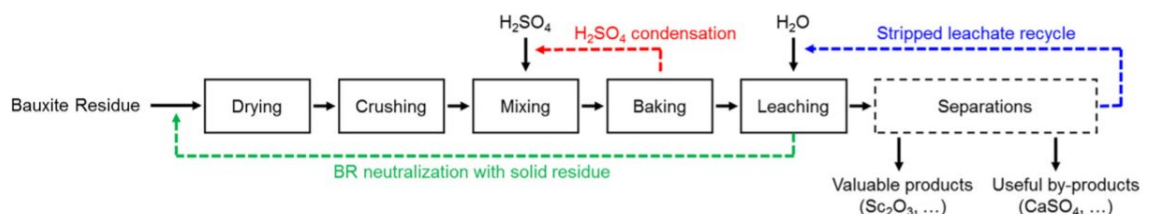
[‡] *Penicillium tricolor* RM-10: a strain of fungus isolated from bauxite residue samples in China.

Σε θερμοκρασία δωματίου, το Sc είναι γνωστό ότι είναι πλήρως διαλυτό σε συγκεντρώσεις κάτω από 10-3 M και pH κάτω από 3. Η διαλυτότητα του $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ στο νερό σε θερμοκρασία δωματίου αναφέρεται ότι είναι $1,3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Mioduski, 1992^[69]; Nikolaychuk, 2016^[70]). Στις όξινες συνθήκες του σταδίου της εκχύλισης με νερό, το Sc είναι πλήρως διαλυτό είτε ως Sc^{3+} , $(\text{ScOH})_2^{4+}$ είτε ScSO_4^+ . Το Sc υπάρχει σε μικρές ποσότητες ως υποκατάστατο στις ορυκτολογικές φάσεις των κύριων στοιχείων στα κατάλοιπα βωξίτη. Κατά τη διάρκεια του σταδίου της έψησης με οξύ, το H_2SO_4 αντιδρά με τις φάσεις των BR και καταναλώνεται (Dean, 1999^[71]; Diakonov et al., 1994^[72]; Hemingway et al., 1978^[73]; Rumble, 2018^[74]). Η μετατροπή του Sc_2O_3 σε $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ συμβαίνει παράλληλα με τη χώνευση των Fe_2O_3 και $\text{FeO}(\text{OH})$ σε $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (ή $\text{H}_3\text{OFe}(\text{SO}_4)_2$) και το Sc μπορεί να διαλυτοποιηθεί μόνο όταν η περιβάλλουσα

μήτρα Fe^{3+} διαλύεται στο στάδιο της εκχύλισης με νερό. Η εξαγωγή του Sc περιορίζεται από την κατανάλωση H_2SO_4 στη χώνευση των φάσεων που φέρουν Sc (Fe_2O_3 , $FeO(OH)$) στο στάδιο της έψησης με οξύ και από τη διαλυτότητα των φάσεων που περιέχουν Sc (όπως ο $Fe_2(SO_4)_3$) στο στάδιο της εκχύλισης με νερό.



Οι άλλες σπάνιες γαίες έχουν παρόμοια συμπεριφορά εξαγωγής, αν και η συνολική εξαγωγή τους είναι γενικά υψηλότερη από αυτήν του σκανδίου (John Anawati et al. 2019)^[68].



Εικόνα 10. Προτεινόμενη διεργασία για την πλήρη αξιοποίηση καταλοίπων βωξίτη (John Anawati et al. 2019)^[68]

3. Πειραματικό Μέρος

Η διεξαγωγή των πειραμάτων έλαβε χώρα στην πιλοτική μονάδα SCALE στο ‘Αλουμίνιον της Ελλάδος’. Η πιλοτική μονάδα εκχύλισης SCALE αποτελεί μέρος της υδρομεταλλουργικής μονάδας επεξεργασίας καταλοίπων βωξίτη (KB). Τα κατάλοιπα βωξίτη προέρχονται από την παραγωγή αλουμίνας και βρίσκονται υπό μορφή φίλτρου κέικ. Ο σκοπός της μονάδας εκχύλισης είναι να διαλυτοποιήσει το σκάνδιο από τα KB και να παράξει ένα τελικό διάλυμα σκανδίου για περαιτέρω εξευγενισμό. Συνοπτικά, κατά την επεξεργασία τα KB αναμιγνύονται με νερό ώστε να δημιουργηθεί ένα αιώρημα (λάσπη) το οποίο έρχεται σε επαφή με θεικό οξύ ώστε να διαλυτοποιηθεί το σκάνδιο και άλλα μέταλλα από τα KB. Το αιώρημα που προκύπτει μετά την εκχύλιση προχωράει σε διαχωρισμό υγρών στερεών όπου παράγονται το τελικό στερεό απόρριμμα (κέικ φίλτρου) και το υγρό (κυοφορούν διάλυμα) που περιέχει το διαλυμένο σκάνδιο.

3.1 Μεθοδολογία και υλικά

3.1.1 Χαρακτηρισμός του υλικού

3.1.1.1 Χημική ανάλυση (ποσοτική ανάλυση)

Η χημική ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος κατάλοιπων βωξίτη πραγματοποιήθηκε συνδυαστικά με τη μέθοδο φθορισμού με ακτίνες X (XRF) και την μέθοδο σύντηξης (fusion) χρησιμοποιώντας $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και διάλυση με 10 % HNO_3 . Τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα κύρια μέταλλα, αλλά και για τις Σπάνιες Γαίες φαίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 5. Χημική ανάλυση δείγματος καταλοίπων βωξίτη από το εργοστάσιο "Αλουμίνιο της Ελλάδος"

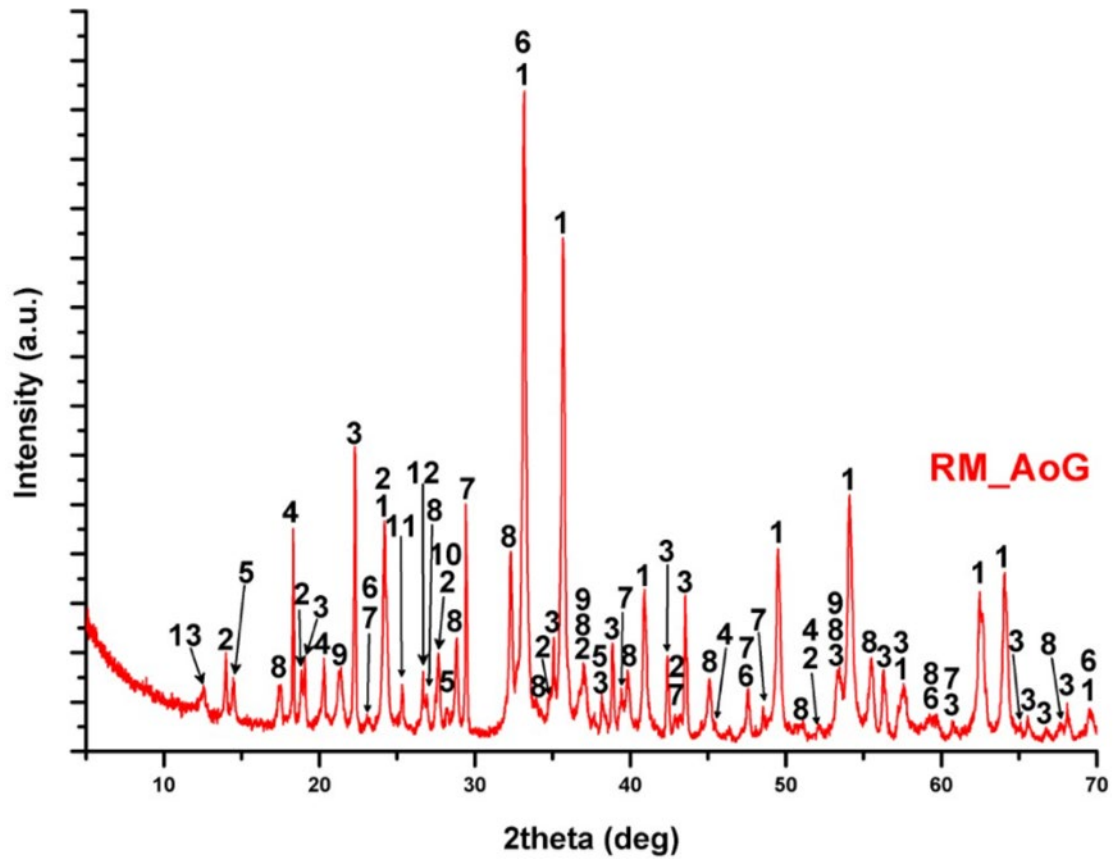
BR Chemical Analysis June 2020		
Fe₂O₃	38,73	%
Al₂O₃	24,13	%
SiO₂	7,65	%
CaO	8,03	%
Na₂O	3,58	%
TiO₂	5,00	%
Cr	0,19	%
SO₄	0,51	%
V₂O₅	0,16	%
Sc	83,3	ppm

3.1.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση του υλικού (ποιοτική ανάλυση)

Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων του υλικού, τόσο πριν όσο και μετά την εκχύλιση, έγινε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). Οι κύριες φάσεις φαίνονται στην παρακάτω εικόνα και είναι οι εξής:

1. Αιματίτης Fe_2O_3
2. Κανκρινίτης $\text{H}_{0,88}\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{CO}_3)_{1,44}(\text{H}_2\text{O})_2$
3. Διάσπορο $\text{AlO}(\text{OH})$
4. Γιββσίτης $\text{Al}(\text{OH})_3$
5. Βαιμίτης $\text{AlO}(\text{OH})$
6. Περοβσκίτης $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$

7. Ασβεστίτης $\text{Ca}(\text{CO}_3)$
8. Κατοΐτης $\text{Ca}_3\text{Al}_3\text{O}_4\text{,5}(\text{OH})_{7,5}$
9. Γκαϊτίτης $\text{FeO}(\text{OH})$
10. Ρουτίλιο TiO_2
11. Ανατάσης TiO_2
12. Χαλαζίας SiO_2
13. Χαμοσίτης $(\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{7,9}\text{Al}_{2,6})(\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{20})(\text{OH}_3)_{16}$



Εικόνα 11. Ορυκτολογική ανάλυση καταλοίπων βωξίτη από το εργοστάσιο 'Αλουμίνιο της Ελλάδος'



Εικόνα 12. Σωρός καταλοίπων βωξίτη

3.1.2 Εξοπλισμός και προδιαγραφές

Η μονάδα εκχύλισης αποτελείται από τέσσερα επιμέρους τμήματα.

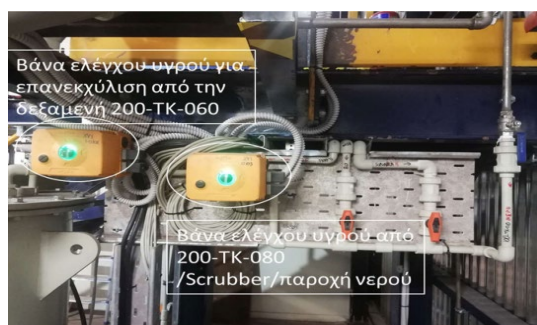
Στην περιοχή 100, η οποία περιλαμβάνει δύο δεξαμενές, δημιουργείται το αιώρημα των καταλοίπων βωξίτη και πραγματοποιείται εκχύλισή τους.

Στη δεξαμενή 100-TK-010 με μέγιστη χωρητικότητα 660 L, τα κατάλοιπα βωξίτη αναμιγνύονται με νερό και ο πολφός, που δημιουργείται, υποβάλλεται σε μηχανική ανάδευση, ώστε να διατηρείται σε αιώρηση. Η διεργασία λοιπόν ξεκινά με τη φόρτωση των καταλοίπων βωξίτη στη δεξαμενή 100-TK-010 μέσω κοχλία μεταφοράς, για να αποφεύγονται οι εμφράξεις. Η τροφοδοσία της δεξαμενής γίνεται από τέσσερις παροχές κατά βούληση:

- παροχή υγρού εκχύλισης από τη δεξαμενή 200-TK-060
- παροχή ξεπλυμάτων από την δεξαμενή 200-TK-080
- παροχή νερού από τον πύργο καταιονισμού (scrubber)
- βασική παροχή νερού



Εικόνα 13. Αναδευτήρας και αντλία δεξαμενής 100-TK-010



Εικόνα 14. Βάνες ελέγχου υγρού

Τα ζυγιστικά δίνουν την ποσότητα που διοχετεύεται στη δεξαμενή. Η αντλία 100-PP-012 τίθεται σε λειτουργία και εφόσον είναι κλειστή η ηλεκτροβάννα, περνάει το αιώρημα σε συνεχή ανακύκλωση στον δειγματολήπτη και πίσω στην δεξαμενή. Από το δειγματολήπτη λαμβάνεται και δείγμα αιωρήματος από τον χειριστή. Το αιώρημα κυκλοφορεί συνεχώς από το αισθητήριο Coriolis, όπου μετράει ροή (L/h), πυκνότητα αιωρήματος (kg/m^3), θερμοκρασία και αθροιστική διερχόμενη ποσότητα (L). Όταν το Coriolis μετρήσει τις κατάλληλες συνθήκες στο αιώρημα (δηλαδή πυκνότητα αιωρήματος 1250kg/m^3), τότε ανοίγοντας την ηλεκτροβάννα σταματάει η ανακύκλωση και προχωράει το αιώρημα προς την δεξαμενή εκχύλισης 100-TK-030.



Εικόνα 15. Αισθητήρας CORIOLIS, ηλεκτροβάννα μεταφοράς και δειγματολήπτης

Η δεξαμενή 100-TK-030, με μέγιστη χωρητικότητα 813 L, είναι κατ' ουσίαν ένας αντιδραστήρας εκχύλισης. Δέχεται την ταυτόχρονη τροφοδοσία λάσπης και πυκνού θειικού οξέος από το σύστημα παροχής οξέος. Επίσης είναι συνδεδεμένη με το σύστημα θέρμανσης ατμού και ψύξης με νερό. Η θερμοκρασία ελέγχεται από το ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο που είναι εμβαπτισμένο στη δεξαμενή. Είναι λοιπόν δυνατή η ρύθμιση των κατάλληλων συνθηκών εκχύλισης στον αντιδραστήρα (αναλογία λάσπης/οξέος, θερμοκρασία). Σε περίπτωση ανακύκλωσης του αιωρήματος εκχύλισης (όταν δηλαδή η ηλεκτροβάννα μετά την αντλία 100-PP-032 είναι κλειστή και το αιώρημα εκχύλισης ανακυκλώνεται από το δειγματολήπτη) μπορεί να ληφθεί δείγμα πάνω από την δεξαμενή. Όταν ανοίξει η ηλεκτροβάννα υπάρχει η επιλογή τροφοδοσίας του αιωρήματος στο κύκλωμα εξουδετέρωσης ή τροφοδοσία απευθείας στην επόμενη δεξαμενή ψύξης 200-TK-040. Η επιλογή υλοποιείται με χειροκίνητες βάνες.



Εικόνα 16. Αναδευτήρας και αντλία δεξαμενής 100-TK-030

Στην περιοχή 200 λαμβάνει χώρα η φίλτρανση, ενώ σε αυτή συμπεριλαμβάνεται και το δίκτυο απασερίων.

Η δεξαμενή 200-TK-040, με μέγιστη χωρητικότητα 270 L, δέχεται το αιώρημα εκχύλισης. Κύρια λειτουργία της είναι η ψύξη του αιωρήματος κάτω από τους 60 °C, ώστε να βρίσκεται εντός θερμοκρασιακών ορίων για τη λειτουργία της φιλτρόπρεσσας. Είναι ενωμένη με το κύκλωμα ψύξης και ελέγχεται με ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο. Επίσης στην είσοδο της έχει πεχάμετρο για τη μέτρηση pH του αιωρήματος. Σε περίπτωση ανακύκλωσης του αιωρήματος (όταν δηλαδή η ηλεκτροβάννα μετά την αντλία 200-PP-042 είναι κλειστή και το αιώρημα ανακυκλώνεται από τον δειγματολήπτη) μπορεί να ληφθεί δείγμα πάνω από την δεξαμενή. Όταν ανοίξει η ηλεκτροβάννα, τροφοδοτείται η δεξαμενή ψύξης 200-TK-050.



Εικόνα 17. Αναδευτήρας και αντλία 200-TK-040

Η δεξαμενή 200-TK-050, με μέγιστη χωρητικότητα 490L, δέχεται το κρύο αιώρημα από την 200-TK-040. Χρησιμεύει στην αναμονή του αιωρήματος προς φίλτρανση.

Η δεξαμενή 200-TK-070 είναι παρόμοια με την 050 και χρησιμοποιείται για το ξέπλυμα του πρώτου κέικ από την φιλτρόπρεσσα. Και οι δύο δεξαμενές τροφοδοτούν την φιλτρόπρεσσα μέσω διαφραγματικής αντλίας.



Εικόνα 18. Αναδευτήρες και ηλεκτροβάνες δεξαμενών 200-TK-050 και 200-TK-070

Η φιλτρόπρεσσα ανήκει στην κατηγορία φίλτρου μεμβράνης για διήθηση υπό πίεση. Αποτελείται από 25 κάδρα και έχει χωρητικότητα 56 L. Η διαφραγματική αντλία έχει παροχή 0,5 m³/h και αναπτύσσει πίεση μέχρι και τα 15 bar. Η παροχή πίεσης αέρα για τη λειτουργία της είναι τα 6 bar. Το στερεό υλικό τροφοδοσίας δεν πρέπει να ξεπερνάει σε μέγεθος κόκκου τα 2 mm. Η φιλτρόπρεσσα αποτελείται από τον πίνακα ελέγχου, τη διαφραγματική αντλία τροφοδοσίας, τις πνευματικές βάνες για την οδήγηση των ρευστών, τον κύριο κορμό με τα κάδρα και τα πανιά φίλτρου, και το υδραυλικό σύστημα συμπίεσης των κάδρων του φίλτρου. Επίσης ενώνεται με το σύστημα συμπίεσης νερού μεμβρανών, που βρίσκεται στο ισόγειο. Κατά τη λειτουργία της επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός υγρών και στερεών κατά την τροφοδοσία με αιώρημα από τις δεξαμενές 200-TK-050/070. Επιπλέον λειτουργίες κατά σειρά είναι η συμπίεση του κέικ, το ξέπλυμα με νερό και το στέγνωμα του κέικ με πεπιεσμένο αέρα. Μετά ακολουθεί η απόρριψη του κέικ στο ισόγειο σε ειδικό κάδο συλλογής και η παραγωγή του υγρού διαλύματος σκανδίου.



Εικόνα 19. Φιλτρόπρεσσα



Εικόνα 20. Απόρριψη κέικ και σύστημα νερού συμπίεσης φίλτρων μεμβράνης

Οι δεξαμενές 200-TK-060 και 200-TK-080, με μέγιστη χωρητικότητα 300 L εκάστη, τροφοδοτούνται από τη φιλτρόπρεσσα και δέχονται μόνο το διαχωρισμένο υγρό από το αιώρημα, είτε είναι το διάλυμα σκανδίου από την εκχύλιση είτε τα ξεπλύματα του κέικ. Οι αντλίες τροφοδοτούν προς διάφορες κατευθύνσεις που ελέγχονται από χειροκίνητες βάνες. Έτσι δίνεται η δυνατότητα είτε να τροφοδοτηθεί η πιλοτική μονάδα εξευγενισμού, είτε να επιστρέψει το υγρό στην αρχική δεξαμενή 100-TK-010.



Εικόνα 21. Αντλίες δεξαμενών 200-TK-060 και 200-TK-080

Ο πύργος καταιονισμού με νερό (scrubber) χρησιμοποιείται για να καθαρίσει τον αέρα, που εκλύεται από τις δεξαμενές, από τυχόν θεικούς ατμούς. Η απαγωγή των ατμών γίνεται μέσω ανεμιστήρα ρόφησης, που βρίσκεται έξω από την μονάδα και καταλήγει σε καμινάδα. Το σύστημα καθαρισμού ενώνεται με σωληνώσεις με όλες τις δεξαμενές και τη φιλτρόπρεσσα, ώστε να είναι σίγουρη η απαγωγή των αερίων έξω από την μονάδα. Η αντλία συνεχώς ανακυκλώνει το νερό, το οποίο δημιουργεί καταρράκτη ψηλά στον πύργο για τον καθαρισμό αερίων. Υπάρχει η δυνατότητα το νερό του πύργου να τροφοδοτήσει τη δεξαμενή 100-TK-010, αντί να ανακυκλώνεται συνεχώς.



Εικόνα 22. Σύστημα καθαρισμού αερίων

Η περιοχή 800 περιλαμβάνει τα περιφερειακά κυκλώματα της μονάδας.

Η δεξαμενή 800-TK-010, με μέγιστη ποσότητα 300 L, έχει το ρόλο παροχής πυκνού θεικού οξέος (H_2SO_4). Βρίσκεται στον εξωτερικό χώρο της μονάδας. Δέχεται πυκνό θεικό οξύ από την παλετοδεξαμενή αποθήκευσης θεικού οξέος μέσω της αντλίας 800-PP-014 και μέσω της δοσομετρικής αντλίας 800-PP-011 τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα εκχύλισης 100-TK-030. Το κύκλωμα θεικού οξέος αποτελείται μόνο από πυκνό θεικό οξύ και πρέπει να αποφεύγεται οποιαδήποτε παρουσία υγρασίας ή νερού. Το ροόμετρο καταγράφει τη ροή του οξέος στον αντιδραστήρα.



Εικόνα 23. Ροόμετρο, ηλεκτροβάννα και αντλίες δεξαμενής 800-TK-010

Η δεξαμενή 800-TK-020 δέχεται το μέσο εξουδετέρωσης, συνήθως φόρτωση ασβέστη ή ασβεστόλιθου και νερό, μέσω της μεταφορικής βίδας και δημιουργείται αιώρημα εξουδετέρωσης για την τροφοδοσία των δεξαμενών 200-TK-010 έως 040. Η παροχή γίνεται από τις δοσομετρικές αντλίες 800-PP-022, 800-PP-023 και 800-PP-024, οι οποίες ελέγχονται από τη μέτρηση του pH στις δεξαμενές της περιοχής 200.



Εικόνα 24. Αναδευτήρας και αντλίες δεξαμενής 800-TK-020

Η δεξαμενή 800-TK-020, με χωρητικότητα 136 L, έχει το ρόλο της προσθήκης κροκιδωτικού, που τροφοδοτεί τη δεξαμενή 200-TK-050. Το κροκιδωτικό υγρό αναμιγνύεται με νερό και τροφοδοτείται μέσω της αντλίας 800-PP-032.



Εικόνα 25. Αναδευτήρας δεξαμενής 800-TK-030

Η περιοχή 900 αποτελείται από τις κεντρικές παροχές νερού και τις δεξαμενές 900-TK-020, 900-TK-030 και 900-TK-040. Η παροχή νερού και αέρα προέρχεται από τη διπλανή μονάδα ENEXAL.



Εικόνα 26. Κεντρικές παροχές νερού και αέρα

Το σύστημα θέρμανσης αποτελείται από τη δεξαμενή τροφοδοσίας απιονισμένου νερού 900-TK-030 προς το boiler. Το νερό τροφοδοσίας boiler θα πρέπει να έχει λιγότερο από $150\mu\text{S}/\text{cm}^3$ αγωγιμότητα και να βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ατμολέβητας παράγει ατμό σε θερμοκρασία $\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ στα 6 bar, ενώ η θέρμανση των δεξαμενών επιτυγχάνεται με πίεση ρυθμιζόμενη στα 3,5 bar. Η κάθε ηλεκτροβάννα από αριστερά προς τα δεξιά όπως φαίνονται, ελέγχει τη ροή ατμού προς τις δεξαμενές 100-TK-030, 200-TK-010, 200-TK-020 και 200-TK-030 αντίστοιχα. Ο ατμός, καθώς θερμαίνει τη δεξαμενή, περνάει από την ατμοπαγίδα και υγροποιείται σε νερό, το οποίο λόγω της πίεσης μεταφέρεται στη δεξαμενή 900-TK-020, όπου συλλέγονται όλα τα συμπυκνώματα του ατμού των δεξαμενών προς θέρμανση. Ο τρόπος θέρμανσης των δεξαμενών γίνεται με κυκλοφορία του ατμού μέσα από ειδικές μεταλλικές σπείρες τανταλίου που βρίσκονται εγκατεστημένες εσωτερικά των δεξαμενών. Ο έλεγχος της κυκλοφορίας του ατμού γίνεται από τα εγκατεστημένα θερμοστοιχεία στις δεξαμενές που ελέγχουν το ποσοστό ανοίγματος των ηλεκτροβανών προς τροφοδοσία ατμού.



Εικόνα 27. Σύστημα θέρμανσης

Η δεξαμενή 900-TK-020, με μέγιστη χωρητικότητα 660 L, δέχεται τον υγροποιημένο ατμό, που θερμαίνει τις δεξαμενές 100-TK-030 και 200-TK-010, 200-TK-020 και 200-TK-030, και δίνει βαρυτικά το νερό κάτω στη δεξαμενή τροφοδοσίας boiler 900-TK-030.

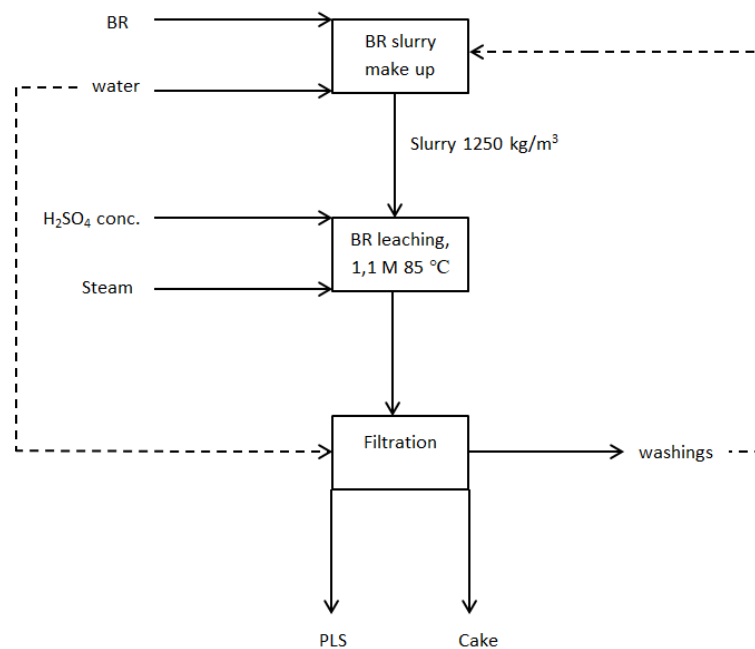


Εικόνα 28. Δεξαμενή 900-TK-020

Το σύστημα ψύξης αποτελείται από τον ψύκτη (chiller), τον κυκλοφορητή και τη δεξαμενή κρύου νερού 900-TK-040 (100 L). Η δεξαμενή μέσω του κυκλοφορητή τροφοδοτεί στις δεξαμενές 100-TK-030 και 200-TK-040. Το κρύο νερό ξεκινάει από την 900-TK-040, περνάει μέσα από σπείρες τανταλίου στις αντίστοιχες δεξαμενές για ψύξη και επανέρχεται πίσω στην αρχική δεξαμενή. Ο έλεγχος λειτουργίας γίνεται από τα θερμοστοιχεία, που είναι βυθισμένα στις δεξαμενές, και από ηλεκτροβάνες κυκλοφορίας του νερού. Ο ψύκτης (chiller) είναι συνεχώς σε λειτουργία και συνεχώς ψύχει το νερό στη δεξαμενή 900-TK-040.

3.1.3 Εκτέλεση δοκιμών

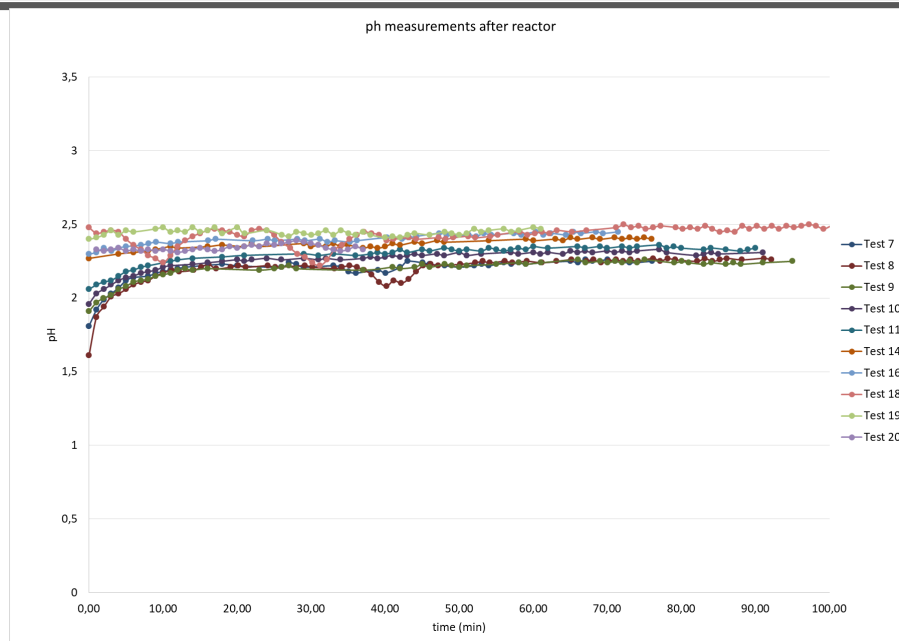
Κατά την έναρξη κάθε δοκιμής στον αντιδραστήρα 100-TK-030 έχουν τοποθετηθεί 385 kg πολφού καταλοίπων βωξίτη. Οι επιθυμητές συνθήκες που πρέπει να επικρατούν είναι 1,1 M συγκέντρωση οξέος, θερμοκρασία 85 °C και χρόνος παραμονής μία ώρα και απεικονίζονται στο ακόλουθο σχεδιάγραμμα.



Εικόνα 29. Σχεδιάγραμμα διεργασίας εκχύλισης Κ.Β. με θειικό οξύ

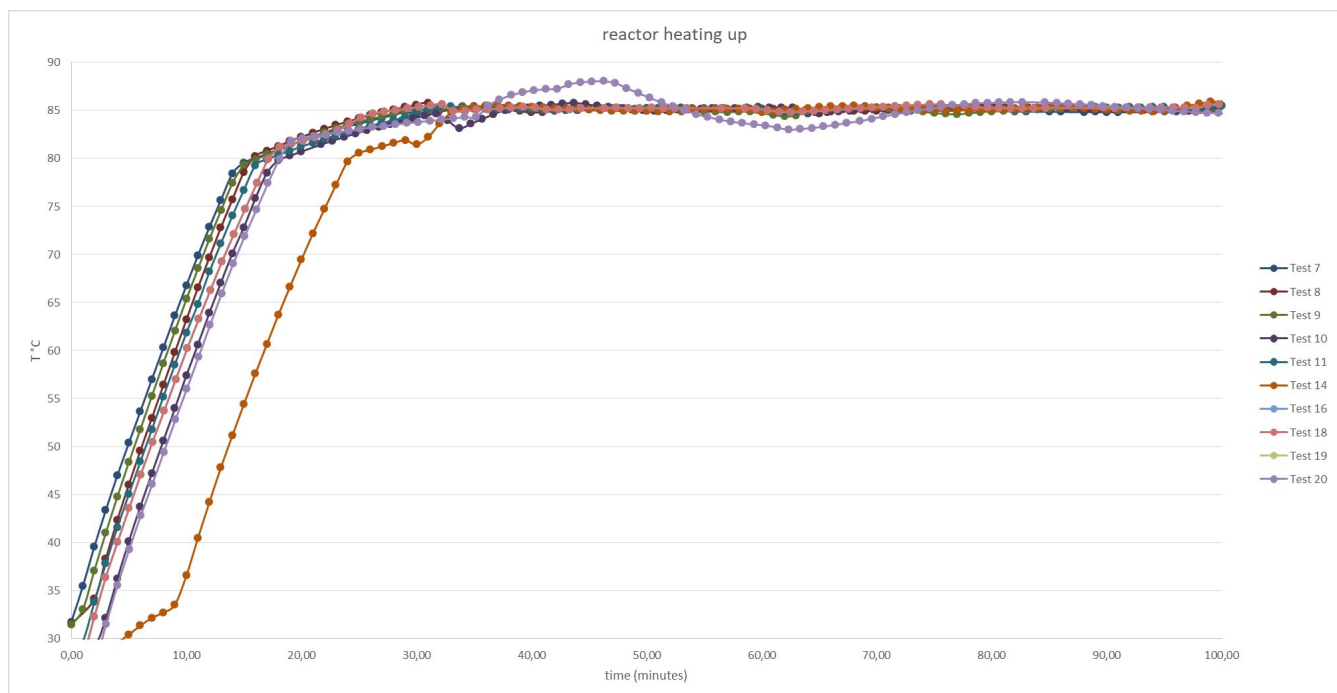
Μια δοκιμή ολοκληρώνεται με την πραγματοποίηση 2 κύκλων φίλτρανσης. Από όλες τις δοκιμές που εκτελέστηκαν στην πιλοτική μονάδα εκχύλισης του εργοστασίου ‘Αλουμίνιο της Ελλάδος’ επιλέχθηκαν οι 10 πιο αντιπροσωπευτικές, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται παρακάτω. Οι μεταβλητές που ελέγχονται κατά τη διάρκεια της διεργασίας είναι η οξύτητα του αιωρήματος με την ολοκλήρωση της παραμονής του στον αντιδραστήρα 100-TK-030, η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα 100-TK-030 όσο παραμένει σε αυτόν το αιώρημα, η πυκνότητα του αιωρήματος στον αντιδραστήρα 100-TK-010, η παροχή θειικού οξέος και η μάζα αιωρήματος στον αντιδραστήρα 100-TK-010. Όταν παρουσιάζονται διακυμάνσεις στις παραπάνω διατάξεις, σημαίνει ότι προέκυψε κάποια δυσλειτουργία και πρέπει να αποκατασταθεί άμεσα. Παρακάτω παρατίθενται διαγράμματα που απεικονίζουν το ρυθμό μεταβολής των προαναφερθέντων μεταβλητών.

Συγκεκριμένα στην Εικόνα 30 φαίνονται οι μετρήσεις οξύτητας από τη στιγμή που το κυοφορούν διάλυμα απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα εκχύλισης 100-TK-030. Κατά κανόνα το pH ακολουθεί ανοδική τάση μέχρι και το στάδιο της φίλτρανσης, γεγονός που δεν είναι επιθυμητό



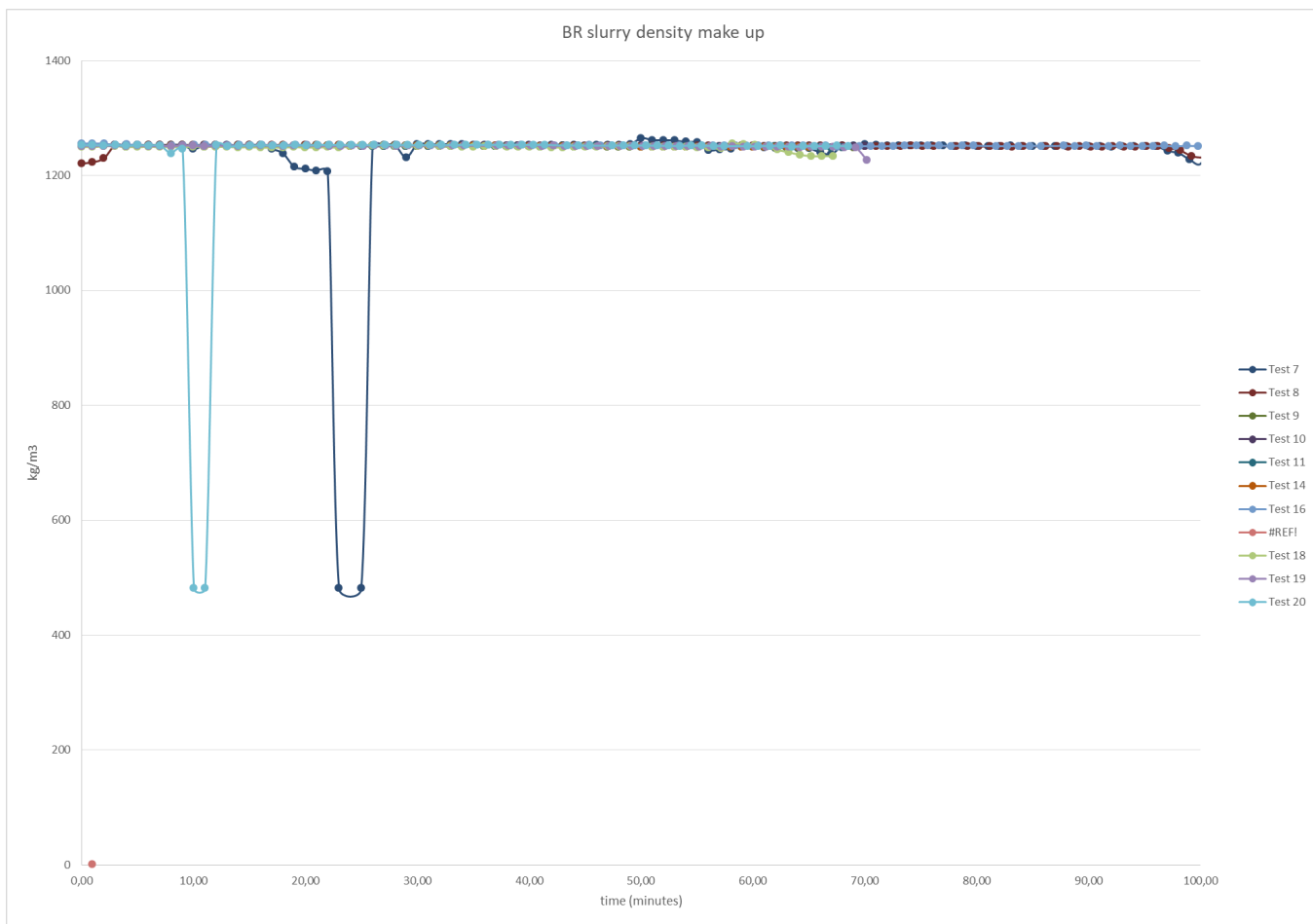
Εικόνα 30. Μετρήσεις οξύτητας αιωρήματος μετά τον αντιδραστήρα 100-TK-030

Στην εικόνα 31 απεικονίζεται η πορεία της θερμοκρασίας που επικρατεί στον αντιδραστήρα εκχύλισης, η οποία για 60 λεπτά (όσο χρόνο παραμένει στον αντιδραστήρα το αιώρημα) πρέπει να διατηρείται σταθερή. Στην πλειοψηφία των δοκιμών η θερμοκρασία μετά από 30 λεπτά (όταν φτάνει στον αντιδραστήρα το αιώρημα) έχει την απαιτούμενη σταθερότητα.



Εικόνα 31. Θερμοκρασία στον αντιδραστήρα 100-TK-030 κατά την παραμονή του αιωρήματος

Στην Εικόνα 32 συγκεντρώνονται οι μετρήσεις της πυκνότητας του αιωρήματος. Οι συνθήκες ανάδευσης και παροχής νερού και Κ.Β. στον αντιδραστήρα 100-TK-010 είναι τέτοιες, ώστε η πυκνότητα αιωρήματος να διατηρείται όσο το δυνατόν πιο σταθερή στα 1250 kg/m^3 . Αυτό δεν επιτυγχάνεται μόνο στην περίπτωση εμφράξεων.

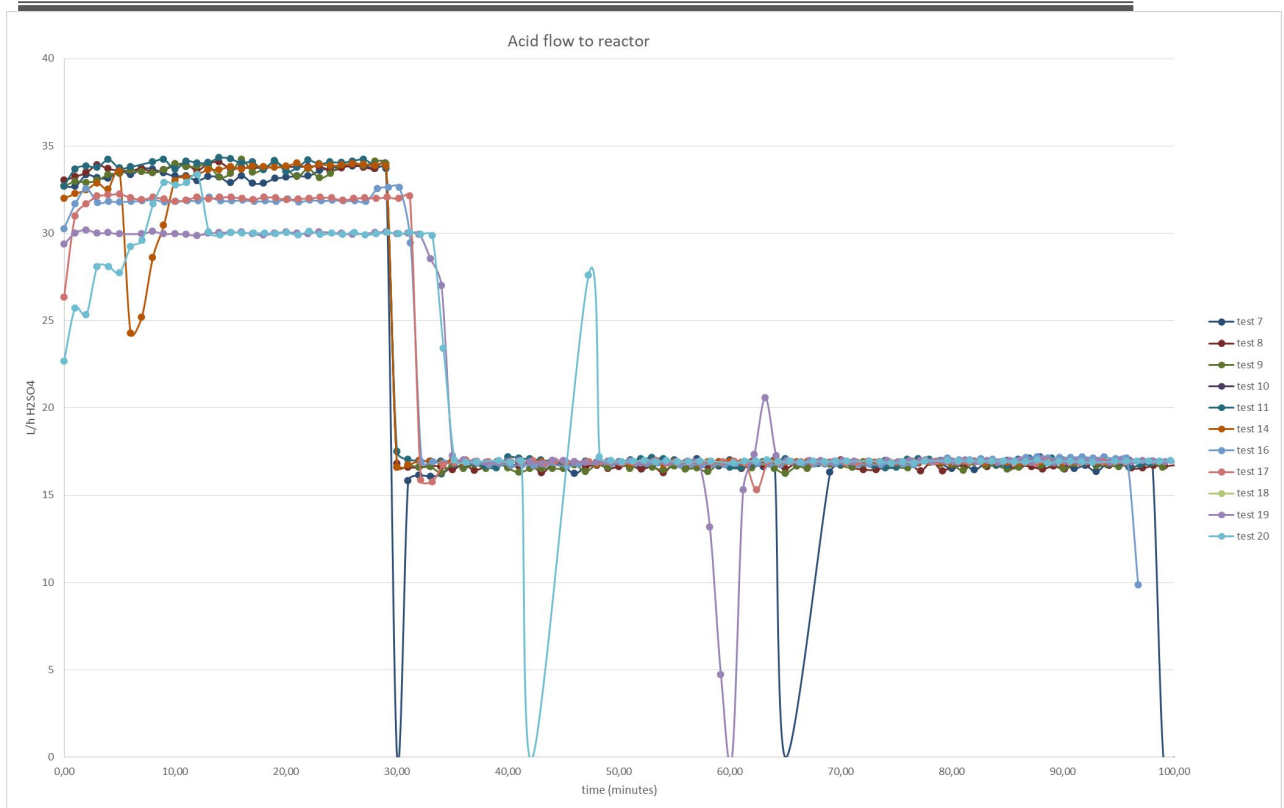


Εικόνα 32. Πυκνότητα αιωρήματος στον αντιδραστήρα 100-TK-010

Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται η παροχή οξέος. Γενικά το θειικό οξύ φυλάσσεται σε ειδική παλετοδεξαμενή πληρώντας όλους τους κανόνες ασφαλείας, όπως φαίνεται στην Εικόνα. Μέχρι τα 30 λεπτά από την έναρξη της διεργασίας τροφοδοτείται θειικό οξύ στον αντιδραστήρα εκχύλισης και στη συνέχεια η τροφοδοσία πολφού και οξέος γίνεται ταυτόχρονη. Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει στον αντιδραστήρα εκχύλισης η συγκέντρωση οξέος να είναι 1,1 Μ.

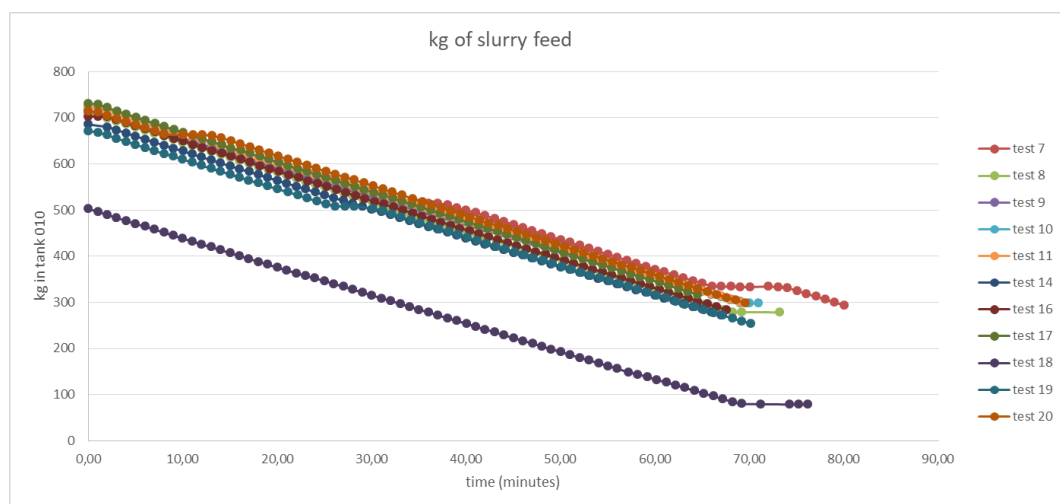


Εικόνα 33. Παλετοδεξαμενή φύλαξης θειικού οξέος



Εικόνα 34. Παροχή οξέος προς τον αντιδραστήρα 100-TK-030

Στην Εικόνα 35 δίνεται η πορεία της τροφοδοσίας πολφού. Όταν δημιουργηθεί ο πολφός με τα κατάλληλα χαρακτηριστικά ξεκινάει η τροφοδότηση προς τον αντιδραστήρα εκχύλισης. Έτσι το βάρος της δεξαμενής 100-TK-010 μειώνεται ανάλογα με το χρόνο μέχρι να συμπληρωθεί η συνολική μάζα πολφού εκτός από τα 385 kg που υπήρχαν ήδη στον αντιδραστήρα εκχύλισης. Η τροφοδοσία του πολφού διακόπτεται μόνο σε περίπτωση εμφράξεων.



Εικόνα 35. Μάζα αιωρήματος στη δεξαμενή 100-TK-010

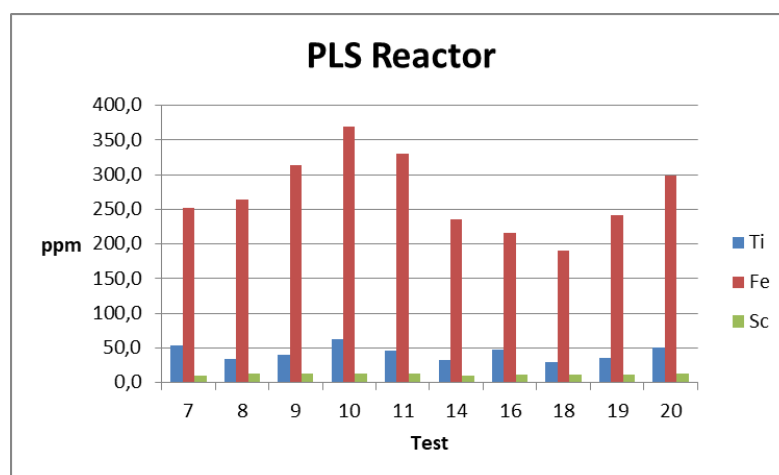
Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν κάποιες παρατηρήσεις:

- Σε εύλογο χρονικό διάστημα από την έναρξη της διεργασίας της εκχύλισης, η οξύτητα του αιωρήματος υπερβαίνει το 2 και προσεγγίζει το 2,5
- Στη δοκιμή 18 υπήρξε καθυστέρηση στην αύξηση της θερμοκρασίας εκχύλισης σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αντίθετα στη δοκιμή 20 οι διακυμάνσεις οφείλονται στην αύξηση της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα στους 88 °C και στη συνέχεια στη

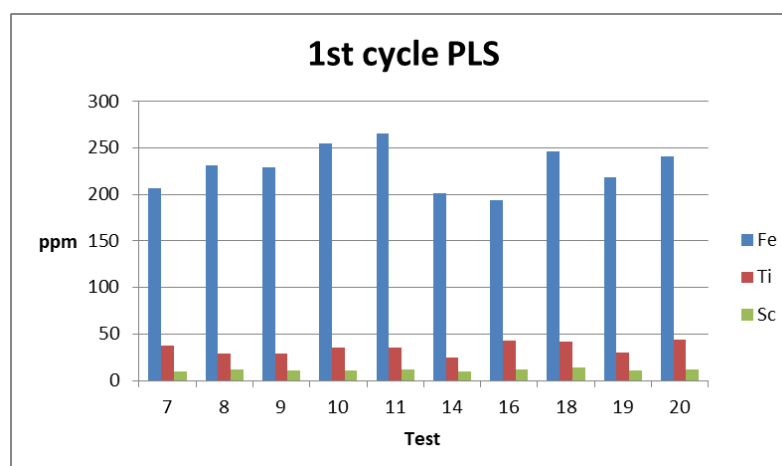
ρύθμιση της πίεσης για να επανέλθει στους 85 °C.

- Δεδομένου ότι η επιθυμητή πυκνότητα του προς εκχύλιση αιωρήματος είναι 1250 kg/m³, εξάγεται το συμπέρασμα ότι στις δοκιμές 7 και 20 έχουν δημιουργηθεί εμφράξεις στη δεξαμενή
- Μετά το πέρας 30 λεπτών η τροφοδοσία οξέος μειώνεται κατά το ήμισυ και γίνεται ταυτόχρονη με την παροχή πολφού. Στις δοκιμές όπου υπάρχει διακύμανση τιμών σημαίνει ότι έχει εγκλωβιστεί αέρας στις σωληνώσεις, ενώ σε περίπτωση εμφράξεων στη δεξαμενή 100-TK-010 σταματάει η τροφοδοσία με οξύ μέχρι να αποκατασταθεί το πρόβλημα
- Τέλος, η τροφοδοσία του πολφού στον αντιδραστήρα εκχύλισης παρουσιάζεται κατά βάση ομαλή

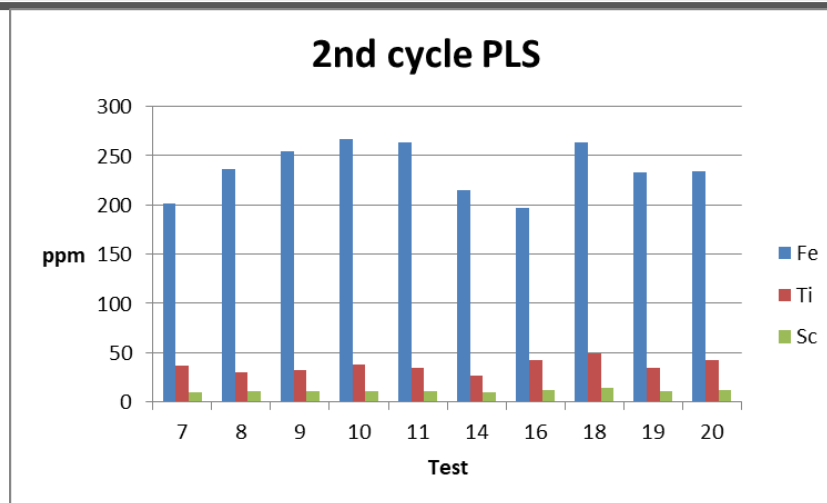
Όταν έρθει η σειρά της φίλτρανσης, λαμβάνεται ένα δείγμα από κάθε κύκλο, το οποίο οδηγείται για ανάλυση με τη μέθοδο της φασματομετρίας οπτικής εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES). Με αυτόν τρόπο προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις του σιδήρου, του τιτανίου και του σκανδίου στο κυοφορούν διάλυμα. Συνολικά, κατά μέσο όρο από τις 10 δοκιμές το παραγόμενο PLS ανέρχεται σε 375 L με πυκνότητα 1,1 g/cm³.



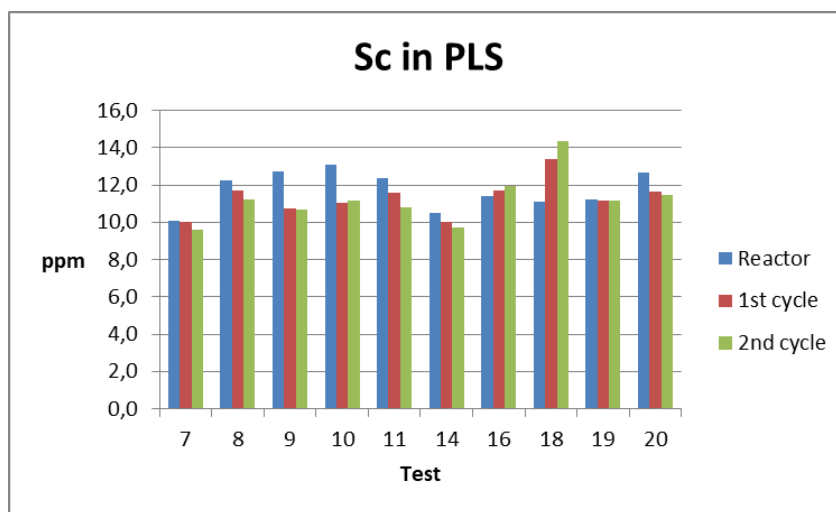
Εικόνα 36. Ανάλυση δείγματος PLS κατά την απομάκρυνσή του από τον αντιδραστήρα εκχύλισης



Εικόνα 37. Ανάλυση δείγματος PLS πρώτου κύκλου



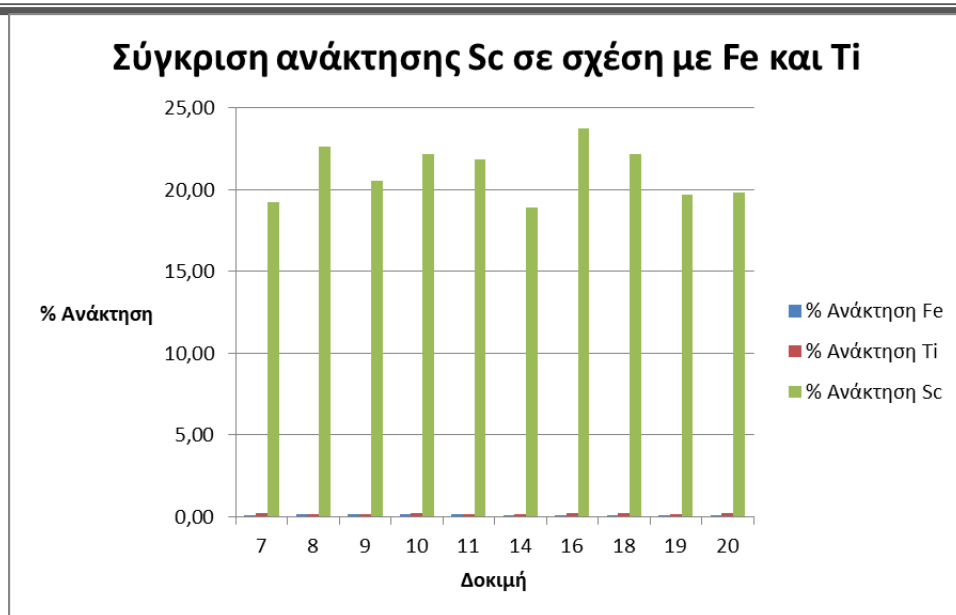
Εικόνα 38. Ανάλυση δείγματος PLS δεύτερου κύκλου



Εικόνα 39. Σύγκριση συγκέντρωσης σκανδίου στο κυοφορούν διάλυμα σε 3 στάδια

Στην πλειοψηφία των δοκιμών η συγκέντρωση του σκανδίου κυμαίνεται πτωτική κατά την απομάκρυνση του κυοφορούντος διαλύματος από τον αντιδραστήρα εκχύλισης.

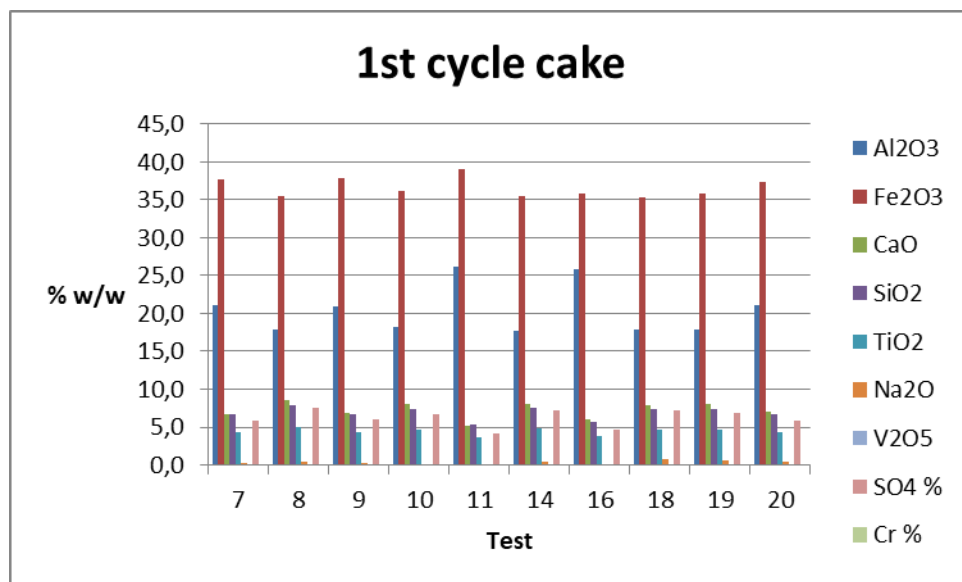
Έτσι λοιπόν προκύπτει μια πρώτη εικόνα για την απόδοση της εκχύλισης.



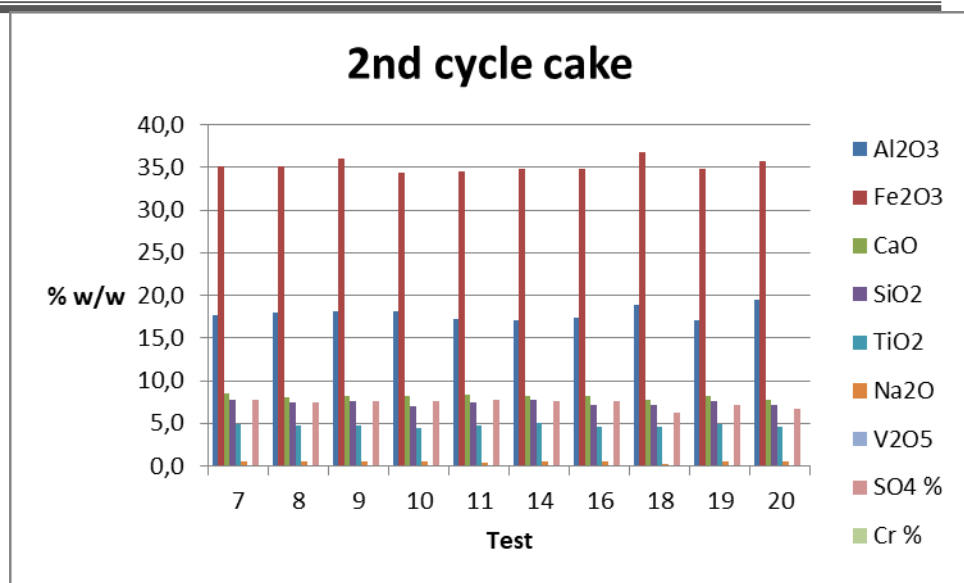
Εικόνα 40. Σύγκριση ανάκτησης σκανδίου σε σχέση με του σιδήρου και του τιτανίου

Από το γράφημα γίνεται σαφές ότι δεν επιτυγχάνεται τόσο υψηλή ανάκτηση σκανδίου, αλλά η εκχύλιση χαρακτηρίζεται από εξαιρετική εκλεκτικότητα αποφεύγοντας την αυξημένη συνδιάλυση προσμίξεων, όπως ο σίδηρος και το τιτάνιο. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε ένα κυοφορούν διάλυμα πλούσιο σε σκάνδιο και διευκολύνει το επόμενο στάδιο του εξευγενισμού.

Όσον αφορά το στερεό προϊόν της φίλτρανσης, το cake, η σύστασή του παρουσιάζει την ακόλουθη εικόνα.

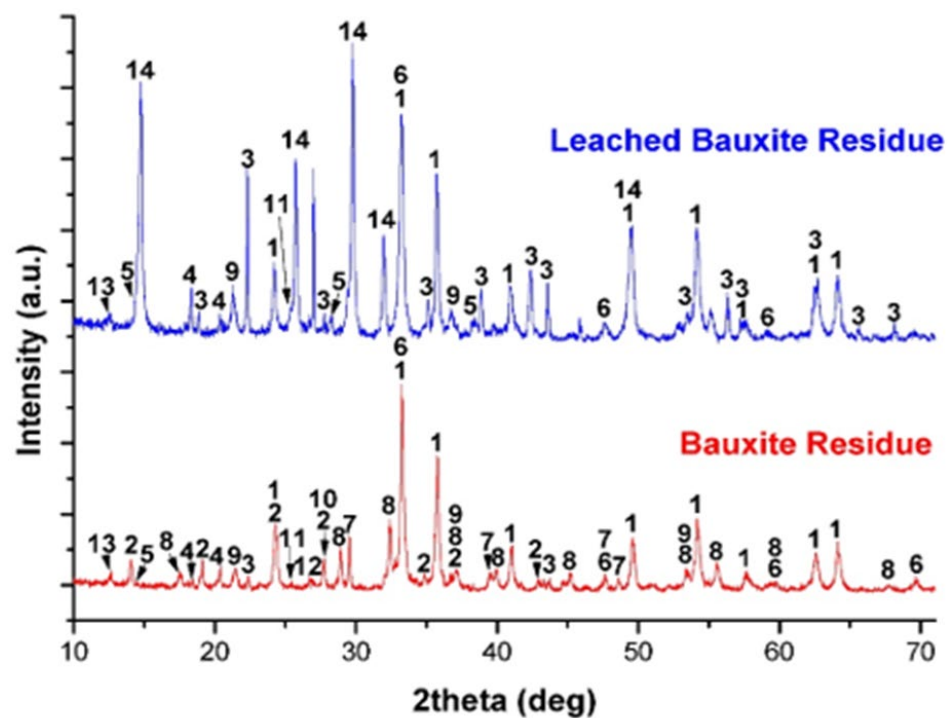


Εικόνα 41. Ανάλυση δείγματος cake πρώτου κύκλου



Εικόνα 42. Ανάλυση δείγματος cake δεύτερου κύκλου

Η ταυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), ενώ γίνεται και σύγκριση με τα κατάλοιπα βωξίτη.



Εικόνα 43. Ορυκτολογικές φάσεις σε δείγμα καταλοίπων βωξίτη, πριν και μετά την εκχύλιση, από το εργοστάσιο "Αλουμίνιο της Ελλάδος"

1. Αιματίτης Fe₂O₃
2. Κανκρινίτης H_{0,88}Na₈Al₆(SiO₄)₆(CO₃)_{1,44}(H₂O)₂
3. Διάσπορο AlO(OH)
4. Γιββσίτης Al(OH)₃
5. Βαιμίτης AlO(OH)
6. Περοβσκίτης Ca(TiO₃)
7. Ασβεστίτης Ca(CO₃)

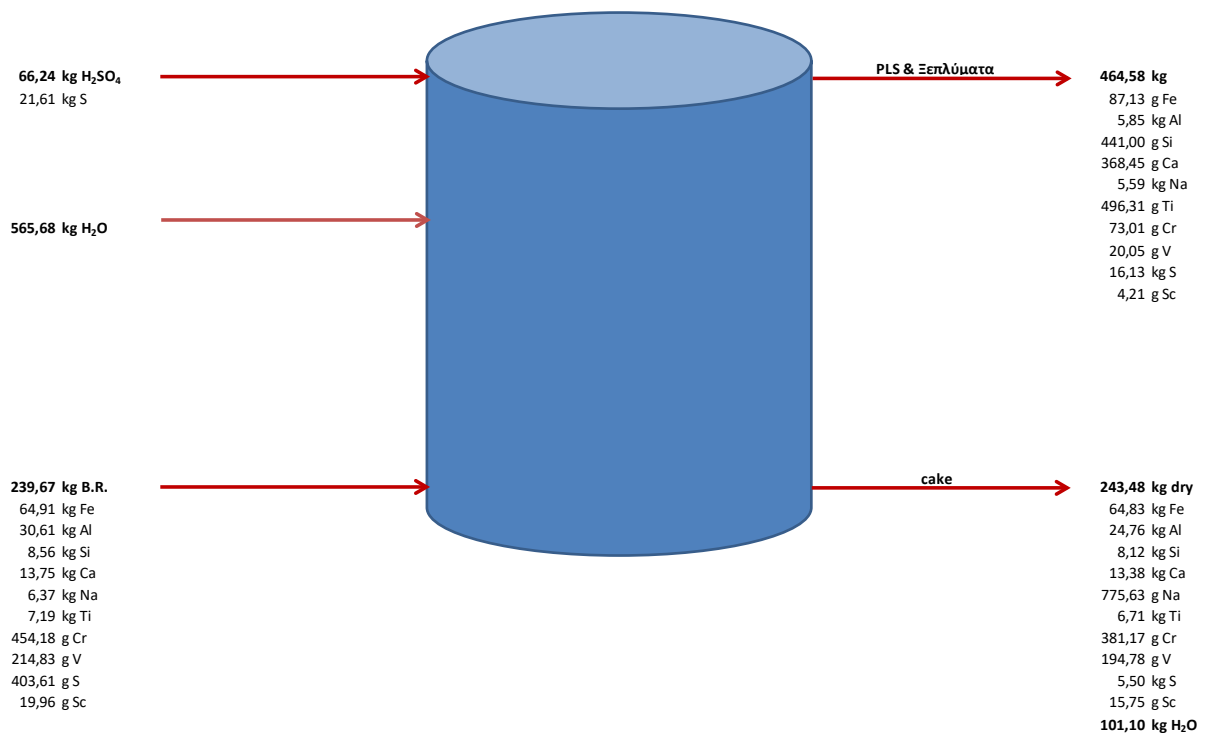
8. Κατοΐτης $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$
9. Γκαιΐτης $\text{FeO}(\text{OH})$
10. Ρουτίλιο TiO_2
11. Ανατάσης TiO_2
12. Χαλαζίας SiO_2
13. Χαμοσίτης $(\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{7,9}\text{Al}_{2,6})(\text{Si}_{6,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{20})(\text{OH}_3)_{16}$
14. Βασανίτης $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$



Εικόνα 44. Cake φίλτροπρεσσας

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις στις ορυκτολογικές φάσεις μετά την εκχύλιση του υλικού. Συγκεκριμένα, στο cake φίλτρου απουσιάζουν ο κανκρινίτης, ο ασβεσίτης, ο κατοΐτης και ο χαλαζίας, ενώ έχει σχηματιστεί ο βασανίτης.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω γίνεται μια συνολική αποτίμηση της διεργασίας ποσοτικοιώντας τα ρεύματα τροφοδοσίας και τα τελικά προϊόντα με το ακόλουθο σχεδιάγραμμα:



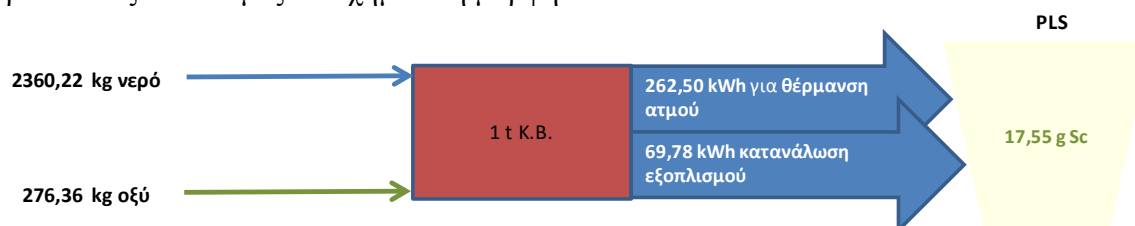
Εικόνα 45. Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα κατανομής μάζας στη διεργασία

Σε αυτό το σημείο λοιπόν θα ήταν χρήσιμες κάποιες παρατηρήσεις. Κατ' αρχάς μια κατανομή μαζών στα αντιδρώντα φαίνεται στην Εικόνα 46. Σε ό,τι αφορά τα προϊόντα, στο PLS η ανάλυση που έχει γίνει αφορά μόνο το σίδηρο, το τιτάνιο και το σκάνδιο. Σε σχέση με τις αποκλίσεις η βασικότερη διαφορά στο συνολικό ισοζύγιο έγκειται στο νερό. Η μάζα νερού που προστίθεται στο PLS προέρχεται από τα ξεπλύματα (στο διάγραμμα παρουσιάζονται ως ενιαίο ρεύμα), ενώ η υπολειπόμενη (101,1 kg) αποτελεί υγρασία του cake. Επίσης αποκλίσεις οφείλονται σε υπολείμματα κοντά στις δεξαμενές, καθώς και σε ίζημα κατά την ψύξη του διηθήματος μετά τη φίλτραση. Γενικά όταν το κυοφορούν διάλυμα απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα εκχύλισης, αυξάνεται το pH του μέχρι το στάδιο της φίλτρασης με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η εξουδετέρωση. Έτσι, όσο δεν γίνεται διαχωρισμός καταβυθίζονται στερεά, μεταξύ των οποίων και σκάνδιο. Παρόλα αυτά δεν είναι δυνατόν να οδηγηθεί το κυοφορούν διάλυμα άμεσα για φίλτραση, διότι πρέπει να βρίσκεται σε κατάλληλη θερμοκρασία (κάτω από 60 °C). Τέλος, μπορεί η μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου, τιτανίου και πυριτίου να μεταβαίνει στο cake, ωστόσο χάνεται και σημαντική ποσότητα σκανδίου και θεικού οξέος.



Εικόνα 46. Κατανομή μάζας αντιδρώντων

Επιπλέον παρατίθενται και κάποια στοιχεία κατανάλωσης πόρων και ενέργειας κατά μέσο όρο από τις 10 δοκιμές σε σχηματική μορφή:

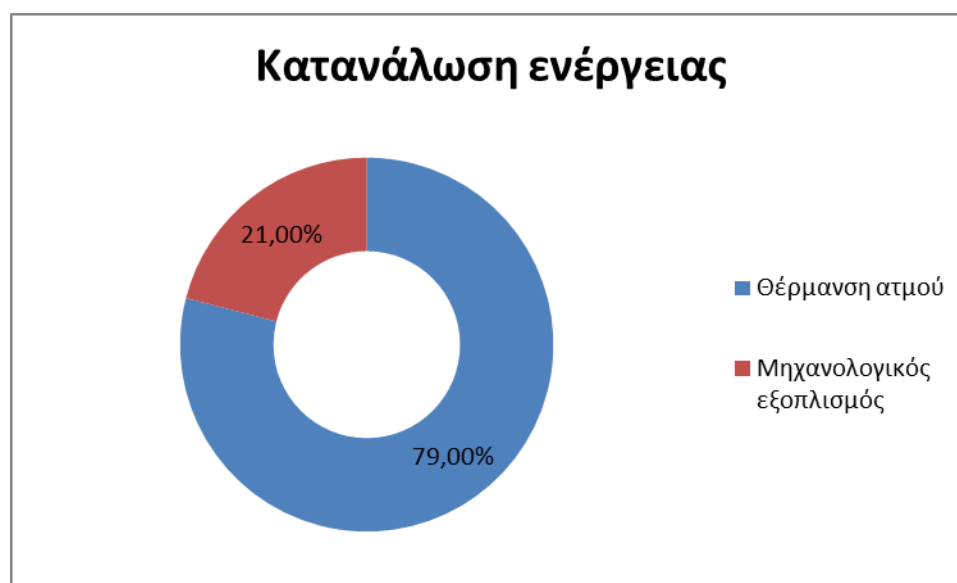


Εικόνα 47. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής κατανάλωσης ενέργειας κατά την εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη

Με άλλα λόγια για την παραγωγή 1 g Sc απαιτούνται κατά μέσο όρο σύμφωνα με τις 10 δοκιμές αναφοράς:

- 57,30 kg κατάλοιπα βωξίτη
- 135,25kg νερό
- 15,84kg οξύ
- Συνολικά 19,07 kWh ενέργειας, εκ των οποίων 15,06 kWh αφορούν τη θέρμανση του

ατμού και 4,01 kWh τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στη διεργασία



Εικόνα 48. Γράφημα απεικόνισης κατανάλωσης ενέργειας

4. Συμπεράσματα

Ο μεγάλος όγκος των παραγόμενων καταλοίπων βωξίτη αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα της πρωτογενούς βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου. Προς αυτή την κατεύθυνση μελέτες έχουν δείξει ότι το μέταλλευμα βωξίτη αποτελεί πηγή σπανίων γαιών, η περιεκτικότητα των οποίων αυξάνεται στα κατάλοιπα βωξίτη που προέρχονται από τη μέθοδο Bayer. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση σκανδίου στα κατάλοιπα βωξίτη που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ανέρχεται στα 83,3ppm. Στις δοκιμές εκχύλισης καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ μελετήθηκαν παράγοντες, όπως η οξύτητα του πολφού, η θερμοκρασία εκχύλισης, η πυκνότητα πολφού, ο χρόνος παραμονής, η τροφοδοσία πολφού και η συγκέντρωση οξέος. Επίσης έγινε και ισοζύγιο μάζας των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στη διεργασία, καθώς και ένα διάγραμμα ροής της ενέργειας που δαπανάται στην εγκατάσταση. Ειδικότερα:

- ❖ Το pH αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα, ο οποίος ευθύνεται για την καταβύθιση στερεών από το πέρας της εκχύλισης μέχρι το στάδιο της φίλτρανσης.
- ❖ Δεν είναι δυνατή η απευθείας διήθηση του κυοφορούντος διαλύματος, διότι η θερμοκρασία πρέπει να είναι μικρότερη από 60 °C.
- ❖ Η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα εκχύλισης πρέπει να διατηρείται σταθερή στους 85 °C στον αντιδραστήρα εκχύλισης.
- ❖ Κατά το σχηματισμό του πολφού, οι συνθήκες ανάδευσης και τροφοδότησης νερού και Κ.Β. είναι τέτοιες, ώστε η πυκνότητα να διατηρείται στα 1250 kg/m³.
- ❖ Όταν επιτευχθεί ο σχηματισμός του πολφού, τροφοδοτείται ταυτόχρονα με οξύ στον αντιδραστήρα εκχύλισης.
- ❖ Όταν προκύπτουν εμφράξεις στη δεξαμενή 100-TK-010, τότε διαταράσσεται η πυκνότητα του πολφού και διακόπτεται η ταυτόχρονη παροχή με το οξύ μέχρι να αποκατασταθεί το

πρόβλημα.

- ❖ Κατά μέσο όρο από τις 10 δοκιμές παράχθηκαν 375 L PLS με πυκνότητα 1,1 g/cm³, δηλαδή 412,5 kg.
- ❖ Στην πλειοψηφία των δοκιμών η συγκέντρωση του σκανδίου κυμαίνεται πτωτική κατά την απομάκρυνση του κυοφορούντος διαλύματος από τον αντιδραστήρα εκχύλισης.
- ❖ Στο PLS η συγκέντρωση του σιδήρου και του τιτανίου είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτή του σκανδίου. Ωστόσο παρατηρώντας τις ανακτήσεις διαπιστώνεται ότι τελικά παράγεται ένα διάλυμα εμπλουτισμένο σε σκάνδιο, με τις λιγότερες δυνατές προσμίξεις.
- ❖ Από την ορυκτολογική ανάλυση του cake φαίνεται ότι ο κανκρινίτης, ο ασβεστίτης, ο κατοΐτης και ο χαλαζίας έχουν αποσυντεθεί, ενώ έχει σχηματιστεί ο βασανίτης.
- ❖ Οι σημαντικότερες προσμίξεις (Fe, Al, Ti, Si) οδηγήθηκαν κυρίως στο cake μετά τη διήθηση, ωστόσο υπάρχουν και απώλειες οξέος και σκανδίου.
- ❖ Από τα αντιδρώντα συστατικά της διεργασίας η μεγαλύτερη ποσότητα είναι αυτή του νερού, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας δαπανάται για θέρμανση του ατμού στην εγκατάσταση.

Η παρούσα εργασία έδειξε ότι η εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη προς παραγωγή διαλύματος σκανδίου είναι δυνατή με ποσοστό εξαγωγής 21,07 % κατά μέσο όρο, αλλά απαλλαγμένο από υψηλό ποσοστό προσμίξεων. Αποφεύγοντας λοιπόν τη συνεκχύλιση Fe και Ti που θα προέκυπτε από την ολική ανάκτηση Sc, παράγεται ένα κυοφορούν διάλυμα κατάλληλο για περαιτέρω εξευγενισμό. Από εκεί και πέρα η διεργασία χρήζει περισσότερης διερεύνησης σχετικά με την οικονομικότητά της ή τυχόν βελτιώσεις στον εξοπλισμό ή στη διεργασία.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- 1) Vind, J., Vassiliadou, V. & Panias, D. (2018). Rare earth elements and scandium mineralogy in bauxite residue. In: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference. [online] Athens: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, p. 387. Available at: https://www.researchgate.net/profile/Johannes_Vind/publication/325060601_Rare_earth_elements_and_scandium_mineralogy_in_bauxite_residue/links/5af428880f7e9b026bcd0872/Rare-earth-elements-and-scandium-mineralogy-in-bauxite-residue.pdf [Accessed 10 May 2018]
- 2) Meng, F., Li, X., Wang, P., Yang, F., Liang, D., Gao, F., ... Wei, Y. (2019). Recovery of Scandium from Bauxite Residue by Selective Sulfation Roasting with Concentrated Sulfuric Acid and Leaching. *JOM*. doi:10.1007/s11837-019-03931-9
- 3) Balaram, V. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, [online] Volume 10(4), p. 1287. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1674987119300258> [Accessed 12 Mar. 2019].
- 4) Botelho Junior, A. B., Costa, R. H., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2019). Recovery of Scandium by Leaching Process from Brazilian Red Mud. *Surface Properties of Non-Conventional Cellulose Fibres*, 73–79. doi:10.1007/978-3-030-05740-4_8
- 5) U.S. Geological Survey, 2019. Mineral Commodity Summaries, 2019.
- 6) Anawati, J., & Azimi, G. (2019). Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching. *Waste Management*, 95, 549–559. doi:10.1016/j.wasman.2019.06.044
- 7) Cusack, P. B., Healy, M. G., Ryan, P. C., Burke, I. T., O’Donoghue, L. M. T., Ujaczki, É., & Courtney, R. (2018). Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments. *Journal of Cleaner Production*, 179, 217–224. doi:10.1016/j.jclepro.2018.01.092
- 8) Bonomi, C., Alexandri, A., Vind, J., Panagiotopoulou, A., Tsakiridis, P. & Panias, D. (2018). Scandium and Titanium Recovery from Bauxite Residue by Direct Leaching with a Brønsted Acidic Ionic Liquid, *Metals*, [online] Volume 8(10), p. 834. Available at : <https://doi.org/10.3390/met8100834> [Accessed 17 Oct. 2018].
- 9) Ujaczki, É., Feigl, V., Molnár, M., Cusack, P., Curtin, T., Courtney, R., O’Donoghue, L., Davris, P., Hugi, C., Evangelou, M. WH, Balomenos & E., Lenz, M. (2018). Re-using bauxite residues: benefits beyond (critical raw) material recovery. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, [online] Volume 93(9), pp. 2498-2510. Available at : <https://doi.org/10.1002/jctb.5687> [Accessed 7 Aug. 2018].
- 10) Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., & Parissakis, G. (1994). Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. *Analytica Chimica Acta*, 296(3), 305–313. doi:10.1016/0003-2670(94)80250-5
- 11) Akcil, A., Akhadiyeva, N., Abdulvaliyev, R., Meshram, A., Meshram, P., 2017. Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: focus on scandium. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 1–7. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2017.1288116>.
- 12) Borra, C.R., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2015b. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Miner. Eng.* 76, 20–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>.
- 13) Shaoquan, X., Suqing, L., 1996. Review of the extractive metallurgy of scandium in China (1978–1991). *Hydrometallurgy* 42, 337–343. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00086-V](http://dx.doi.org/10.1016/0304-386X(95)00086-V).

- 14) Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2016a. Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review. *J. Sustain. Met.* 2, 365–386. <http://dx.doi.org/10.1007/s40831-016-0068-2>.
- 15) Rivera, R. M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2018). Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. *Minerals Engineering*, 119, 82–92. doi:10.1016/j.mineng.2018.01.023
- 16) Rivera, R. M., Kakalash, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., Friedrich, B., & Van Gerven, T. (2019). Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue. *Hydrometallurgy*, 184, 162–174. doi:10.1016/j.hydromet.2019.01.005
- 17) Fulford, G. D., Lever, G., and Sato, T., 1991, “Recovery of rare Earth elements from Bayer process red mud.” US Patent 5030424 Gladyshev, S. V., Akcil, A., Abdulvaliev, R. A., Tastanov
- 18) Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., and Binnemans, K., 2016, “Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare Earths recovery.” *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), pp. 28–37
- 19) Ochsenkuhn-Petropulu, M., Lyberopulu, Th., and Parissakis, G., 1995, “Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method.” *Analytica Chimica Acta*, 315, pp. 231–237.
- 20) Yang, X., Zhang, J., and Fang, X., 2014, “Rare Earth elements recycling from waste nickel-metal hydride batteries.” *Journal of Hazardous Materials*, 279, pp. 384–388
- 21) Lambrini, V. T., Ochsenkuhn-Petropoulou, M. Th., and Mendrinou, L. N., 2004, “Investigation of the separation of scandium and rare Earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC.” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, pp. 796–802.
- 22) Ochsenkuhn-Petropulu, M. T., Lyberopulu, Th., Ochsenkuhn, K. M., and Parissakis, G., 1996, “Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching.” *Analytica Chimica Acta*, 319, pp. 249–254.
- 23) Smirnov, D. I., and Molchanova, T. V., 1997, “The investigation of sulfuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production.” *Hydrometallurgy*, 45, pp. 249–259
- 24) Davris, P., Marinos, D., Balomenos, E., Panias, D. & Paspaliaris I. (2018). Hydrometallurgical Extraction of Scandium from Bauxite Residue. In: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference. [online] Athens: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference, p. 454. Available at: https://www.researchgate.net/profile/Efthymios_Balomenos/publication/331431134_Hydrometallurgical_Extraction_of_Scandium_from_Bauxite_Residue_based_on_Sulfuric_Acid_Process/links/5c78e343458515831f78338c/Hydrometallurgical-Extraction-of-Scandium-from-Bauxite-Residue-based-on-Sulfuric-Acid-Process.pdf [Accessed 1 Mar. 2019]
- 25) Hatzilyberis, K.; Lymperopoulou, T.; Tsakanika, L.A.; Ochsenkühn, K.M.; Georgiou, P.; Defteraios, N.; Tsopelas, F.; Ochsenkühn-Petropoulou, M. Process Design Aspects for Scandium-Selective Leaching of Bauxite Residue with Sulfuric Acid. *Minerals* 2018, 8, 79. [Google Scholar] [CrossRef]
- 26) Akcil, A., Akhmediyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, & Meshram, P. (2017). Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(3), 145–151. doi:10.1080/08827508.2017.1288116
- 27) Alkan, G.; Yagmurlu, B.; Cakmakoglu, S.; Hertel, T.; Kaya, Ş.; Gronen, L.; Stopic, S.; Friedrich, B. (2018). Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation. *Nat. Sci. Rep.* 2018, 8, 5676. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
- 28) Dufresne, R., 1976. Quick leach of siliceous zinc ores. *JOM* 28, 8–12.
- 29) Voßenkaul, D., Birich, A., Müller, N., Stoltz, N., Friedrich, B., 2017. Hydrometallurgical processing of eudialyte bearing concentrates to recover rare earth elements via low temperature

- dry digestion to prevent the silica gel formation. *J. Sustain. Metall.* 3, 79–89.
<http://dx.doi.org/10.1007/s40831-016-0084-2>.
- 30) Ma, Y., Stopic, S., Gronen, L., & Friedrich, B. (2018). *Recovery of Zr, Hf, Nb from eudialyte residue by sulfuric acid dry digestion and water leaching with H₂O₂ as a promoter. Hydrometallurgy.* doi:10.1016/j.hydromet.2018.10.002
- 31) Amer, T.E., Mahdy, M.A., El Hazek, N.T., 2000. Application of acid pugging and ferric salts leaching on west central Sinai uraniferous siltstone. In: Canadian Institute of Mining, M. and P. (Ed.), International Symposium on the Process Metallurgy of Uranium. Saskatoon, Saskatchewan, Canada, pp. 445–461.
- 32) Boudreault R, Fournier J, Primeau D, Labrecque-Gilbert M-M (2015) Processes for treating red mud. US Patent US20150275330
- 33) Borra, C. R., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). *Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching. Minerals Engineering, 92, 151–159.* doi:10.1016/j.mineng.2016.03.002
- 34) Qu, Y., & Lian, B. (2013). *Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10. Bioresource Technology, 136, 16–23.* doi:10.1016/j.biortech.2013.03.070
- 35) Qu, Y., Li, H., Tian, W., Wang, X., Wang, X., Jia, X., ... Tang, Y. (2015). *Leaching of valuable metals from red mud via batch and continuous processes by using fungi. Minerals Engineering, 81, 1–4.* doi:10.1016/j.mineng.2015.07.022
- 36) Petrakova, O. V., A. V. Panov, S. N. Gorbachev, G. N. Klimentenok, A. V. Perestoronin, S. E. Vishnyakov and V. S. Anashkin (2016). Improved Efficiency of Red Mud Processing through Scandium Oxide Recovery. *Light Metals 2015.* M. Hyland. Cham, Springer International Publishing: 93-96.
- 37) Petrakova, O. V., A. V. Panov, S. N. Gorbachev, G. N. Klimentenok, A. V. Perestoronin, S. E. Vishnyakov and V. S. Anashkin (2015). Improved efficiency of red mud processing through scandium oxide recovery. *Light Metals 2015,* Springer: 93-96.
- 38) Rivera, R.M., Xakalashé, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., Friedrich, B., Gerven, T.V., 2018. Recovery of rare earths from bauxite residue slag by high-pressure acid leaching. In: 2nd International Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference | Athens | 7–10/05/2018 |, pp. 409–415.
- 39) Li, G., Ye, Q., Deng, B., Luo, J., Rao, M., Peng, Z., & Jiang, T. (2018). Extraction of scandium from scandium-rich material derived from bauxite ore residues. *Hydrometallurgy, 176, 62–68.* doi:10.1016/j.hydromet.2018.01.007
- 40) Rivera, R. M., Ounoughene, G., Borra, C. R., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2017). Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery. *Minerals Engineering, 112, 92–102.* doi:10.1016/j.mineng.2017.07.011
- 41) Onghena, B., Borra, C. R., Van Gerven, T., & Binnemans, K. (2017). Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Separation and Purification Technology, 176, 208–219.* doi:10.1016/j.seppur.2016.12.009
- 42) Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashsheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy 149, 153–167.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.001>.
- 43) Queneau, P.B., Berthold, C.E., 1986. Silica in hydrometallurgy: an overview. *Can. Metall. Q.* 25, 201–209.
- 44) Shi, L., Ruan, S., Li, J., Gerson, A.R., 2017. Desilication of low alumina to caustic liquor seeded with sodalite or cancrinite. *Hydrometallurgy 170, 5–15.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.023>.
- 45) Zhang, Y., Hua, Y., Gao, X., Xu, C., Li, J., Li, Y., Zhang, Q., Xiong, L., Su, Z., Wang, M., Ru, J., 2016b. Recovery of zinc from a low-grade zinc oxide ore with high silicon by sulfuric acid curing

- and water leaching. *Hydrometallurgy* 166, 16–21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.010>.
- 46) Liu, Z., Li, H., 2015. Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—a review. *Hydrometallurgy* 155, 29–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>.
- 47) Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y., 2011. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: a review. *Hydrometallurgy* 108, 100–108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>.
- 48) Zhang, N., Li, H.-X., Liu, X.-M., 2016a. Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review. *Rare Met.* 35, 887–900. <http://dx.doi.org/10.1007/s12598-016-0805-5>.
- 49) Liu, Z.R., Zeng, K., Zhao, W., Li, Y., 2009. Effect of temperature on iron leaching from bauxite residue by sulfuric acid. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 55–58. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9576-5>.
- 50) Reid, S., Tam, J., Yang, M., Azimi, G., 2017. Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment. *Sci. Rep.* 7, 15252. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15457-8>.
- 51) Rivera, R.M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., 2017b. Behaviour of silica during metal recovery from bauxite residue by acidic leaching. In: 35th International ICSOBA Conference, pp. 547–556 Hamburg, Germany, 2–5 October 2017.
- 52) Vind, J., Mal, A., Bonomi, C., Paiste, P., Sajó, I.E., Blanpain, B., Tkaczyk, A.H., Vassiliadou, V., Papias, D., 2018a. Modes of occurrences of scandium in Greek bauxite and bauxite residue. *Miner. Eng.* 123, 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.04.025>.
- 53) Zhang, N., Li, H.-X., Cheng, H.-J., Liu, X.-M., 2017. Electron probe microanalysis for revealing occurrence mode of scandium in Bayer red mud. *Rare Metals* 36, 295–303. <https://doi.org/10.1007/s12598-017-0893-x>.
- 54) Alkan, G., Yagmurlu, B., Gronen, L., Dittrich, C., Ma, Y., Stopic, S., & Friedrich, B. (2019). Selective silica gel free scandium extraction from Iron-depleted red mud slags by dry digestion. *Hydrometallurgy*. doi:10.1016/j.hydromet.2019.03.008
- 55) Deng, B., Li, G., Luo, J., Ye, Q., Liu, M., Rao, M., ... Zhao, B. (2019). Selectively leaching the iron-removed bauxite residues with phosphoric acid for enrichment of rare earth elements. *Separation and Purification Technology*, 115714. doi:10.1016/j.seppur.2019.115714
- 56) Anawati, J., Reid, S., & Azimi, G. (2018). Innovative and Sustainable Valorization Process to Recover Scandium and Rare Earth Elements from Canadian Bauxite Residues. *Extraction* 2018, 2715–2722. doi:10.1007/978-3-319-95022-8_229
- 57) Alkan, G., Xakalashé, B., Yagmurlu, B., Kaussen, F., Friedrich, B., 2017. Conditioning of red mud for subsequent titanium and scandium recovery – a conceptual design study. *World Metall. – Erzmetall* 70, 5–12.
- 58) Jayasankar, K., Ray, P.K., Chaubey, A.K., Padhi, A., Satapathy, B.K., Mukherjee, P.S., 2012. Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 19, 679–684. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0613-3>.
- 59) Kaußen, F., Friedrich, B., 2015. Reductive smelting of red mud for iron recovery. *Chemie Ingenieur-Technik* 87, 1535–1542. <https://doi.org/10.1002/cite.201500067>.
- 60) Yagmurlu, B., Alkan, G., Xakalashé, B., Friedrich, B., Stopic, S., 2017. Combined SAF smelting and hydrometallurgical treatment of bauxite residue for enhanced valuable metal recovery. In: 35th International ICSOBA Conference, pp. 587–594 Hamburg, Germany, 2–5 October 2017.
- 61) Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Van Gerven, T., 2017. Recovery of rare earths and major metals from bauxite residue (red mud) by alkali roasting, smelting, and leaching. *J. Sustain. Met.* 3, 393–404. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2111-y>.
- 62) Borra, C.R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven, Van, om, T., 2016c. Comparative analysis of processes for recovery of rare earths from bauxite residue. *JOM* 68, 2958–2962. <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2111-y>.

- 63) Shrivastava, O.P., Kumar, N., Sharma, I.B., 2004. Solid state synthesis and structural refinement of polycrystalline $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramic powder. Bull. Mater. Sci. 27, 121–126. <https://doi.org/10.1007/BF02708493>.
- 64) Huang, F., Liao, Y., Zhou, J., Wang, Y., Li, H., 2015. Selective recovery of valuable metals from nickel converter slag at elevated temperature with sulfuric acid solution. Sep. Purif. Technol. 156, 572–581. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.051>.
- 65) Narayanan, R. P., Kazantzis, N. K., & Emmert, M. H. (2019). Process for Scandium Recovery from Jamaican Bauxite Residue: A Probabilistic Economic Assessment. Materials Today: Proceedings, 9, 578–586. doi:10.1016/j.matpr.2018.10.378
- 66) Liu, Z., Zong, Y., Li, H., Jia, D., Zhao, Z., 2017. Selectively recovering scandium from high alkali Bayer red mud without impurities of iron, titanium and gallium. J. Rare Earths 35, 896–905. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60992-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60992-X).
- 67) Narayanan, R.P., Kazantzis, N.K., Emmert, M.H., 2018. Selective process steps for the recovery of scandium from jamaican bauxite residue (Red Mud). ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 1478–1488. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03968>.
- 68) Anawati, J., & Azimi, G. (2019). Recovery of scandium from Canadian bauxite residue utilizing acid baking followed by water leaching. Waste Management, 95, 549–559. doi:10.1016/j.wasman.2019.06.044
- 69) Mioduski, T., 1992. Hydrate numbers of scandium sulfate as deduced from solubility data. J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 165, 9–17. <https://doi.org/10.1007/BF02166815>.
- 70) Nikolaychuk, P.A., 2016. The revised potential-pH diagram of Sc-H₂O system. Sci. Statements Belgorod State Univ. Ser. Nat. Sci. 37, 70–87
- 71) Dean, J.A., 1999. Lange's Handbook of Chemistry. McGraw-Hill.
- 72) Diakonov, I., Khodakovskiy, I., Schott, J., Sergeeva, E., 1994. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α-FeOOH) up to 500 K. Eur. J. Mineral. 6, 967–984. <https://doi.org/10.1127/ejm/6/6/0967>
- 73) Hemingway, B.S., Robie, R.A., Kittrick, J.A., 1978. Revised values for the Gibbs free energy of formation of [Al(OH)₄ aq], diaspore, boehmite and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1533–1543. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90024-8)
- 74) Rumble, J.R., 2018. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 99th ed. CRC Press
- 75) International Aluminium Institute, *Material Flow Analysis*: <http://www.world-aluminium.org/statistics/massflow/>

Παράρτημα I

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

Για την ορυκτολογική ανάλυση των καταλοίπων βωξίτη που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction - XRD), και για τη χημική ανάλυση ο Φθορισμός ακτίνων X (X-Ray Fluorescence - XRF) και η Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).

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

1. Περίθλαση Ακτίνων X (X-Ray Diffraction- XRD)

Με αυτή τη μέθοδο προσδιορίζεται η ποιοτική και ποσοτική ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος ώστε να επιτευχθεί αναγνώριση των ορυκτολογικών φάσεων, καθώς και η ποσότητά τους στο υπό εξέταση δείγμα. Για την ανάλυση είναι απαραίτητη η επεξεργασία και ερμηνεία ακτινογραμμάτων, στα οποία με τις κατάλληλες πληροφορίες γίνεται η διάκριση των ορυκτών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το περιθλασίμετρο X-Bruker Focus D8 (Εικόνα 49), το οποίο με τα κατάλληλα εξαρτήματα (ανιχνευτής, λυχνία, φίλτρο, κτλ) αποτελεί ένα σύστημα περίθλασης ικανό για τον προσδιορισμό της μικροδομής (μονοκρυσταλλικών, πολυκρυσταλλικών και άμορφων δειγμάτων) σε βάθος έρευνας και την ποιοτική και ποσοτική ανάλυσή τους.

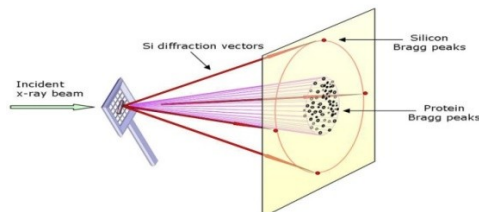


Εικόνα 49. Περιθλασίμετρο X-Bruker Focus D8

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

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

Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα της περίθλασης των ακτίνων X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων X που ανιχνεύτηκαν στη συγκεκριμένη γωνία περίθλασης (Εικόνα 50). Στο υπολογιστικό σύστημα υπάρχει συγκεκριμένη βάση δεδομένων στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά πιο εύκολη την ταυτοποίηση των ενώσεων που περιέχονται στο δείγμα.



Εικόνα 50. Περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X

Η μέθοδος λειτουργίας του περιθλασίμετρου XRD

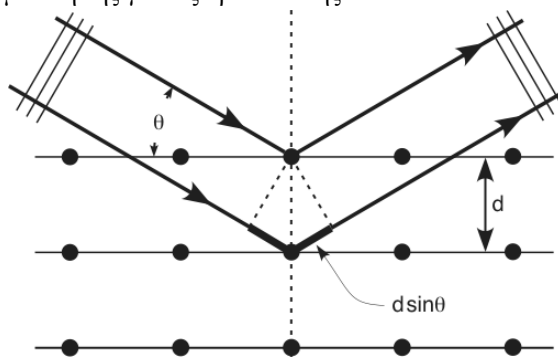
Η πηγή των ακτίνων X είναι μια καθοδική λυχνία συνοδευόμενη από φίλτρο, ώστε η ακτινοβολία να είναι αυστηρά μονοχρωματική. Το δείγμα σε μορφή σκόνης εισάγεται στον υποδοχέα, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται. Η ακτινοβολία, αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει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

Οι παράμετροι που μπορούν να ληφθούν υπόψη, λοιπόν, είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ και το ζητούμενο είναι οι διαφορετικές ατομικές αποστάσεις d . Έτσι είτε παραμένει σταθερή η γωνία θ και μεταβάλλεται το μήκος κύματος λ μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση (Μέθοδος Laue) ή παραμένει σταθερό το μήκος κύματος λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

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

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

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



Εικόνα 51. Περίθλαση ακτίνων X από έναν κρύσταλλο

Σε ένα διάγραμμα, έντασης-γωνίας πρόσπτωσης ακτινοβολίας, στη γωνία θ για την οποία η περιθλώμενη ακτινοβολία ενισχύεται, δημιουργείται μια κορυφή (Εικόνα 51). Από την τιμή της γωνίας θ και με τη βοήθεια της εξίσωσης Bragg, υπολογίζεται η απόσταση d των κρυσταλλικών επιπέδων. Η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιόμετρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση d .

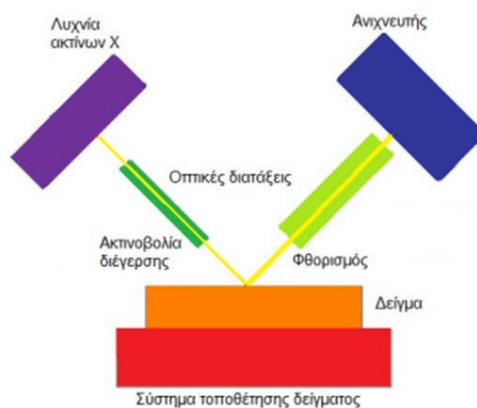
Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

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

2. Φθορισμός ακτίνων X (X-Ray Fluorescence–XRF)

Η μέθοδος Φθορισμού Ακτίνων X είναι μία μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης στερεών και υγρών σωμάτων.

Το δείγμα ακτινοβολείται με μία δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων X που χαρακτηρίζονται φθορίζουσες (fluorescent). Οι εκπεμπόμενες ακτίνες X μπορούν να ανιχνευτούν με ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Η ενέργεια ή τα μήκη κύματος των εκπεμπόμενων ακτίνων X, χρησιμοποιούνται για να αναγνωριστούν τα χημικά στοιχεία που υπάρχουν στο υπό ανάλυση δείγμα, ενώ οι συγκεντρώσεις των στοιχείων καθορίζονται από την ένταση των ακτίνων X (Εικόνα 52).



Εικόνα 52. Διάταξη XRF

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

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



Εικόνα 53. Λειτουργία XRF

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

Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ακτίνων X είναι μικρότερης ενέργειας από την αρχική προσπίπτουσα ακτινοβολία ακτίνων X και ονομάζεται ακτινοβολία φθορισμού (φθορίζουσα ακτινοβολία). Η ακτινοβολία αυτή είναι χαρακτηριστική του στοιχείου από το οποίο εκπέμπεται και δίνει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος (Εικόνα 53).

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

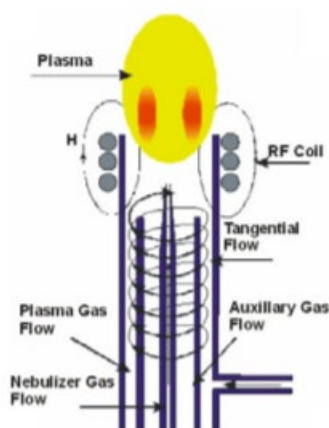
Συνοψίζοντας, το δείγμα ακτινοβολείται από μία δέσμη ακτίνων X, γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Ένα μέρος της ενέργειας της δέσμης διασκορπίζεται και ένα άλλο μέρος της ενέργειας απορροφάται από το δείγμα με τρόπο που εξαρτάται από τη σύστασή του.

3. Φασματομετρία Οπτικής Εκπομπής με Πηγή Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)

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

Η λειτουργία της πηγής πλάσματος είναι πολύ πιο ευχερής σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές τόξου και σπινθήρα, ιδιαίτερα για υγρά διαλύματα και συνδυάζει τον υψηλό βαθμό σταθερότητας του σπινθήρα με την ευαισθησία του τόξου συνεχούς ρεύματος. Η απουσία ηλεκτροδίων στο πλάσμα, σε σύγκριση με τις τεχνικές σπινθήρα και τόξου, έχει ως συνέπεια τον πολύ χαμηλό θόρυβο υποστρώματος λόγω έλλειψης παρεμβολών και την αποφυγή επιμολύνσεων του δείγματος.

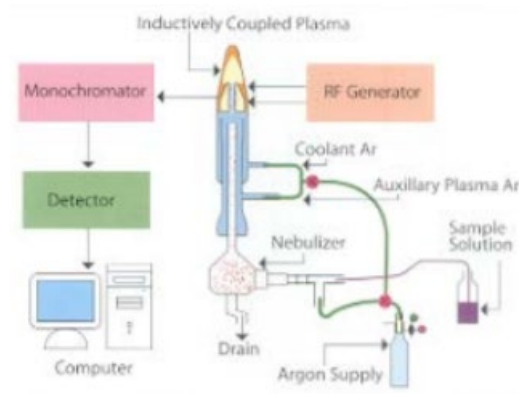
Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που δημιουργείται στο πλάσμα διεγείρονται πολύ περισσότερα στοιχεία απ' ότι στις κοινές χημικές φλόγες, αυξάνοντας την ευαισθησία της μέτρησης και βελτιώνοντας σημαντικά το όριο ανίχνευσης των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Η βασική διαφορά μεταξύ της ICP-OES και της κλασικής φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με σπινθήρα ή τόξο έγκειται στη χρήση πλάσματος αργού για τη διέγερση του δείγματος. Στην Εικόνα 54 παρουσιάζεται η δημιουργία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στον αντίστοιχο καυστήρα.



Εικόνα 54. Δημιουργία πλάσματος ICP στον πυρσό

Ένα αδρανές αέριο, το αργό, περνά από ένα χώρο όπου υπάρχει ισχυρό μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα του αργού ιονίζονται και λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας που επικρατεί στο χώρο αυτό, της τάξης των 10^{15} ηλεκτρονίων/cm³, αναπτύσσονται με την τριβή υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 10000 K (πλάσμα). Το δείγμα σε μορφή διαλύματος εισέρχεται μέσω ενός εκνεφωτή, παρόμοια με την τεχνική της AAS, στο πλάσμα όπου με τις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας που επικρατούν ιονίζονται τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, σχηματίζοντας ως επί το πλείστον ιόντα απλού φορτίου, αφού προηγηθούν οι διαδικασίες της εξάτμισης, διάστασης και διέγερσης (Εικόνα 55). Η ICP-OES μπορεί να θεωρηθεί ως ένα είδος φλογοφωτομετρίας όπου η θερμοκρασία της φλόγας φθάνει μέχρι 10000 K. Τα φάσματα που λαμβάνονται αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα και των αντίστοιχων ιόντων τους. Λόγω των υψηλών συνθηκών διέγερσης εμφανίζονται ιδιαίτερα για τα βαριά μέταλλα, τις λανθανίδες και τις ακτινίδες μια μεγάλη πληθώρα φασματικών γραμμών, για τον διαχωρισμό των οποίων είναι αναγκαίος ένας μονοχρωμάτορας

με πολύ καλή διαχωριστική ικανότητα.



Εικόνα 55. Διάταξη φασματομέτρου ατομικής εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES)