



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

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΟ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΑΣΒΕΣΤΑΡΓΙΑΚΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ
ΜΕΣΩ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ H_2SO_4**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σταυριανού Μαγδαληνή

Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Πάνιας

ΑΘΗΝΑ 2021



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

**ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΟ
ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ
ΑΣΒΕΣΤΑΡΓΙΑΚΗΣ ΣΚΩΡΙΑΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ
ΜΕΣΩ ΥΔΑΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ H_2SO_4**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σταυριανού Μαγδαληνή

Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτριος Πάνιας

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

Δημήτριος Πάνιας, Καθηγητής

Ανθimos Ξενίδης, Καθηγητής

Νυμφοδόρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2021

Πρόλογος – Ευχαριστίες

Σε αυτήν την ενότητα θα ήθελα να ευχαριστήσω τα κύρια πρόσωπα που συνέβαλλαν ώστε να πραγματοποιηθεί η παρούσα διπλωματική εργασία.

Αρχικά, ευχαριστώ από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Δημήτριο Πάνια, για την εύρεση και ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος της διπλωματικής διατριβής, την επιστημονική του υποστήριξη κατά την διάρκεια της εκτέλεσης της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και την παροχή γνώσεων και ενδιαφέροντος για τα ζητήματα της Μεταλλουργίας καθόλη τη διάρκεια της φοίτησής μου στη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών. Πρόκειται για ένα πρόσωπο που από τα πρώτα μαθήματά του που παρακολούθησα ξύπνησε το ‘μεταλλουργικό δαιμόνιο’ μέσα μου και ήταν μεγάλη μου προσδοκία και χαρά να συνεργαστώ μαζί του στο τελευταίο στάδιο της φοίτησής μου.

Ως δεύτερο πρόσωπο που αξίζει αναμφισβήτητα εύσημα, ευχαριστώ τον υποψήφιο Διδάκτορα Μεταλλουργίας, κ. Μιχάλη Βαφεία. Η καθοδήγησή του για την συγγραφή του παρόντος κειμένου αλλά και την στρατηγική εκτέλεσης των πειραμάτων μαρτυρεί την εμπειρία και την μεθοδικότητά του, στοιχεία που βοήθησαν ώστε να ξεπεραστούν με τον καλύτερο τρόπο τα εμπόδια που παρουσιάστηκαν (λόγω Covid-19, εργαστηριακού εξοπλισμού κ.α.).

Ευχαριστώ την υποψήφια Διδάκτορα Μεταλλουργίας, κ. Έλενα Μικέλη, η οποία με δέχτηκε υπό την επίβλεψή της και με εκπαίδευσε κατάλληλα για να ενταχθώ στην καθημερινότητα ενός Εργαστηρίου. Οι γνώσεις της ήταν το κλειδί ώστε να εκτελεστούν τα πειράματα με ακρίβεια, ασφάλεια και μεθοδικότητα. Παράλληλα, ευχαριστώ όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. που γνώρισα ή/και συνεργαστήκαμε για την χαρά που μου χάρισε η ευχάριστη διάθεσή τους.

Επίσης, τις ευχαριστίες μου απευθύνω στο προσωπικό του Αναλυτικού Εργαστηρίου του Τομέα Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. και στο εργαστηριακό προσωπικό του ιδρύματος της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ε.Α.Γ.Μ.Ε.) για την συμβολή του στη διεξαγωγή μέρους των πειραματικών αναλύσεων που παρουσιάζονται.

Τέλος, είμαι ευγνώμον για την ηθική υποστήριξη που είχα όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου από την οικογένειά μου και άλλα κοντινά μου πρόσωπα. Τους ευχαριστώ για το ενδιαφέρον τους να ακούσουν για κάτι νέο που έμαθα παρότι ίσως

δεν το καταλάβαιναν πλήρως, την κατανόηση και την υπομονή που έδειχναν τις ημέρες που ήμουν πεισμένη και αγχωμένη, την στήριξή τους ώστε να ακολουθώ αυτό που μου αρέσει και την διαρκή αγάπη τους που με γεμίζει αυτοπεποίθηση.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η εξαγωγή σπανίων γαιών από την γκρίζα ιλύ, το υπόλειμμα της αλκαλικής εκχύλισης σκωριών που προέρχονται από την αναγωγική τήξη ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων. Μελετάται η εκχύλιση με H_2SO_4 και η επίδραση διάφορων υδρομεταλλουργικών παραγόντων που επηρεάζουν την απόδοση της. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο διενεργήθηκαν πρότυπες δοκιμές εκχύλισης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος προκειμένου να διαπιστωθεί η εκχυλισσιμότητα του Sc, ως η σπάνια γαία με τη μεγαλύτερη οικονομική σημασία. Ανακτήσεις Sc μεγαλύτερες του 80% επιτεύχθηκαν με ευκολία για 10% S/L, σε θερμοκρασία 85°C και μικρή περίσσεια οξέος ήδη στις δύο πρώτες ώρες της εκχύλισης. Τα κύρια προβλήματα της διεργασίας εντοπίζονται στη δυσκολία διήθησης του πολφού μετά το πέρας της εκχύλισης εξαιτίας της παραγωγής γύψου. Στο δεύτερο στάδιο της μελέτης εκτελέστηκε ένας παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων και τα αποτελέσματά του αξιολογήθηκαν. Από την ανάλυση προέκυψε ότι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εξαγωγή του Sc είναι η θερμοκρασία και η συγκέντρωση του οξέος. Η συμπεριφορά των υπόλοιπων μετάλλων που περιέχονται στην Γκρίζα Ιλύ μελετήθηκε με κυριότερα συμπεράσματα την χαμηλή ανάκτηση Ti που συνδέεται με την δύσκολα εκχυλίσιμη φάση του περοβσκίτη και την υψηλή συνδιάλυση Al κάτω από σχεδόν όλες τις συνθήκες εκχύλισης.

ABSTRACT

The subject of this thesis is the extraction of rare earth elements from grey mud, the residue from the alkaline leaching of slags that come from the reductive melting of greek bauxite residues. Leaching with H_2SO_4 is studied as well as the effect of several hydrometallurgical factors that influence leaching's performance. The study was done in two parts. In the first part, standard leaching tests were done at different acid concentrations, in order to note the leachability of Sc, which is the rare earth element with most economical value. At the first two hours of leaching the recovery of Sc was succeeded easily over 80% for 10% S/L, at temperature $85^\circ C$ and small excess of acid. The main problems of the process were the difficulty of the filtration of the pulp after the end of the leaching due to the production of gypsum. In the second part of the research a factor design of experiments was held, the results of which were evaluated. This evaluation showed that the main factors that effect the extraction of Sc are temperature and acid concentration. The behavior of the rest of the metals that grey mud contains was also studied. The major conclusions were the low recovery of Ti which is connected to the difficult leachability of the perovskite phase and the high co-dissolution of Al almost under any circumstances of leaching.

Περιεχόμενα

Πρόλογος – Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη	6
ABSTRACT.....	7
Περιεχόμενα.....	8
ΣΥΝΟΛΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	11
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΩΝΩΝ.....	12
ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ	13
1.Εισαγωγή	16
2. Σπάνιες Γαίες – Φυσικοχημικές Ιδιότητες και Οικονομική Σημασία	18
2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των Σπανίων Γαιών	18
2.1.1. Χημικές Ιδιότητες	18
2.1.2. Ορυκτολογικές Ιδιότητες.....	21
2.1.3. Φυσικές ιδιότητες στη Μεταλλική Κατάσταση.....	23
2.2. Η Αγορά των Σπανίων Γαιών: Ανασκόπηση και μελλοντικές τάσεις.....	24
2.2.1. Κύριες εφαρμογές των REEs.....	24
2.2.2. Η αγορά των REEs.....	26
2.2.3. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων των REEs	29
2.2.4. Πολιτικές της Ε.Ε. που ενισχύουν την θέση των REEsστην βιομηχανία .	29
3. Εκχύλιση ασβεστοαργλικών ενώσεων προερχόμενων από αναγωγική τήξη βωξιτικών καταλοίπων	32
3.1. Ανάκτηση αλουμίνας από ασβεστοαργλικές ενώσεις	33
3.1.1. Μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη – Ανθρακικού Νατρίου.....	33
3.1.2. Μέθοδος Pedersen	35
3.1.3. Μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη.....	36
3.2. Βασικές αρχές σταδίου σύνθεσης ασβεστοαργλικών ενώσεων	38

3.3. Βασικές αρχές υδρομεταλλουργικού σταδίου.....	39
3.4. Γκρίζα Ιλύς ως δυνητική πρώτη ύλη για την εξαγωγή Sc και REEs.....	41
3.5.Σκωρίες προερχόμενες από Ελληνικά Βωξιτικά Κατάλοιπα και εξαγωγή σπανίων γαιών.....	42
3.5.1. Οι σπάνιες γαίες εντός των ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων.....	43
3.5.2. Εξαγωγή σπανίων γαιών από ελληνικά βωξιτικά κατάλοιπα μέσω όξινης εκχύλισης.....	45
3.5.3. Εξαγωγή σπανίων γαιών από ελληνικά βωξιτικά κατάλοιπα μέσω χρήσης ιοντικών ρευστών.....	50
4. Χαρακτηριστικά του υδρομεταλλουργικού συστήματος εκχύλισης της Γκρίζας Ιλύος με Θεϊκό Οξύ.....	53
4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος $H_2SO_4-SO_3-H_2O$	53
4.1.1. Φυσικές ιδιότητες.....	53
4.1.2. Χημικές ιδιότητες.....	58
4.1.3. Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του συστήματος θείου – νερού.....	59
4.2. Μελέτες για το σύστημα $CaSO_4-H_2SO_4-H_2O$	62
4.2.1. Το σύστημα $CaSO_4 - H_2O$	62
4.2.2. Το σύστημα $CaSO_4 - H_2SO_4-H_2O$	65
4.3. Μελέτες σχετικά με το σύστημα $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$	68
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	70
5. Εξοπλισμός, Πρώτες Ύλες και Πειραματική Μεθοδολογία.....	71
5.1. Εξοπλισμός και οργανολογία.....	71
5.1.1. Διάταξη πειραμάτων εκχύλισης.....	71
5.1.2. Χημική ανάλυση δειγμάτων.....	72
5.2. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών.....	73
5.3. Περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας.....	77
5.3.1. Εισαγωγή – Επιλογή πειραματικής μεθοδολογίας.....	78
5.3.2. Σχεδιασμός εργαστηριακών δοκιμών των πρότυπων δοκιμών εκχύλισης.....	79

5.3.3. Σχεδιασμός εργαστηριακών δοκιμών του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού.....	82
5.4. Πειραματική διαδικασία και εκτίμηση αποτελεσμάτων.....	85
6. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών.....	87
6.1. Πρότυπα πειράματα αναφορικά με την συγκέντρωση του οξέος με κινητική προσέγγιση.....	87
6.1.1. Ανάκτηση μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα	88
6.1.2. Αποτελέσματα και παρατηρήσεις στερεών υπολειμμάτων.....	93
6.2. Αποτελέσματα πειραμάτων παραγοντικού σχεδιασμού.....	96
6.2.1. Εξέταση υδροδυναμικής του συστήματος για βέλτιστη κατεργασιμότητα πολφών.....	97
6.2.2. Αποτελέσματα ανάκτησης μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα και επεξεργασία αυτών	99
6.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	104
Βιβλιογραφία	106

ΣΥΝΟΛΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Συστήματα κατηγοριοποίησης σπάνιων γαιών ανάλογα με το επιστημονικό πεδίο αναφοράς [1].....	19
Πίνακας 2. Οι σπάνιες γαίες και οι κύριες εφαρμογές κάθε στοιχείου [4], [8].....	25
Πίνακας 3. Χημική Ανάλυση ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων αναφορικά με τα κύρια μεταλλικά οξείδια.....	44
Πίνακας 4. Χημική Ανάλυση ελληνικού βωξίτη και βωξιτικών καταλοίπων αναφορικά με τις περιεχόμενες Σπάνιες Γαίες	45
Πίνακας 5. Βέλτιστες συνθήκες όξινης εκχύλισης ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων (BR), ή σκωριών προερχόμενων από αυτά, για την ανάκτηση REEs, ή μόνο του Sc.	47
Πίνακας 6. Καλύτερα αποτελέσματα εκχύλισης REEs από BR με χρήση ιονικών ρευστών	51
Πίνακας 7. Φάσεις του συστήματος $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [45]	63
Πίνακας 8. Στοιχειακή χημική ανάλυση, συμπεριλαμβανομένης της απώλειας πύρωσης (Loss of Ignition, LOI) της σκωρίας που υποβλήθηκε σε αλκαλική εκχύλιση στην πιλοτική μονάδα και της Γκρίζας Ιλύος (GM) που παράχθηκε από την κατεργασία της.....	74
Πίνακας 9. Διάκριση Παραγόντων σχεδιασμού πειραματικής διεργασίας.....	80
Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά των μεταβλητών κάθε πειράματος του Παραγοντικού Σχεδιασμού	83
Πίνακας 11. Πίνακας πειραμάτων πρότυπων δοκιμών συγκέντρωσης οξέος H_2SO_4 . 88	
Πίνακας 12. Ποιοτικός χαρακτηρισμός στερεών υπολειμμάτων αναφορικά με την ευκολία διήθησής τους για καθένα πείραμα.....	93
Πίνακας 13. Κατεργασιμότητα πολφού αναφορικά με την εκχύλιση με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης.....	97
Πίνακας 14. Αποτελέσματα ανάκτησης επί τοις εκατό για το Sc και τις κύριες ακαθαρσίες για καθένα από τα πειράματα Παραγοντικού Σχεδιασμού.....	100
Πίνακας 15. Εκτίμηση της επίδρασης κάθε παράγοντα στην εξαγωγή του Sc μέσω της εκχύλισης της GM με θεϊκό οξύ H_2SO_4	104

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΩΝΩΝ

Εικόνα 1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Επιτήγματος Ασβέστη – Ανθρακικού Νατρίου (Lime-SodaSinter) [16][17].....	34
Εικόνα 2. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Pedersen[16], [17], [19], [22]	36
Εικόνα 3. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Επιτήγματος Ασβέστη (LimeSinter) [17], [23].....	37
Εικόνα 4. Αποτελέσματα περίθλασης ακτινών X του κλάσματος -200μμτης GM ...	75
Εικόνα 5. Αντιπροσωπευτική εικόνα τμήματος την GM όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	76
Εικόνα 6. Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του αργιλίου Al.....	76
Εικόνα 7.Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του πυριτίου Si.....	76
Εικόνα 8.Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του τιτανίου Ti.....	76
Εικόνα 9. Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του σκάνδιου Sc.....	76
Εικόνα 10. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας	85
Εικόνα 11. Αποτελέσματα της ανάλυσης XRD από στερεά υπολείμματα των πρότυπων πειραμάτων συγκέντρωσης οξέος για συγκέντρωση H ₂ SO ₄ 1M (α), 1.5M (β) και 2.5M (γ).....	95
Εικόνα 12. Φωτογραφίες μη διηθήσιμου πολφού. Υλικό στον αντιδραστήρα μετά την λήξη του πειράματος (α) και υλικό στην διάταξη της διήθησης (β).....	99

ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1. Διάγραμμα απεικόνισης της ακτίνας των σπάνιων γαιών και των ιόντων τους, παρατηρείται το φαινόμενο της «συστολής των λανθανίδων» και η σημαντικά μικρότερη ακτίνα του Sc [1].....	20
Γράφημα 2. Διάγραμμα απεικόνισης των παγκόσμιων αποθεμάτων σπάνιων γαιών αναφορικά με τον τύπο των κοιτασμάτων που τα περιέχουν [5].....	22
Γράφημα 3. Κατανάλωση σπάνιων γαιών ανά πεδίο εφαρμογών για το 2015 [5].....	26
Γράφημα 4. Παγκόσμια Αποθέματα (σε τόνους οξειδίων $RE_2O_3 \times 10^6$) και Παραγωγή (σε τόνους $RE_2O_3 \times 10^3$) σπάνιων γαιών για το 2016 [1].....	27
Γράφημα 5. Διάγραμμα απεικόνισης της μακροπρόθεσμης πρόβλεψης της παραγωγής των σπάνιων γαιών. Το μοντέλο κλίσης 37% αντιπροσωπεύει την πιο συντηρητική ανάπτυξη της παγκόσμιας βιομηχανίας των REEs, ενώ το μοντέλο κλίσης 50% την κανονική ανάπτυξη σε κατάσταση ελεύθερης αγοράς της παγκόσμιας βιομηχανίας REEs. Και τα δύο μοντέλα εξετάζονται σε δύο σενάρια τελικών ανακτήσιμων αποθεμάτων (υψηλών και χαμηλών) [6].	28
Γράφημα 6. Κατάταξη κρισιμότητας των Κρίσιμων Πρώτων Υλών σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Κομισιόν για το 2020 συγκριτικά με το 2017 [11].....	30
Γράφημα 7. Η πυκνότητα του ελαίου και του θεικού οξέος συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης $H_2SO_4-HSO_3$ [41]	54
Γράφημα 8. Σύγκριση πειραματικών δεδομένων πυκνότητας ρ που παρατηρήθηκαν από τους L.Oca et al. συναρτήσει του κλάσματος μάζας w και της βιβλιογραφίας για θερμοκρασίες 273,15K, 298,15K και 323,15K[42].....	55
Γράφημα 9. Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας του H_2SO_4 και του ελαίου στους 20°C[41].....	55
Γράφημα 10. Διάγραμμα φάσεως που αποτυπώνει τις καμπύλες των σημείων βρασμών του H_2SO_4 για πίεση 1013mbar που υπολογίστηκε από τους Haase & Rehse [41]	56
Γράφημα 11. Διάγραμμα ειδικής θερμότητας του θεικού οξέος[41].....	57
Γράφημα 12. Διάγραμμα ενθαλπίας του θεικού οξέος και του ελαίου[40]	57
Γράφημα 13. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S-H ₂ O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 0,1M [44].....	60
Γράφημα 14. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S-H ₂ O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 1M [44].....	61

Γράφημα 15. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S–H ₂ O στους 90°C για συγκέντρωση οξέος 1M [44].....	61
Γράφημα 16. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S–H ₂ O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 5M [44].....	62
Γράφημα 17. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του θειικού ασβεστίου στο H ₂ O. Η ενιαία και διακεκομμένη καμπύλη δείχνουν τις σταθερές και μετασταθείς φάσεις αντίστοιχα για κάθε θερμοκρασία σύμφωνα με τους G. Azimi et al.[47].....	65
Γράφημα 18. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του CaSO ₄ στο H ₂ SO ₄ βάσει της ερευνητικής δουλειάς των G. Azimi et al.[47]	66
Γράφημα 19. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του συστήματος CaSO ₄ –H ₂ SO ₄ –H ₂ O. Οι περιοχές I, II και III αποτυπώνουν την περιοχή σταθερότητας της γύψου, την περιοχή σταθερότητας του ανυδρίτη και της μετασταθούς γύψου και την περιοχή σταθερότητας του ανυδρίτη και του μετασταθούς ημιυδρίτη αντίστοιχα, σύμφωνα με τους G. Azimi et al.[47].....	67
Γράφημα 20. Διάγραμμα διαλυτότητας του θειικού αργιλίου στο H ₂ SO ₄ σύμφωνα με τους G. Azimi & G.V. Papangelakis. Οι καμπύλες αποτελούν το προσαρμοζόμενο μοντέλο[46].....	68
Γράφημα 21. Διάγραμμα μέσης κατανομής μεγέθους σωματιδίων της Γκριζας Ιλύος μετά την διεργασία της λειοτρίβησης.....	73
Γράφημα 22. Διάγραμμα % ανάκτησης Sc ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος 1M, 1.5M και 2.5M H ₂ SO ₄	89
Γράφημα 23. Καμπύλες κινούμενου μέσου όρου για την ανάκτηση του Sc από τα δεδομένα του γραφήματος 22. Επιλέχθηκε συχνότητα λήψης δεδομένων ίση με 2 εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγματοληψιών που διενεργήθηκαν.....	89
Γράφημα 24. Διάγραμμα % ανάκτησης Fe, Al, Si, Ca και Sc ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος: (α) 1M, (β) 1.5M και (γ) 2.5M.....	92
Γράφημα 25. Διάγραμμα % ανάκτησης Ca ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος 1M, 1.5M και 2.5M H ₂ SO ₄	92
Γράφημα 26. Διάγραμμα ανακτηθέντος όγκου του μεταλλοφόρου διαλύματος μετά τη διήθηση σε ταχύτητες ανάδευσης και έκφραση του ως % του όγκου του αρχικού διαλύματος εκχύλισης	98
Γράφημα 28. Διάγραμμα της ανάκτησης του Sc συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας.....	101

Γράφημα 29. Διάγραμμα της ανάκτησης του Al συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας.....	101
Γράφημα 30. Διάγραμμα της ανάκτησης του Ti συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας.....	102
Γράφημα 31. Διάγραμμα της ανάκτησης του Si συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας.....	102
Γράφημα 32. Διάγραμμα της ανάκτησης του Si συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος και του χρόνου της εκχύλισης.....	103
Γράφημα 33. Διάγραμμα της πρόβλεψης με γραμμική παλινδρόμηση της ανάκτησης του Sc μέσω της εκχύλισης GM με H ₂ SO ₄	104

1.Εισαγωγή

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο την εκχύλιση Γκρίζας Ιλύος με διαλύματα θειικού οξέος με σκοπό την ανάκτηση σπανίων γαιών. Η Γκρίζα Ιλύς είναι το υπόλειμμα από το στάδιο της αλκαλικής εκχύλισης ασβεστοαργλικών σκωριών, προερχόμενων από αναγωγική τήξη καταλοίπων βωξιτών. Με την εκχύλιση της Γκρίζας Ιλύος για την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών και ιδιαίτερα του Sc είναι δυνατή η ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης μεταλλουργικής διεργασίας η οποία θα παράγει περισσότερες της μιας μεταλλικές αξίες από ένα γενικευμένο διάγραμμα ροής.

Η εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά τη χρονική περίοδο Μάρτιος 2021- Ιούλιος 2021. Η παρούσα αναφορά αποτελείται από μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που σχετίζεται με το θέμα και από την περιγραφή της πειραματικής εργασίας και τα αποτελέσματα της.

Πιο αναλυτικά το πρώτο μέρος της αναφοράς είναι το θεωρητικό της τμήμα (Κεφάλαια 2 έως 4). Ειδικότερα, στο Κεφάλαιο 2 γίνεται αναφορά στη σημασία των Σπανίων Γαιών για την οικονομία του 21^{ου} αιώνα και ιδιαίτερα για την Ευρωπαϊκή Ένωση. Στα πλαίσια αυτού του κεφαλαίου γίνεται αναφορά και σε ζητήματα όπως τα αποθέματα των μετάλλων αυτών και η πρωτογενής παραγωγή τους. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται μια ανασκόπηση στο ζήτημα της εκχύλισης των ασβεστοαργλικών ενώσεων με διαλύματα Na_2CO_3 καθώς αυτή είναι η διεργασία από την οποία παράγεται η Γκρίζα Ιλύς και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης. Το θεωρητικό μέρος ολοκληρώνεται με το Κεφάλαιο 4 στο οποίο επιχειρείται μια μελέτη των κύριων δράσεων που αναμένεται να λάβουν χώρα κατά την εκχύλιση της Γκρίζας Ιλύος με διαλύματα θειικού οξέος. Σε αυτό το κεφάλαιο αναπτύσσονται οι ιδιότητες του εκχυλιστικού μέσου αλλά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των υδρομεταλλουργικών υποσυστημάτων που καθορίζουν τη συγκεκριμένη διεργασία.

Το δεύτερο τμήμα της εργασίας (Κεφάλαια 5 και 6) αποτελεί το πειραματικό μέρος και τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Αναλυτικότερα, στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται η πειραματική μεθοδολογία, ο σχεδιασμός των εργαστηριακών δοκιμών και περιγράφονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της Γκρίζας Ιλύος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα. Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα

αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών και εξάγονται τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας. Τέλος, δίνονται κάποιες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.

2. Σπάνιες Γαίες – Φυσικοχημικές Ιδιότητες και Οικονομική Σημασία

Σε αυτή την ενότητα, αρχικά, παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες φυσικές, χημικές και ορυκτολογικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών. Η καταγραφή αυτή αποσκοπεί στην ανάδειξη του ιδιαίτερου χαρακτήρα των μεταλλικών στοιχείων αυτών, που τα καθιστά τεχνολογικά σημαντικά στον 21^ο αιώνα. Η σημασία τους αυτή επιβεβαιώνεται από την σύντομη ανασκόπηση της οικονομικής και στρατηγικής σημασίας τους.

2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των Σπανίων Γαιών

Οι σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements, REEs ή Rare Earth Metals REMs) αποτελούν μία ομάδα 17 μεταλλικών στοιχείων. Πρόκειται για τις λανθανίδες, [τα στοιχεία: Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασεοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu), Γαδολίνιο (Gd), Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υττέρβιο (Yb) και Λουτένιο (Lu)], το Σκάνδιο (Sc) και το Ύτριο (Y). Εμφανίζονται με μικρή ποσοστιαία περιεκτικότητα στον στερεό φλοιό της Γης, με το Δημήτριο (Ce) και το Λανθάνιο (La), τα οποία χαρακτηρίζονται από την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα REEs, να εμφανίζονται με περιεκτικότητα 60-64ppm και 30-31ppm αντίστοιχα. Η σπανιότητά τους έγκειται στην δυσκολία εμφάνισης εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων και στην δυσκολία που εμφανίζει ο αναμεταξύ τους μεταλλουργικός διαχωρισμός εξαιτίας των κοινών φυσικοχημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Η ομαδοποίηση των μετάλλων αυτών ως «σπάνιες γαίες» έχει προκύψει λόγω της συγγενικής χημικής συμπεριφοράς τους[1], [2].

Αναφορικά με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών, ορισμένες από αυτές ακολουθούν περιοδικότητα (ομαλή μεταβολή κατά μήκος της περιόδου από το La έως το Lu), ενώ άλλες παραμένουν σταθερές για όλα τα στοιχεία ή μεταβάλλονται μη περιοδικά [1].

2.1.1. Χημικές Ιδιότητες

Οι κοινές χημικές ιδιότητες των REEs προέρχονται από την παρόμοια ηλεκτρονική τους δομή. Το Sc, το Y και το La είναι τα στοιχεία που ξεκινούν τις

περιόδους 4, 5 και 6 αντίστοιχα των στοιχείων μετάπτωσης του περιοδικού πίνακα. Η ηλεκτρονική τους δομή είναι $ns^2(n-1)d^2$ όπου $n=4,5,6$, έχοντας κενά τα f τροχιακά τους. Τα 14 στοιχεία μετά το La ανήκουν στα f στοιχεία του περιοδικού πίνακα [2]. Βέβαια, το γεγονός ότι αυτά τα στοιχεία ομαδοποιούνται με βάση τον χημικό χαρακτήρα τους, δεν σημαίνει ότι δεν εμφανίζουν διαφορές στη χημική συμπεριφορά, ούτε αποκλείει περαιτέρω κατηγοριοποιήσεις. Για παράδειγμα, όπως σημειώνεται στον Πίνακα 1, υφίστανται ορυκτολογικές κατηγοριοποιήσεις, με βάση την εμφάνισή τους στα ορυκτά και πετρώματα, αλλά και κατηγοριοποιήσεις ως προς τις μεταλλουργικές τους ιδιότητες[1]. Παρότι το Sc και το Y είναι ελαφρύτερα στοιχεία από όλες τις λανθανίδες, συμπεριλαμβάνονται στις βαριές σπάνιες γαίες εξαιτίας της χημικής και φυσικής συσχέτισης με τις βαριές σπάνιες γαίες στις φυσικές συγκεντρώσεις - αποθέματα[3].

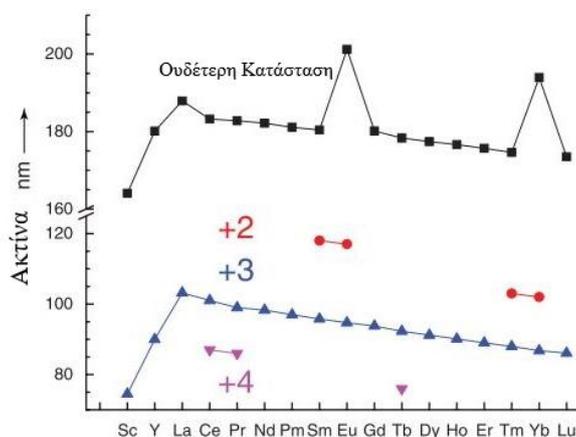
Πίνακας 1. Συστήματα κατηγοριοποίησης σπάνιων γαιών ανάλογα με το επιστημονικό πεδίο αναφοράς

[1]

Κατηγοριοποίηση Σπάνιων Γαιών					
Χημική		Ορυκτολογική		Μεταλλουργική-Βιομηχανική	
Ελαφριές (Light Rare Earth Elements, LREEs)	La-Gd	Ce earths	La-Eu ή La-Sm	Ελαφριές (Light Rare Earth Elements LREEs)	La-Nd
Βαριές (HeavyRare Earth Elements, HREEs)	Sc, Y, Dy-Lu	Y earth	Y, Gd-Lu	Μεσαίες	Sm-Gd ή Sm-Dy
				Βαριές (Heavy Rare Earth Elements HREEs)	Sc, Y, Dy-Lu ή Ho-Lu

Γενικά, πρόκειται για ισχυρά ηλεκτροθετικά μέταλλα, τα οποία παρουσιάζουν κοινές συμπεριφορές με τα μέταλλα του s τομέα του περιοδικού πίνακα, με αποτέλεσμα να συμμετέχουν σε δεσμούς που κυριαρχεί ο ιοντικός χαρακτήρας. Εξαιτίας της κάλυψης των ηλεκτρονίων σθένους από την εξωτερική στοιβάδα ($5s^2$ και $5p^6$) οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν κοινές ιδιότητες μεταξύ τους. Λόγω της εξαιρετικής σταθερότητας του άδειου ($4f^0$), ημισυμπληρωμένου ($4f^7$) ή πλήρως συμπληρωμένου ($4f^{14}$) f τροχιακού, ο συνήθης αριθμός οξείδωσης των σπάνιων γαιών είναι +3. Κάποια στοιχεία συναντώνται και με σθένη +2, +4, τα οποία είναι πιο ασταθή. Βέβαια, έχουν παρατηρηθεί σε οργανομεταλλικές ενώσεις αριθμός

οξειδωσης +2 για όλα τα REEs και ακόμη χαμηλότεροι αριθμοί οξειδωσης +1 ή 0 για το Sc [1], [3], [4]. Μια σημαντική ιδιότητα των REEs είναι το φαινόμενο της "συστολής των λανθανίδων", το οποίο αφορά την περιοδική συρρίκνωση της ατομικής ακτίνας των στοιχείων του 4f τομέα του περιοδικού πίνακα. Παρόμοια, και τα κατιόντα των μετάλλων αυτών ακολουθούν την ίδια συστολή στην ακτίνα τους (Γράφημα 1), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μη περιοδική αλλαγή άλλων ιδιοτήτων που εξαρτώνται από το μέγεθος του ιόντος (διαλυτότητα, βασικότητα, ενθαλπία ενυδάτωσης). Σημειώνεται ότι η ακτίνα του Sc και του τρισθενούς του ιόντος είναι με μεγάλη διαφορά μικρότερη από όλες τις ιοντικές ακτίνες των υπόλοιπων REEs με αποτέλεσμα το Sc να μην εμφανίζεται στα ορυκτά των σπάνιων γαιών και να χαρακτηρίζεται από διαφορετική χημική συμπεριφορά [1].



Γράφημα 1. Διάγραμμα απεικόνισης της ακτίνας των σπάνιων γαιών και των ιόντων τους, παρατηρείται το φαινόμενο της «συστολής των λανθανίδων» και η σημαντικά μικρότερη ακτίνα του Sc [1]

Γενικά, η δραστηριότητα των REEs αυξάνεται από το Sc, στο Y και στο La, ενώ μειώνεται από το La έως το Lu [2]. Η ενέργεια ιονισμού των λανθανίδων είναι χαμηλή, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότερα ποσά ενέργειας για την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων σθένους, για αυτό και είναι ισχυρά ηλεκτροθετικά στοιχεία. Οι σπάνιες γαίες δεν διαβρώνονται με τον ίδιο ρυθμό από τον ατμοσφαιρικό αέρα ή το οξυγόνο O₂. Τα στοιχεία La, Ce, Pr, Nd και Eu είναι πολύ δραστικά. Οξειδώνονται γρήγορα με το οξυγόνο σχηματίζοντας μία επικάλυψη οξειδίου στην επιφάνειά τους. Λόγω της ισχυρής συγγένειας των σπάνιων γαιών με το O₂, τα οξειδιά τους χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή σταθερότητα με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πυρίμαχα. Στην αρχή της προσβολής τους ο ρυθμός διάβρωσης είναι αργός αλλά η ύπαρξη των σχηματιζόμενων οξειδίων τους λειτουργεί

ως αυτοκαταλύτης επιταχύνοντας την οξείδωση. Η οξείδωση των REEs με το O₂ επιταχύνεται επίσης και με την ύπαρξη ακαθαρσιών όπως F, Ca, Mg, C, Zn, Ga, Ge και άλλων στοιχείων του p τομέα του περιοδικού πίνακα[1], [3], [4].

Κάθε σπάνια γαία στην μεταλλική της μορφή οξειδώνεται με διαφορετικό ρυθμό από τον αέρα, με τις βαριές σπάνιες γαίες να οξειδώνονται με αργότερους ρυθμούς. Παρόλα αυτά, ανεξαιρέτως, με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας η οξείδωσή τους επιταχύνεται[3]. Μία σημαντική ιδιότητά τους είναι ο σχηματισμός ισχυρών συμπλόκων με διάφορους ηλεκτραρνητικούς υποκαταστάτες όπως: OH⁻, F⁻, Cl⁻, NH₃, CH₃COO⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, R-OH και R-NH₂. Γενικά, τα ιόντα των λανθανίδων παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια με τα άτομα O>N>S[4]. Οι συνήθεις αριθμοί σύνταξης είναι 8 και 9 με γενικό εύρος από 3 έως 12. Το Sc που έχει σημαντικά μικρότερη ακτίνα παρατηρείται συνήθως με αριθμό σύνταξης μικρότερο του 6 [1].

Τέλος, τα περισσότερα άλατα των REE³⁺ εμφανίζουν χρωματισμούς, οι οποίοι παρατηρούνται και στα διαλύματά τους αντίστοιχα. Σε διαλυμένα ανόργανα οξέα τα REEs διαλύονται ταχέως σχηματίζοντας τρισθενή κατιόντα, εξαιτίας της σταθερότητας αυτών των κατιόντων. Παράλληλα, το Eu και το Yb σχηματίζουν έντονα μπλε διαλύματα σε υγρή αμμωνία, τα οποία είναι ισχυρά αναγωγικά [1].

2.1.2. Ορυκτολογικές Ιδιότητες

Τα REEs απαντώνται σε διάφορα ορυκτά στην φύση και όχι ως αυτοφυή μέταλλα. Εξαιτίας της αναμεταξύ τους ομοιότητας εμφανίζονται συνυπάρχοντας μεταξύ τους στα γεωλογικά αποθέματα, αλλά και εν γένει στα διάφορα ορυκτά. Σχηματίζουν μικτούς κρυστάλλους, τόσο μεταξύ τους, όσο και με άλλα μέταλλα, εφόσον συχνά λειτουργούν ως υποκαταστάτες μετάλλων. Πέραν της δυσκολίας του αναμεταξύ τους διαχωρισμού (λόγω της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας), η πλειοψηφία των τρισθενών ιόντων των REEs παρουσιάζει παρόμοια ακτίνα και με τα Ca²⁺, Th⁴⁺ και U⁴⁺. Η συνύπαρξη όλων των παραπάνω στοιχείων στα φυσικά ορυκτά δυσχεραίνει την εκμετάλλευση των REEs [2].

Τα ορυκτά στα οποία περιέχονται οι σπάνιες γαίες ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες:

- **Ορυκτά που περιέχουν La-Nd, Sm, Eu στα οποία το Ce ή το La αποτελεί το κύριο στοιχείο.**

Σε αυτά ανήκουν ο βαστναεσίτης $(Ce,La,Y)CO_3F$, ο μονζανίτης $(Ce,La,Th)PO_4$ και ο αλλανίτης $(Ca, Ce...)_2(Fe, Al)_3(SiO_4)_3(OH)$.

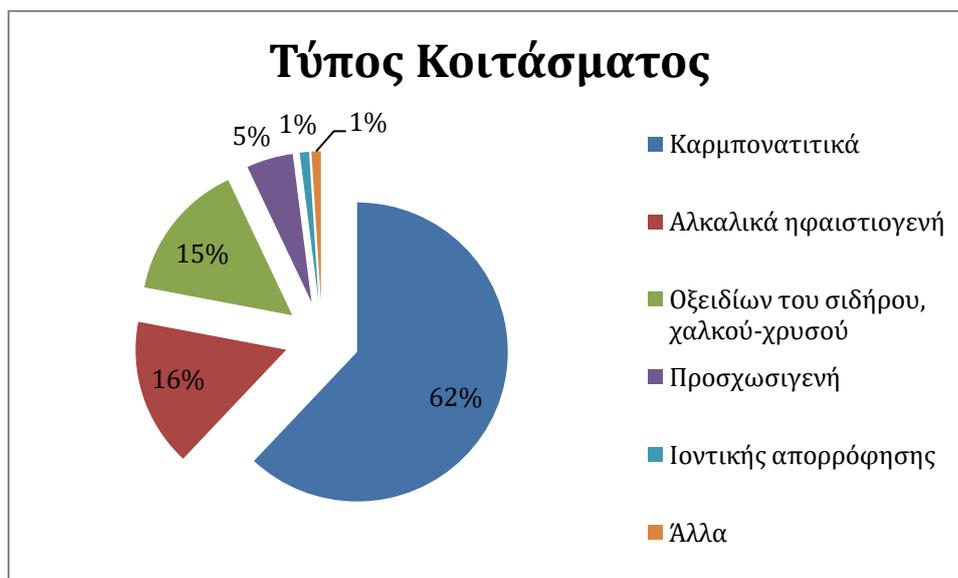
- **Ορυκτά του Gd-Lu και του Y ως κύρια στοιχεία.**

Σε αυτά ανήκουν ο ξενοτίμης $(Y ή Dy,Er,Tb,Yb)PO_4$ και ο γαδολινίτης $(Y...)_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

- **Συμπλέγματα ορυκτών στα οποία και τα στοιχεία του Y και του Ce συνυπάρχουν χωρίς να υπερισχύει μία ομάδα από τις δύο.**

Ορυκτά αυτού του τύπου περιέχουν Ti, Nb, Ta, U και Th, όπως για παράδειγμα ο ευξενίτης $(Y...,Ce...)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$, ο σαμαρσκίτης $(Y...,Ce...)_4(Nb,Ta,Ti)_2O_6$, ο φεργουσονίτης $(Y...)(Nb,Ti,Ta)O_4$ και ο μπεταφίτης $(U,Ca,Y...,Ce...)_2(Nb,Ta,Ti)_2O_6(OH)$.

Σημειώνεται ότι το Sc παρευρίσκεται ως ιχνοστοιχείο στην πλειοψηφία των ορυκτών αυτών. Τα κύρια ορυκτά από τα οποία εξάγονται οικονομικά σπάνιες γαίες είναι ο μονζανίτης, ο βαστναεσίτης, ο ξενοτίμης και ο απατίτης $(Ca ή Na,Sr,Mn, REEs)_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)[1]$.



Γράφημα 2. Διάγραμμα απεικόνισης των παγκόσμιων αποθεμάτων σπάνιων γαιών αναφορικά με τον τύπο των κοιτασμάτων που τα περιέχουν [5]

Τα παγκόσμια αποθέματα των σπάνιων γαιών υπολογίζονται σε 478Mt οξειδίων των REEs (Rare Earth Oxides, REO), από τα οποία, όπως φαίνεται στο Γράφημα 2, την μερίδα του λέοντος κατέχει η Κίνα. Πρόκειται για 5 κύρια είδη κοιτασμάτων: τα καρμπονατιτικά (carbonatite), τα αλκαλικά ηφαιστιογενή (alkaline igneous), τα κοιτάσματα οξειδίων του σιδήρου - χαλκού και χρυσού (Iron-Oxide

Copper-Gold), τα προσχωσιγενή (placer) και τα κοιτάσματα ιοντικής απορρόφησης (ion adsorption types). Από αυτά το 42% είναι μεσαίου μεγέθους μεταλλεία, δηλαδή με αποθέματα μικρότερα του 0,1 Mt REO [5].

2.1.3. Φυσικές ιδιότητες στη Μεταλλική Κατάσταση

Στην μεταλλική τους μορφή τα REEs έχουν ασημένια λευκή ή γκρι μεταλλική λάμψη, με εξαίρεση το Pr και το Nd, τα οποία έχουν απαλό κίτρινο χρώμα. Έχουν χαμηλές αγωγιμότητες με εξαίρεση το La που δρα ως υπεραγωγός στα 47K [2]. Η ηλεκτρική τους αντίσταση κυμαίνεται από $25 - 131 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ (παρόμοια με του Cu $1,68 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ και πολύ μικρότερη του Πυριτίου (Si) που έχει 0.1-60 Ωm) και παρουσιάζει μεγάλη ανισοτροπία [1]. Είναι μαλακά, ελατά και όλκιμα. Η δραστηριότητα και η αγωγιμότητά τους εντείνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και όταν αυτά βρίσκονται σε καθαρή μορφή [3].

Τα σημεία τήξης τους αυξάνονται περιοδικά από το Ce–Lu με εξαίρεση το Eu και το Yb. Αντίθετα, στα σημεία βρασμού δεν παρατηρείται κάποια συστηματική μεταβολή [1]. Προσμίξεις όπως O, C & N μειώνουν το σημείο τήξης τους ακόμη κι αν βρίσκονται σε μικρές ποσότητες[3].

Τα REEs κρυσταλλώνονται σε διάφορα συστήματα παρουσιάζοντας ποικιλία μεταλλικών δομών. Σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλότερα, τα μέταλλα Sc, Y, La, Gd-Tm και το Lu κρυσταλλώνονται στο πυκνό εξαγωνικό σύστημα (hcp), τα Ce-Pm στο διπλό πυκνό εξαγωνικό σύστημα (dhcp), το Sm στο ρομβοεδρικό, το Eu στο χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc) και το Yb στο πυκνό κυβικό (fcc) [1].

Η μαγνητική συμπεριφορά των REEs και των κατιόντων τους καθορίζεται από την πλήρωση των 4f τροχιακών τους. Στις ενώσεις στις οποίες συναντώνται στην φύση, που έχουν την μορφή REEs^{3+} , οι μαγνητικές ιδιότητες του τρισθενούς αυτού κατιόντος παραμένουν ανεπηρέαστες από τα υπόλοιπα στοιχεία που απαρτίζουν την ένωση. Τα Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , και Lu^{3+} είναι διαμαγνητικά καθώς το 3d τροχιακό του Sc, το 4d τροχιακό του Y και τα 4f τροχιακά του La και του Lu δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ενώ τα υπόλοιπα REEs είναι παραμαγνητικά με τα Gd, Tb, Dy και Tm να εμφανίζουν σιδηρομαγνητισμό[2]. Και αυτή η ιδιότητά τους επηρεάζεται σημαντικά από την ανισοτροπία τους, δηλαδή εξαρτάται από την κρυσταλλική διεύθυνσή τους[1].

Πολύ σημαντικές είναι οι οπτικές τους ιδιότητες, εφόσον χαρακτηρίζονται από πολύ σαφείς απορροφήσεις φασμάτων στην ορατή και υπεριώδη περιοχή. Οι δέσμες προκαλούνται λόγω των μεταπτώσεων ανάμεσα στα f τροχιακά και παρατηρούνται με μεγάλη ακρίβεια διότι πρόκειται για εσωτερική στοιβάδα, προστατευόμενη από το περιβάλλον από την οκτάδα $5s^2p^6$ [1].

Η ελαστικότητα των μετάλλων αυξάνεται με την αύξηση της καθαρότητάς τους. Οι τιμές σκληρότητας και αντοχής απεικονίζουν περιοδικότητα, γεγονός που μαρτυρείται από το μέτρο ελαστικότητας των στοιχείων. Γενικά, οι μηχανικές ιδιότητες των στοιχείων βελτιώνονται από τις ελαφριές στις βαριές σπάνιες γαίες [1].

2.2. Η Αγορά των Σπανίων Γαιών: Ανασκόπηση και μελλοντικές τάσεις

2.2.1. Κύριες εφαρμογές των REEs

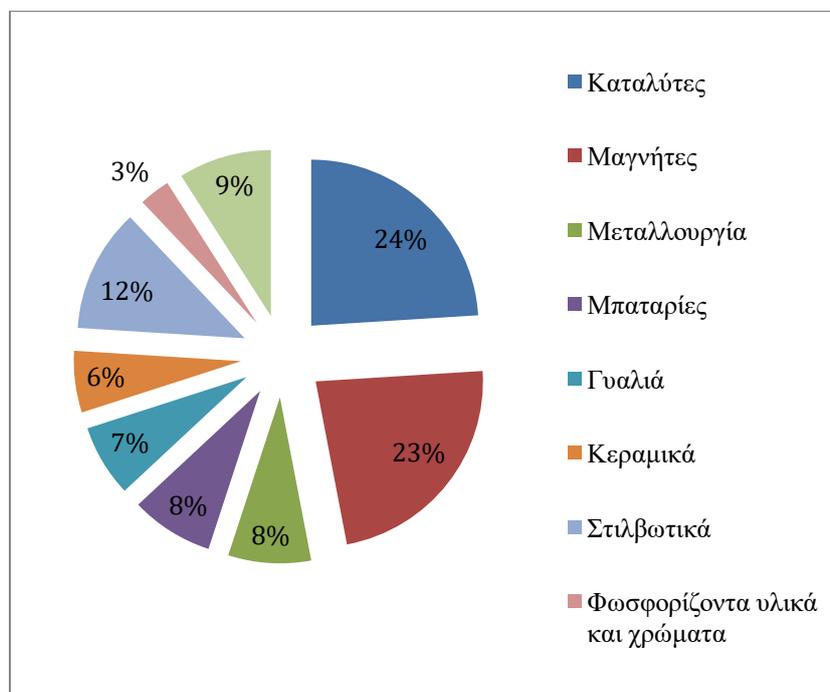
Τα μέταλλα αυτά άρχισαν να χρησιμοποιούνται κατά την δεκαετία του 1960 χάρη στην ανάπτυξη των τηλεοράσεων, της βιομηχανίας πετρελαίου και των ηλεκτρονικών υπολογιστών[6]. Η σημασία τους άρχισε πραγματικά να αυξάνει από τις αρχές του 21^{ου} αιώνα, όποτε και οι εφαρμογές τους στην τεχνολογική ανάπτυξη, την πράσινη ενέργεια, τις τηλεπικοινωνίες και τον στρατιωτικό εξοπλισμό άρχισαν να πληθαίνουν[7]. Επιπλέον, στο ίδιο χρονικό διάστημα, οι εφαρμογές τους άρχισαν να επεκτείνονται πέρα των παραδοσιακών βιομηχανιών της μεταλλουργίας και των χημικών, στην κατασκευή υψηλής τεχνολογίας προϊόντων, όπως οι μόνιμοι μαγνήτες και υλικά αποθήκευσης υδρογόνου (hydrogen-storage materials)[1], [6]. Πλέον, τα REEs αξιοποιούνται σε πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών όπως σε προϊόντα υψηλής τεχνολογίας, ιατρικές συσκευές, στρατιωτικό εξοπλισμό και ειδικότερα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας [5]. Ο Πίνακας 2 αποτυπώνει τις κύριες εφαρμογές ανά μέταλλο.

Πίνακας 2. Οι σπάνιες γαίες και οι κύριες εφαρμογές κάθε στοιχείου [4], [8]

Στοιχείο	Ατομικός Αριθμός	Σύμβολο	Κατηγοριοποίηση	Κύριες Εφαρμογές
Σκάνδιο	21	Sc	βαριά (HREE)	αεροδιαστημικοί σκελετοί ή μέρη, υψηλής έντασης λάμπες δρόμων ή πρόσθετο σε λάμπες μετάλλων-αλογόνων και ατμού υδραργύρου, ραδιενεργός ιχνηθέτης σε διωλιστήρια
Ύτριο	39	Y	βαριά (HREE)	τηλεοράσεις, φάρμακα θεραπείας του καρκίνου, ενίσχυση αντοχής κραμάτων, laser, υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγός, φίλτρα μικροκυμάτων, ενεργειακά αποδοτικές λάμπες, αναφλεκτήρας (μπουζί), λαμπτήρες μανδύα αερίου, κεραμικά, επικοινωνία μικροκυμάτων για την βιομηχανία δορυφόρων, αισθητήρες θερμοκρασίας
Λανθάνιο	57	La	ελαφριά (LREE)	φακοί κάμερας, ηλεκτρόδια μπαταριών, αποθήκευση υδρογόνου, καταλύτες υγρών για διύλιση πετρελαίων, μπαταρίες ηλεκτρικών αυτοκινήτων, μπαταρίες φορητών H/Y, βιντεοκάμερες, laser, (X-rayfilms), συσκευές τηλεπικοινωνίας
Δημήτριο	58	Ce	ελαφριά (LREE)	καταλυτικός μετατροπέας, έγχρωμο γυαλί, χαλβουργία, χημικό οξειδωτικό μέσο
Πρασεοδύμιο	59	Pr	ελαφριά (LREE)	βελτιωμένοι μαγνήτες για αντίσταση στην διάβρωση, laser, γυαλιά συγκόλλησης, φωτογραφικά φίλτρα, προβολείς, φακοί σήματος αεροδρομίου, χρώματα
Νεοδύμιο	60	Nd	ελαφριά (LREE)	μόνιμοι μαγνήτες, μικρόφωνα, ηλεκτροκινητήρες υβριδικών αυτοκινήτων, laser, υψηλής ισχύος μαγνήτες για φορητούς H/Y, καταλύτες πυρόλυσης ρευστών, συστήματα ελέγχου, καθοδήγησης και τηλεπικοινωνιών
Προμήθειο	61	Pm	ελαφριά (LREE)	πυρηνικές μπαταρίες, πηγή β-ραδιενέργειας, καταλύτες πυρόλυσης ρευστών
Σαμάριο	62	Sm	μεσαία (MREE)	θεραπεία του καρκίνου, ράβδος ελέγχου πυρηνικών αντιδραστήρων, laser ακτινογραφιών X, υψηλών θερμοκρασιών μαγνήτες, μείζερ, ηλεκτροκινητήρες, συστήματα καθοδήγησης και ελέγχου
Ευρώπιο	63	Eu	μεσαία (MREE)	έγχρωμες οθόνες τηλεοράσεων, φθορίζων γυαλιών, διαγνωστικά γενετικού ελέγχου, οθόνες LCD, προσθετικά γυαλιών, συσκευές τηλεπικοινωνίας, στόχευσης και όπλων
Γαδολίνιο	64	Gd	μεσαία (MREE)	περιβλήματα πυρηνικών αντιδραστήρων, σύστημα πρόωθησης πυρηνικού υποβρυχίου, αύξηση αντοχής κραμάτων, παράγοντας απεικόνισης μαγνητικού συντονισμού, προσθετικά γυαλιών
Τέρβιο	65	Tb	βαριά (HREE)	τηλεοράσεις, κελιά καυσίμων, σύστημα υποβρυχίων ραντάρ, φθορίζουσες λάμπες, laser, συστήματα καθοδήγησης, ελέγχου, στόχευσης και όπλων, ηλεκτροκινητήρες
Δυσπρόσιο	66	Dy	βαριά (HREE)	εμπορικός φωτισμός, σκληροί δίσκοι, υψηλής ισχύος μαγνήτες, μετατροπείς ηλεκτρικών σημάτων, laser, συστήματα καθοδήγησης και ελέγχου, ηλεκτροκινητήρες
Όλμιο	67	Ho	βαριά (HREE)	laser, έγχρωμα γυαλιά, υψηλής αντοχής και ισχύος μαγνήτες
Έρβιο	68	Er	βαριά (HREE)	χρωστική γυαλιών, μεταλλουργία, ενίσχυση σήματος οπτικών ινών, laser
Θούλιο	69	Tm	βαριά (HREE)	υψηλής αποδοτικότητας lasers, φορητά μηχανήματα ακτινογραφιών X, υψηλών θερμοκρασιών υπεραγωγοί, υψηλής έντασης μαγνήτες
Υτέρβιο	70	Yb	βαριά (HREE)	βελτιωμένοι ανοξειδωτοί χάλυβες, laser, συσκευές καταγραφής ηλεκτροστατικών ρευμάτων, πηγή ραδιενέργειας για φορητές συσκευές ακτινογραφιών X, οπτικές ίνες, ηλιακά πάνελ
Λουτήτιο	71	Lu	βαριά (HREE)	διύλιση πετρελαίου, λαμπτήρες LED, κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, ακτινογραφίες ακτίνων X

2.2.2. Η αγορά των REEs

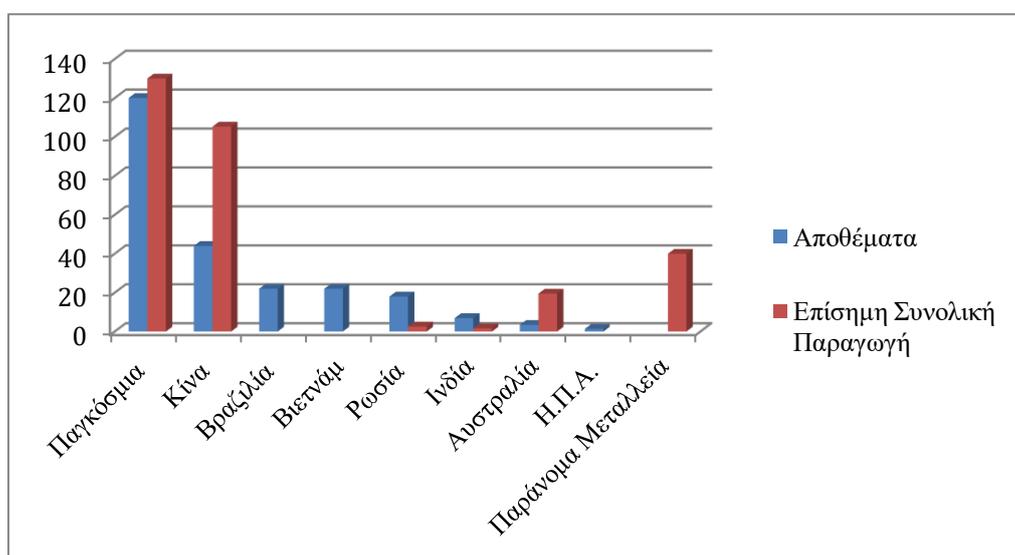
Η αγορά των REEs αντιμετώπισε κρίση τα έτη 2010-2012, η οποία κυρίως αποτυπώνεται από την ραγδαία αύξηση των τιμών των μετάλλων αυτών και την κυριαρχία της Κίνας, η οποία κατείχε το 2010 την μέγιστη τιμή του 97% της παγκόσμιας παραγωγής. Η Κίνα για να προστατεύσει τα αποθέματά της, έθεσε περιορισμούς στην ετήσια παραγωγή και στις εξαγωγές της. Η περίοδος αυτή είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των επενδύσεων σε μικρότερες μεταλλευτικές επιχειρήσεις, την εντατικοποίηση των ερευνών για την βελτιστοποίηση των υφισταμένων τεχνολογιών, εναλλακτικών μεθόδων ή υλικών, την ανακύκλωση σπάνιων γαιών και την εκμετάλλευση εναλλακτικών πηγών REEs. Πολλές χώρες στράφηκαν στην επαναλειτουργία ή ίδρυση νέων μεταλλείων ώστε να στηριχθεί μια αλυσίδα τροφοδοσίας REEs εκτός της Κίνας. Μετά από τον Αύγουστο του 2011 οι τιμές των REEs πήραν πτωτική τάση, γεγονός που οδήγησε στην παύση λειτουργίας ή πτώχευση πολλών μικρών επιχειρήσεων, που δεν κατάφεραν να αναπροσαρμοστούν. Παρόλα αυτά, η κρίση αυτή τελικά είχε ως αποτέλεσμα την άνθιση νέων μεταλλουργικών βιομηχανιών εκτός της Κίνας. Από αυτές σημαντικότερες είναι η Molycorp Inc (Καλιφόρνια, Η.Π.Α.) και η Lynas Corporation Ltd (Αυστραλία), οι οποίες πέτυχαν κανονική παραγωγή ήδη από το 2013 [1], [6], [7].



Γράφημα 3. Κατανάλωση σπάνιων γαιών ανά πεδίο εφαρμογών για το 2015 [5]

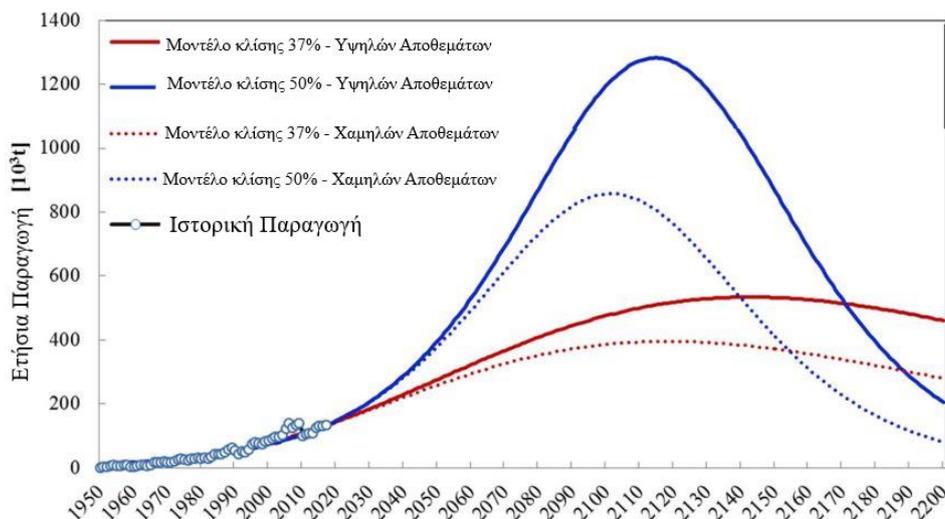
Σήμερα, η αγορά των REEs χωρίζεται σε 9 βασικούς πυλώνες: τους καταλύτες, τα σιλβωτικά, τα γυαλιά, τα φωσφορίζοντα υλικά και τα χρώματα, την μεταλλουργία, τις μπαταρίες, τους μαγνήτες, τα κεραμικά και άλλα[5]. Το Γράφημα 3 απεικονίζει την κατανομή των REEs ανά τομέα εφαρμογής τους.

Η κύρια παγκόσμια παραγωγή προέρχεται από την Κίνα (85%) και την Αυστραλία (10%). Άλλες χώρες παραγωγοί είναι η Μαλαισία, η Βραζιλία, η Ινδία, η Ρωσία και το Βιετνάμ. Τέλος, σημαντική είναι η παράνομη παραγωγή σπάνιων γαιών, κυρίως HREEs από την Κίνα (περίπου το 20% την νόμιμης παραγωγής της) [5]. Το Γράφημα 4 παρουσιάζει τα παγκόσμια αποθέματα και παραγωγή οξειδίων των σπάνιων γαιών σύμφωνα με δεδομένα του 2016.



Γράφημα 4. Παγκόσμια Αποθέματα (σε τόνους οξειδίων $RE_2O_3 \times 10^6$) και Παραγωγή (σε τόνους $RE_2O_3 \times 10^3$) σπάνιων γαιών για το 2016 [1]

Παράλληλα με την ανάπτυξη των ανθρώπινων κοινωνιών η παγκόσμια ζήτηση των REEs εκτιμάται ότι θα διογκώνεται. Εφόσον τα αποθέματα είναι αμετάβλητα, μία μακροπρόθεσμη πρόβλεψη της παραγωγής τους είναι αυτή που απεικονίζεται στο Γράφημα 5. Παρατηρείται ότι ακόμη και με μία συντηρητική προσέγγιση της μελλοντικής ανάπτυξης της αγοράς των REEs, μέχρι το 2100 η παγκόσμια παραγωγή θα πρέπει να έχει διπλασιαστεί. Συνεπώς, υπάρχει περιθώριο για την ανάπτυξη της αγοράς τους. Βέβαια, η συμπεριφορά αυτή της ζήτησης και προσφοράς των REEs στην αγορά πρόκειται να επηρεαστεί από την μελλοντική ανακύκλωση σπάνιων γαιών, την ανάπτυξη τεχνολογιών που περιέχουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων και είναι εξίσου αποδοτικές ή ακόμη και εναλλακτικών υλικών [6].



Γράφημα 5. Διάγραμμα απεικόνισης της μακροπρόθεσμης πρόβλεψης της παραγωγής των σπάνιων γαιών. Το μοντέλο κλίσης 37% αντιπροσωπεύει την πιο συντηρητική ανάπτυξη της παγκόσμιας βιομηχανίας των REEs, ενώ το μοντέλο κλίσης 50% την κανονική ανάπτυξη σε κατάσταση ελεύθερης αγοράς της παγκόσμιας βιομηχανίας REEs. Και τα δύο μοντέλα εξετάζονται σε δύο σενάρια τελικών ανακτών αποθεμάτων (υψηλών και χαμηλών) [6].

Η ζήτηση των REEs αναμένεται να αυξάνεται κατά 6-8% ανά έτος, επηρεαζόμενη από την ζήτηση για μαγνήτες και ηλεκτροκινητήρες. Παράλληλα, οι τιμές των REEs μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κοιτάσματος και του μετάλλου στο κοίτασμα αλλά και τις απαιτήσεις της αγοράς, όπως η καθαρότητα του τελικού προϊόντος [1]. Παρόλα αυτά, η ζήτηση και η προσφορά των σπάνιων γαιών δεν πρόκειται να έχει τις ίδιες τιμές για κάθε μέταλλο της ομάδας, αλλά, θα υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Η στροφή της κοινωνίας προς τις πράσινες τεχνολογίες θα συνοδεύεται από την αύξηση της ζήτησης των σπάνιων γαιών οι οποίες είναι στρατηγικής σημασίας για τις περιβαλλοντικές τεχνολογίες όπως οι ανεμογεννήτριες, τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα και ποδήλατα, ο ενεργειακά αποδοτικός φωτισμός (linear fluorescent lamps LFLs, compact fluorescent lamps CFLs, light emitting diode LED), οι καταλύτες, οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και οι μπαταρίες NiMH. Εστιάζοντας στο πιο κοντινό μέλλον, κρίσιμη αναμένεται η προμήθεια των Nd και ιδιαίτερα του Dy, για τα οποία προβλέπεται διαρκής αύξηση της ζήτησής τους για την ανάπτυξη των πράσινων τεχνολογιών[5].

Τα οξείδια των σπάνιων γαιών τιμολογούνται σε βάρος σκόνης, ενώ τα καθαρά μέταλλα σε ράβδους. Συνήθως, κυκλοφορούν στην αγορά με την οξειδωμένη τους μορφή, εξαιτίας της απεριόριστης σταθερότητάς τους αλλά και των πολλών

εφαρμογών τους με αυτήν την μορφή στην βιομηχανία. Οι τιμές τους κυμαίνονται από χαμηλότερες των 7\$/kg REO για τα μέταλλα Y, Ce, La & Sm όταν βρίσκονται σε υπέρ-προσφορά, περίπου 50-90 USD/kg REO για τα μέταλλα Nd, Eu, Pd, έως 300-500 USD/kg REO για τα Dy, Tb και άλλα HREEs [9].

2.2.3. Περιβαλλοντικό αποτύπωμα της εκμετάλλευσης των κοιτασμάτων των REEs

Αναφορικά με το περιβαλλοντικό αντίκτυπο, έχει παρατηρηθεί μια ανισορροπία στο αποτύπωμα άνθρακα από την εκμετάλλευση των REEs, με τα στοιχεία Sc, Eu, Tb & Dy να χαρακτηρίζονται από εντονότερο αποτύπωμα λόγω της υψηλότερης ανταλλακτικής τους αξίας, δηλαδή του υψηλότερου κόστους παραγωγής. Γενικότερα, το αποτύπωμα του άνθρακα της εξαγωγής των σπάνιων γαιών παρατηρείται να αυξάνεται από τις LREEs στις HREEs, εξαιτίας των επιπρόσθετων χημικών αντιδραστηρίων και των απαιτούμενων διαχωρισμών για την παραγωγή μεσαίων και βαριών σπάνιων γαιών [8].

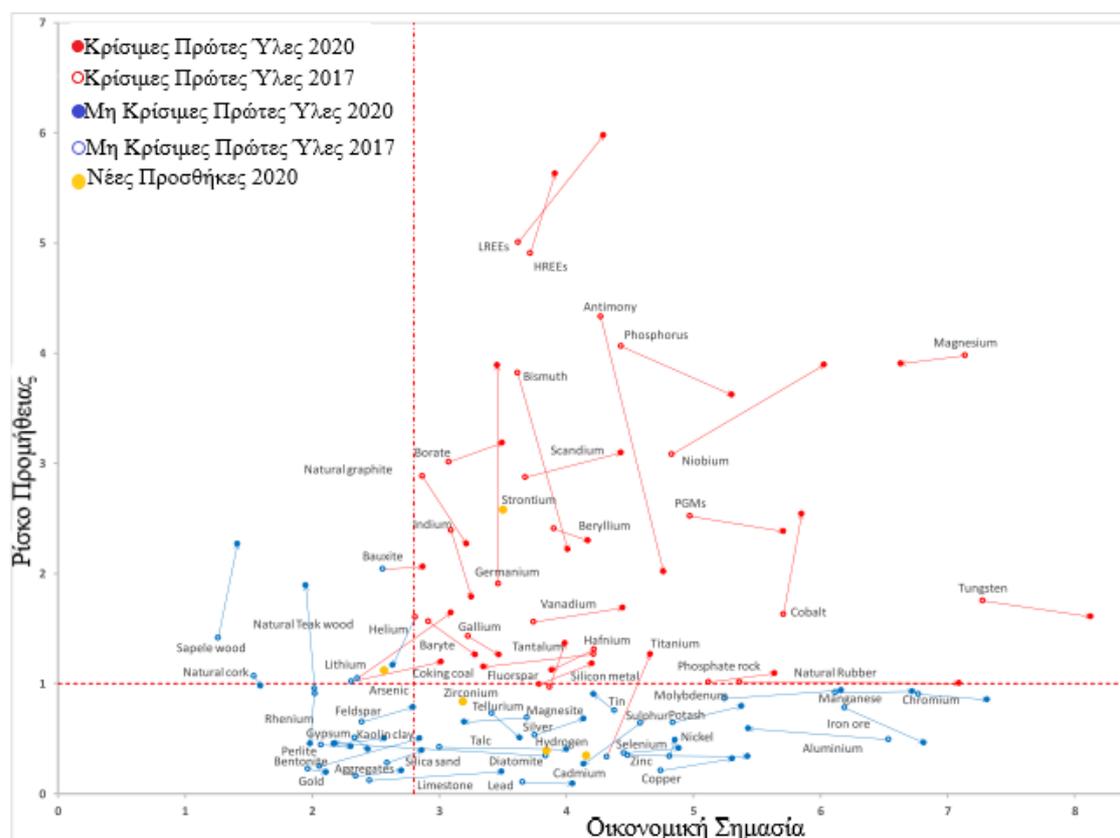
Μία ακόμη τροχοπέδη στην αξιοποίηση ορισμένων κοιτασμάτων είναι η συσχέτισή τους με ραδιενεργά στοιχεία. Όπως αναφέρθηκε, συχνά εμφανίζονται στην φύση μαζί με το Θόριο (Th), ή το Ουράνιο (U). Το γεγονός αυτό απαιτεί κοστοβόρα μέτρα διασφάλισης της περιβαλλοντικής ακεραιότητας και της ασφάλειας των εργαζομένων [10].

2.2.4. Πολιτικές της Ε.Ε. που ενισχύουν την θέση των REEsστην βιομηχανία

Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, η αστικοποίηση, η ψηφιοποίηση, η αυξανόμενη απαίτηση για την ανάπτυξη χωρών αλλά και η μεταστροφή στην κλιματική ουδετερότητα της επεξεργασίας των υλικών με χρήση τεχνολογιών χαμηλών εκπομπών ασκούν αυξανόμενη πίεση στον τομέα των πρώτων υλών. Η παγκόσμια ζήτηση για πρώτες ύλες αυξάνεται μαζί με τον παγκόσμιο ανταγωνισμό. Μέσα σε αυτό το κλίμα ορίστηκαν από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή της Ε.Ε. ως Κρίσιμες Πρώτες Ύλες (Critical Raw Materials, CRM), υλικά με υψηλή οικονομική και στρατηγική αξία για την Ε.Ε., που εμφανίζουν ταυτόχρονα και υψηλό κίνδυνο προμήθειας. Ο ορισμός των CRM αποβλέπει στην ενίσχυση της οικονομίας και της ανταγωνιστικότητας της Ε.Ε., θέτοντας προτεραιότητες των αναγκών και των δράσεων της, δίνοντας κίνητρο για νέες μεταλλευτικές δραστηριότητες και περαιτέρω

ανακύκλωση. Τα CRM είναι πολύ σημαντικά για την επίτευξη οικολογικά αποδοτικών τεχνολογιών, με κύριο στόχο την απανθρακοποίηση της βιομηχανίας, την τεχνολογική πρόοδο, την βελτίωση της ποιότητας της ζωής αλλά και την παραγωγή παγκοσμίως ανταγωνιστικών προϊόντων [11].

Οι σπάνιες γαίες βρίσκονται στην λίστα των κρίσιμων πρώτων υλών από το 2014 έως και σήμερα. Η κρίσιμότητά τους έγκειται στην μεγάλη εξάρτηση των Ευρωπαϊκών χωρών από εισαγόμενες πρώτες ύλες που περιέχουν REEs, με κύριο προμηθευτή την Κίνα με μερίδιο 86%, και όχι στο στάδιο της επεξεργασίας τους για την παραγωγή τελικών προϊόντων των REEs. Από το Γράφημα 6 παρατηρείται ότι σε σύγκριση με το 2017, τόσο η οικονομική τους σημασία όσο και η αστάθεια στην προμήθειά τους αυξάνονται [11].



Γράφημα 6. Κατάταξη κρίσιμότητας των Κρίσιμων Πρώτων Υλών σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Κομισιόν για το 2020 συγκριτικά με το 2017 [11]

Μία ακόμη πολιτική που θα ενισχύσει την ακμάζουσα ζήτηση των σπάνιων γαιών είναι η Πράσινη Συμφωνία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία φιλοδοξεί στην επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας έως το 2050. Η συγκεκριμένη δράση αποσκοπεί στην μεταμόρφωση των κρατών μελών της Ε.Ε. σε δίκαιες και πρόσφορες κοινωνίες

με σύγχρονη, ανταγωνιστική οικονομία. Η τελευταία θα εκμεταλλεύεται αποδοτικά τις πρώτες ύλες της μέσω της μεταστροφής σε καθαρότερη, κυκλική οικονομία και σταδιακά θα αποκαταστήσει την βιοποικιλότητα και θα λήξει την μόλυνση των οικοσυστημάτων. Η δράση αυτή αναμένεται να αναπτυχθεί παράλληλα με την εφαρμογή των REEs στην παραγωγή ηλεκτρισμού από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, σε καταλύτες αυτοκινήτων, σε ενεργειακά αποδοτικότερο φωτισμό καθώς και σε βελτιωμένης ισχύος και αντοχής μαγνήτες [12].

3. Εκχύλιση ασβεστοαργιλικών ενώσεων προερχόμενων από αναγωγική τήξη βωξιτικών καταλοίπων

Η βιομηχανία παραγωγής αλουμίνας (Al_2O_3) εδραιώθηκε και αναπτύχθηκε κατά τον 20^ο αιώνα εξαιτίας της κατεργασίας πλούσιων σε υδροξείδια του αλουμινίου βωξιτικών κοιτασμάτων. Σε αυτό το διάστημα η υδρομεταλλουργική μέθοδος Bayer επικράτησε ως η κυρίαρχη μέθοδος παραγωγής αλουμίνας από τα προαναφερθέντα κοιτάσματα. Διάφορες κρίσεις στην αγορά του αλουμινίου (π.χ.ο 2^{ος} παγκόσμιος πόλεμος), σε συνδυασμό με την περιορισμένη γεωγραφική κατανομή των κατεργάσιμων με την μέθοδο Bayer κοιτασμάτων βωξίτη, και την υψηλή ζήτηση για το μέταλλο αυτό, οδήγησαν ήδη από τη δεκαετία του 1940 σε πολυάριθμες έρευνες για εναλλακτικές μεθόδους παραγωγής από εναλλακτικές πρώτες ύλες [13].

Οι έρευνες αυτές υποκινήθηκαν από το γεγονός ότι το αλουμίνιο (ή αργίλιο) είναι το πιο διαδεδομένο μέταλλο στο φλοιό της γης και απαντάται σε πλήθος φυσικών πρώτων υλών (π.χ. στον νεφελίνη, σε αργίλους κ.α.), αλλά και σε βιομηχανικά παραπροϊόντα (απορρίμματα γαιανθράκων, ιπτάμενη τέφρα, σκωρίες υψικαμίνων κ.α.) [13]. Στην δεύτερη κατηγορία υλικών ανήκουν οι ασβεστοαργιλικές σκωρίες. Αυτά τα υλικά αποτελούνται κυρίως από ασβεστοαργιλικές ενώσεις και προέρχονται από την τήξη ή φρύξη αργιλικών ή αργιλοπυριτικών υλικών. Οι ενώσεις αυτές εκχυλίζονται σε διάλυμα Na_2CO_3 παράγοντας ένα αργιλικό διάλυμα και ένα υπόλειμμα αποτελούμενο κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο. Το παραγόμενο υπόλειμμα καλείται γκρίζα ιλύς (Grey Mud, GM), κατ' αντιπαραβολή με την ερυθρά ιλύ που προέρχεται από την κατεργασία του βωξίτη στη μέθοδο Bayer, εξαιτίας του χαρακτηριστικού χρώματός του.

Ανάμεσα στα υλικά που μπορούν να αξιοποιηθούν για το σχηματισμό ασβεστοαργιλικών ενώσεων και την ανάκτηση Al από αυτές, είναι και τα κατάλοιπα βωξίτη. Αυτό συμβαίνει διότι (α) περιέχουν Fe και Al, όποτε είναι κατάλληλη πηγή για την συνεκμετάλλευση αυτών των στοιχείων, (β) παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, άρα υπάρχουν σε μεγάλο απόθεμα και (γ) η βιομηχανία αλουμινίου αναζητά τρόπους αξιοποίησής τους. Περαιτέρω τα ελληνικά βωξιτικά κατάλοιπα περιέχουν Sc και άλλα REEs που αναμένεται ότι θα συγκεντρωθούν στην γκρίζα ιλύ μιας αντίστοιχης διεργασίας.

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν συνοπτικά ο τρόπος παραγωγής γκρίζας ιλύος και τα χαρακτηριστικά που καθιστούν την γκρίζα ιλύ που προέρχεται από κατάλοιπα βωξίτη δυνητική πηγή εξαγωγής REEs.

3.1. Ανάκτηση αλουμίνας από ασβεστοαργλικές ενώσεις

3.1.1. Μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη – Ανθρακικού Νατρίου

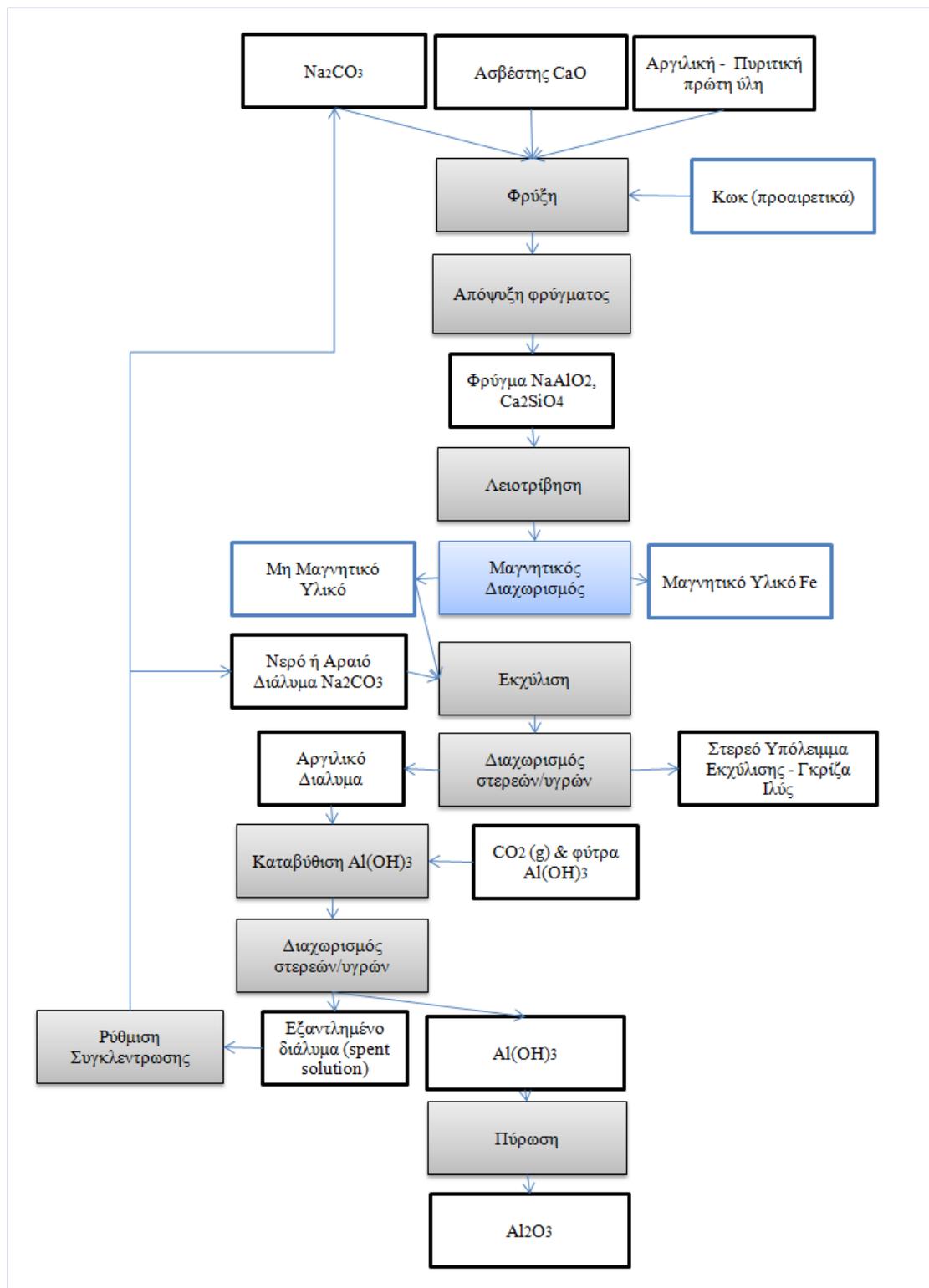
Κατά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο παρουσιάστηκαν δυσκολίες στην προμήθεια βωξίτη κατάλληλης σύστασης για την παραγωγή αλουμίνας με την μέθοδο Bayer στις Η.Π.Α. παράλληλα με τον κίνδυνο εξάντλησης των εγχώριων αποθεμάτων. Σε αυτό το κλίμα εξετάστηκε η δυνατότητα παραγωγής αλουμίνας από μεγαλύτερο φάσμα πρώτων υλών [14].

Μία μέθοδος που απέκτησε ενδιαφέρον είναι η μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη – Ανθρακικού Νατρίου (Lime-Soda Sinter Method), η οποία επινοήθηκε από τον Kayser το 1902 για να διαχωρίσει την Al_2O_3 από το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), βασιζόμενη στην προϋπάρχουσα μέθοδο Επιτήγατος Ανθρακικού Νατρίου (Soda Sinter Method). Δηλαδή πρόκειται για μία μέθοδο που δύναται να επεξεργαστεί βωξίτες υψηλής περιεκτικότητας σε SiO_2 ή ακόμη και αργίλους, προς παραγωγή αλουμίνας [15]. Στην μέθοδο αυτή πραγματοποιείται φρύξη κατά την οποία προστίθεται Na_2CO_3 και CaO στον βωξίτη, ώστε να αντιδράσει με το Al_2O_3 σε υψηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των $1000^\circ C$, και να σχηματιστεί το υδατοδιαλυτό $NaAlO_2$ και ασβεστοπυριτικές ενώσεις. Το φρύγμα εκχυλίζεται με νερό παράγοντας το επιθυμητό αργλικό διάλυμα. Στην συνέχεια το μεταλλοφόρο διάλυμα προσβάλλεται με CO_2 και καταβυθίζεται $Al(OH)_3$ [16].

Στην Ευρώπη η συγκεκριμένη μέθοδος είναι γνωστή και ως μέθοδος Déville-Pechiney, κατά την οποία η εξαγωγή του Al βελτιώνεται με την προσθήκη ασβέστη (CaO) με την εξής επιθυμητή αντίδραση:



Στο στάδιο της φρύξης είναι δυνατή και η προσθήκη C , περίπου 20% προσθήκη C , για την αναγωγή του Fe , ο οποίος μπορεί να απομακρυνθεί στην συνέχεια με μαγνητικό διαχωρισμό [17].



Εικόνα 1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Επιτήγματος Ασβέστη – Ανθρακικού Νατρίου (Lime-SodaSinter) [16][17]

Κατά την κατεργασία της πρώτης ύλης με CaO , είναι αναμενόμενο ένα μέρος του να αντιδράσει και με το περιεχόμενο Al_2O_3 και να σχηματίσει ασβεστοαργλικές ενώσεις ως δευτερεύουσες φάσεις. Σε αυτή την περίπτωση, προκείμενου να

ανακτηθεί και το Al που βρίσκεται δεσμευμένο σε αυτές, χρησιμοποιείται για την εκχύλιση ένα αραιό διάλυμα Na_2CO_3 .

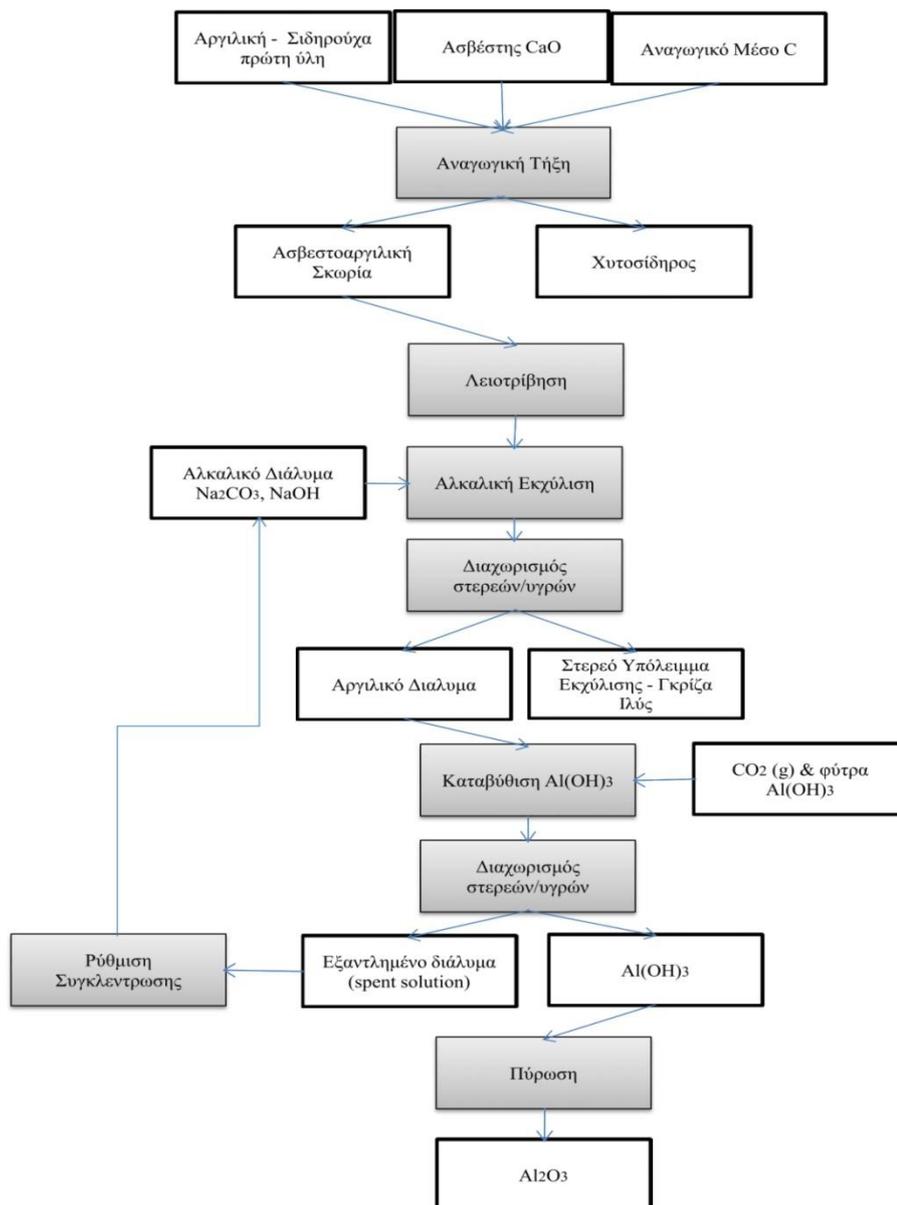
Το διάγραμμα ροής της μεθόδου απεικονίζεται συνοπτικά στην Εικόνα 1.

3.1.2. Μέθοδος Pedersen

Μία εναλλακτική μέθοδος για την κατεργασία βωξιτικών μεταλλευμάτων υψηλής περιεκτικότητας σε Fe είναι ο συνδυασμός των αρχών της μεθόδου επιτήγατος ασβέστη και της αναγωγικής τήξης για συμπαραγωγή Fe και Al_2O_3 . Μια τέτοια μέθοδος παρουσιάστηκε την δεκαετία του 1920 από τον Νορβηγό μεταλλουργό Harald Pedersen. Η μέθοδος αυτή, γνωστή ιστορικά και ως «Μέθοδος Pedersen», εφαρμόστηκε βιομηχανικά στην Νορβηγία έως το 1969, με ετήσια παραγωγή έως και 17kt Al_2O_3 .

Στην συγκεκριμένη μέθοδο, ο σιδηρούχος βωξίτης αρχικά υποβάλλεται σε αναγωγική τήξη μαζί με ασβέστη (CaO) και κωκ (C), μέσα σε κάμινο ηλεκτρικού τόξου, και παράγεται χυτοσίδηρος, λόγω της ανθρακοθερμικής αναγωγής των οξειδίων του σιδήρου σε μεταλλικό σίδηρο. Παράλληλα, παράγεται μία ασβεστοαργιλική σκωρία, η οποία, σε επόμενο στάδιο, δέχεται υδρομεταλλουργική επεξεργασία για την ανάκτηση του περιεχόμενου Al. Πιο συγκεκριμένα, η σκωρία λειοτριβείται και στη συνέχεια εκχυλίζεται σε ένα διάλυμα Na_2CO_3 υπό ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασιακό εύρος 50-100°C. Το αδιάλυτο υπόλειμμα της εκχύλισης διαχωρίζεται από το παραγόμενο αργιλικό διάλυμα και αποκαλείται γκρίζα ιλύς. Η καταβύθιση της αλουμίνας γίνεται με εμφύσηση CO_2 , κατά την οποία αναγεννιέται το Na_2CO_3 και ανακυκλώνεται στο στάδιο της εκχύλισης [18], [19].

Εκτός του ότι η μέθοδος Pedersen είναι ιδιαίτερα ελκυστική για την επεξεργασία σιδηρούχων βωξιτών, παρουσιάζει επίσης ελαστικότητα στις πρώτες ύλες που δύναται να επεξεργαστεί, με αποτέλεσμα να έχουν πραγματοποιηθεί εργαστηριακές ή και πιλοτικές παραλλαγές της για διάφορα υλικά [19]–[21]. Ως πρώτες ύλες έχουν χρησιμοποιηθεί άργιλοι, βωξίτες υψηλής συγκέντρωσης σε Si και Ti και ιπτάμενη τέφρα [13]. Το απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.

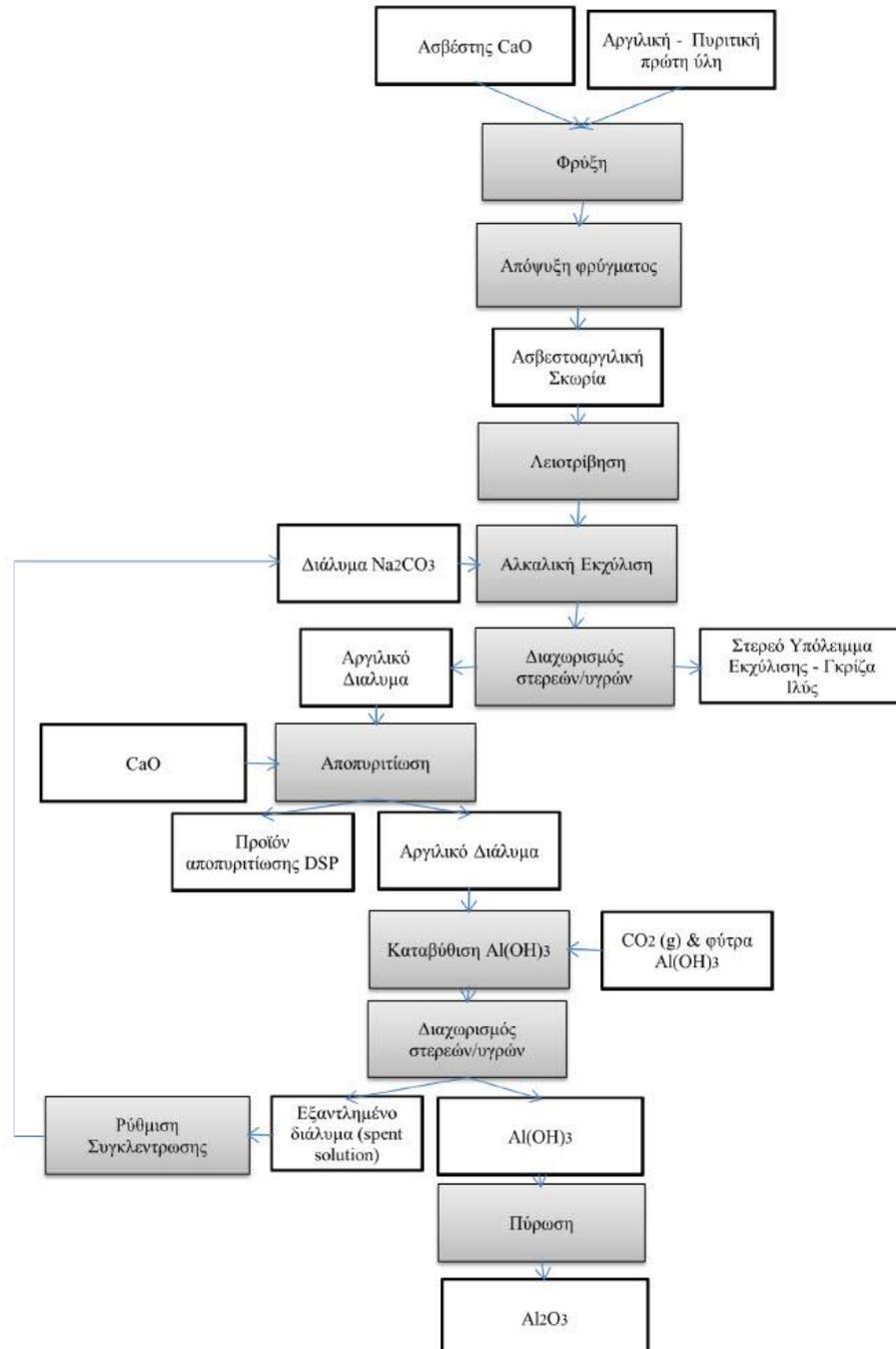


Εικόνα 2. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Pedersen[16], [17], [19], [22]

3.1.3. Μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη

Τέλος, μία ακόμη μέθοδος που ανακτά την Al_2O_3 από ασβεστοαργιλικές ενώσεις είναι η μέθοδος Επιτήγατος Ασβέστη (Lime Sinter Method), η οποία εκμεταλλεύεται την εκχυλισιμότητα αυτών των ενώσεων σε διαλύματα Na_2CO_3 αλλά, όπως και η μέθοδος επιτήγατος ανθρακικού νατρίου, εφαρμόζεται κυρίως σε αργιλοπυριτικές πρώτες ύλες. Κατά συνέπεια, σε αυτή τη μέθοδο δεν υπάρχει στάδιο αναγωγής [23].

Οι πρώτες μελέτες έγιναν πριν τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο στην Γαλλία, την Σοβιετική Ένωση και την Πολωνία, όμως έλαβε βιομηχανική υπόσταση το 1954 στην τελευταία όπου και χτίστηκε πιλοτικό εργοστάσιο κοντά στην πόλη Groszowice. Κατά την μέθοδο αυτή, αρχικά αναμιγνύονται οι λειοτριβημένες πρώτες ύλες και οδηγούνται για φρύξη σε θερμοκρασίες 1350-1400°C σε περιστροφική κάμινο.



Εικόνα 3. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μεθόδου Επιτήγατος Ασβέστη (LimeSinter) [17], [23]

Έπειτα, το φρύγμα αφήνεται να ψυχθεί αργά και εκχυλίζεται με διάλυμα Na_2CO_3 . Επειδή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται περιέχουν σημαντικές

ποσότητες Si ακολουθεί ένα στάδιο αποπυριτίωσης με CaO υπό ατμοσφαιρική πίεση σε θερμοκρασία 90-100°C. Τέλος, με την εμφύσηση CO₂ στο μεταλλοφόρο διάλυμα καταβυθίζεται η επιθυμητή Al(OH)₃ [21].

Η γενική χημική αντίδραση που περιγράφει την εκχύλιση των ασβεστοαργλικών σκωριών με Na₂CO₃ είναι η εξής, η οποία ισχύει και για την μέθοδο Pedersen [23]:



Το διάγραμμα ροής της μεθόδου παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.

3.2. Βασικές αρχές σταδίου σύνθεσης ασβεστοαργλικών ενώσεων

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι ακολουθούν κοινή λογική εφόσον πραγματοποιούνται για τον ίδιο σκοπό, δηλαδή την ανάκτηση Al₂O₃ από ασβεστοαργλικές ενώσεις. Σε όλες τις μεθόδους το πυρομεταλλουργικό στάδιο (φρύξης ή τήξης) πραγματοποιείται ελεγχόμενα ώστε να σχηματιστούν οι πιο εκχυλίσιμες ασβεστοαργλικές φάσεις. Αν η πρώτη ύλη περιέχει Fe σε αξιόλογη περιεκτικότητα, ένας εξίσου σημαντικός στόχος είναι ο μετασχηματισμός του σε μεταλλικό σίδηρο με αναγωγή ώστε να διαχωριστεί από τις αργλικές φάσεις, είτε στο ίδιο στάδιο (στην περίπτωση τήξης), είτε σε επόμενο (στην περίπτωση μαγνητικού διαχωρισμού). Τέλος, είναι επιθυμητή και η αυτό-κονιοποίηση της σκωρίας (ή του φρύγματος), με το σχηματισμό του γ-Ca₂SiO₄, γεγονός που βελτιώνει την οικονομικότητα της μεθόδου εφόσον μειώνεται το κόστος λειοτρίβησής της.

Η σειρά διαλυτότητας των ασβεστοαργλικών ενώσεων από την πιο ευδιάλυτη στην πιο δυσδιάλυτη είναι η εξής: CaO·Al₂O₃ (ή αλλιώς CA¹ - Κροτίτης) > 3CaO·Al₂O₃ (C₃A) > CaO·2Al₂O₃ (CA₂ - Γροσσίτης) [13], [19], [20], [24]. Η φάση C₁₂A₇ είναι μετασταθής, αλλά ευδιάλυτη. Όμως, παρουσιάζει τάση συσσωμάτωσης της σκωρίας λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς της με την υγρασία [24]. Εκτός από αυτές τις ενώσεις και το C₅A₃ είναι σχετικά διαλυτό [17]. Συνεπώς, οι επιθυμητές ασβεστοαργλικές φάσεις είναι κυρίως το CaO·Al₂O₃ και ο μαγενίτης (12CaO·7Al₂O₃), ενώ ανεπιθύμητος είναι ο σχηματισμός CaO·2Al₂O₃, γεγονός που επιλύεται με την περεταίρω προσθήκη CaO στο πυρομεταλλουργικό στάδιο.

¹ Η συντομογραφία προέρχεται από την βιομηχανία του τσιμέντου όπου χρησιμοποιούνται για διευκόλυνση ο συμβολισμός κάθε οξειδίου με ένα γράμμα. Στην περίπτωση ένωσης μεταξύ οξειδίων αναγράφεται ως δείκτης ο αριθμός των μορίων κάθε οξειδίου στην ένωση. Τα οξείδια που θα συμβολιστούν με αυτόν τον τρόπο στην παρούσα εργασία είναι τα εξής: CaO=C, Al₂O₃=A, SiO₂=S

Ενδιάμεσες περιεκτικότητες σε SiO_2 μπορούν να οδηγήσουν στην μη διαλυτή φάση του γκελενίτη ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ή C_2AS) [12], [18]. Με την αύξηση του λόγου $\text{C/S}=2$ αυξάνεται η ανάκτηση της Al_2O_3 . Όμως, περαιτέρω προσθήκη CaO δημιουργεί δυσδιάλυτες ασβεστοαργλικές ενώσεις όπως το C_3A , γεγονός που μειώνει την ανάκτηση Al . Παρόλα αυτά, η απαιτούμενη ποσότητα CaO ποικίλει ανάλογα με την σύσταση των πρώτων υλών και των συνθηκών εκχύλισης. Ο ασβέστης ενώνεται με το "ενεργό" SiO_2 . Εκτός από CaO έχει μελετηθεί η προσθήκη πιο ακριβών αντιδραστηρίων όπως BaO ή MgO και άλλων δισθενών μετάλλων για την μετατροπή του Si σε κάποια αδιάλυτη ένωση [25].

Παράλληλα, η προσθήκη CaO συμβάλει στην δέσμευση του Ti που υπάρχει στους βωξίτες (ως ρουτίλιο TiO_2 ή ανατάσης TiO_2) με μία πιο σταθερή θερμοδυναμικά ένωση, τον περοβσκίτη CaTiO_3 [25].

Τέλος, ένα επιπρόσθετο πλεονέκτημα που προκύπτει από τον έλεγχο της σύστασης της παραγόμενης σκωρίας είναι ότι στο πυρομεταλλουργικό στάδιο αν η ποσότητα του προστιθέμενου CaO είναι επαρκής για την πλήρη αντίδραση του SiO_2 σε C_2S , τότε η σκωρία κονιοποιείται. Η φάση C_2S με αργή ψύξη μετασχηματίζεται από β - μορφή (μονοκλινές κρυσταλλογραφικό σύστημα) σε γ - (ορθορομβικό κρυσταλλογραφικό σύστημα), στους 675°C περίπου, η οποία δημιουργεί αυτό-αποσυντιθέμενη σκωρία εξαιτίας της διαστολής κατά τον μετασχηματισμό (περίπου 12% διαστολή) [13], [17], [19], [21], [22].

3.3. Βασικές αρχές υδρομεταλλουργικού σταδίου

Στο στάδιο της εκχύλισης πρώτες ύλες είναι η ασβεστοαργλική σκωρία που έχει παραχθεί από την διαδικασία τήξης ή φρύξης και ένα διάλυμα Na_2CO_3 , που αποτελεί το διάλυμα εκχύλισης. Κατά την διάρκεια της εκχύλισης οι ασβεστοαργλικές ενώσεις της σκωρίας αντιδρούν με το Na_2CO_3 του διαλύματος και δημιουργούν ένα διάλυμα αργλικού νατρίου και στερεό ίζημα CaCO_3 . Το τελευταίο μαζί με άλλες αδιάλυτες ενώσεις που δημιουργούνται ή παραμένουν αποτελούν το στερεό υπόλειμμα της εκχύλισης, την Γκρίζα Ιλύ ή Grey Mud (GM) [22].

Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και έχει μελετηθεί σε διάφορες έρευνες και για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών $25\text{-}280^\circ\text{C}$ [13], [16], [17], [19], [21], [24]–[27]. Η γενική χημική αντίδραση που μπορεί να περιγράψει την

εκχύλιση των ασβεστοαργιλικών ενώσεων αναφέρθηκε και νωρίτερα (εξίσωση 3.2.) και επαναλαμβάνεται σε αυτό το σημείο [23]:



Αξίζει να σημειωθεί ότι η διάλυση μιας φάσης δεν είναι ανεξάρτητη της ύπαρξης άλλων φάσεων. Σύμφωνα με κάποιους ερευνητές παρατηρείται συνεργατική επίδραση μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη της φάσης C₁₂A₇ μπορεί να ενισχύσει την διάλυση της CA [20], [28]. Αντίθετα, η ύπαρξη της CA₂ φάσης εμποδίζει την διάλυση του CA [20].

Από τις αντιδράσεις παρατηρείται ότι οι ενώσεις στις οποίες η γραμμομοριακή αναλογία CaO/Al₂O₃ είναι μεγαλύτερη του 1, κατά την διάλυσή τους παράγουν NaOH (C₃A, C₁₂A₇, C₅A₃). Αντίθετα όταν ο λόγος αυτός είναι μικρότερος του 1, απαιτούνται ορισμένα γραμμομόρια NaOH για την διάλυσή τους (CA₂) [24]. Υψηλότερες συγκεντρώσεις NaOH ευνοούν την αντίδραση 3.3 προς περαιτέρω διάλυση του Al με την μορφή Al(OH)₄⁻ [17]. Τα ιόντα Al(OH)₄⁻ είναι σταθερά σε αλκαλικές τιμές pH, ενώ στην περιοχή του ουδέτερου pH καταβυθίζεται Al(OH)₃.



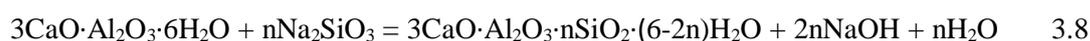
Ένα κύριο γνώρισμα της εκχύλισης είναι ότι χαρακτηρίζεται από γρήγορη κινητική. Η ταχύτητα της διάλυσης του Al στο αρχικό στάδιο της εκχύλισης είναι πολύ ταχεία. Περισσότερο από το 75% των συνολικών Al και Si που εκχυλίζονται διαλύονται ουσιαστικά τα πρώτα 5-10 λεπτά [17], [20], [26]. Παρόλα αυτά, είναι δύσκολη η επίτευξη υψηλών ανακτήσεων σε Al, γιατί η εκχύλιση της σκωρίας ευνοείται από την ύπαρξη ελεύθερης επιφάνειας (surface driven). Το κύριο εμπόδιο στην εξέλιξη της εκχύλισης είναι η επικάλυψη της επιφάνειας των κόκκων με αδιάλυτο CaCO₃, η οποία εμποδίζει την εκχύλιση του πυρήνα των κόκκων [13], [19], [24], [26]. Το αρνητικό αυτό φαινόμενο φανερώνει ότι όσο μικρότερο το μέγεθος των κόκκων τόσο καλύτερη είναι και η εκχύλιση, έτσι, έχει προταθεί να εμποδιστεί μέσω παράλληλης λειοτριβήσης κατά την εκχύλιση ή μέσω χρήσης υπερήχων για την βελτίωση της διάλυσης [19].

Η συνδιάλυση του Si αποτελεί την κύρια τροχοπέδη για την παραγωγή υψηλής ποιότητας αλουμίνας με τις μεθόδους αυτές. Αν η συνδιάλυση οδηγήσει σε υπερκορεσμό του αργιλικού διαλύματος σε Si, ο υπερκορεσμός αυτός αναπόφευκτα δημιουργεί κατακρήμνιση Na-Al-Si ενώσεων, γνωστές ως προϊόντα αποπυριτώσης (desilication product, DSP). Όλες αυτές οι αδιάλυτες ενώσεις παγιδεύουν Na και Al, όπως συμβαίνει αντίστοιχα και με τη μέθοδο Bayer. Ως αποτέλεσμα, καταναλώνουν

το εκχυλιστικό μέσο και μειώνουν την ανάκτηση σεAl [13], [17]. Κατά συνέπεια, όταν σε αυτές τις μεθόδους παρατηρείται σημαντική συνδιάλυση Si, είναι σύνηθες να ακολουθεί ένα στάδιο αποπυριτίωσης με CaO. Στόχος αυτού του σταδίου είναι η δέσμευση του Si σε αδιάλυτες ενώσεις και όχι ενώσεις με το Al, και να πραγματοποιηθεί η εξής αντίδραση [16], [24]:



Παράλληλα, η ποσότητα του διαλυμένου SiO₂ αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης Na₂CO₃ ή NaOH και με την αύξηση της θερμοκρασίας [17], [25], [26], [29]. Με την αύξηση της συγκέντρωσης NaOH του διαλύματος και με παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται επίσης η ανάκτηση του Al, αλλά αμυδρά. Επομένως, η αμυδρή αύξηση της ανάκτησης του Al δεν υπερνικά το αρνητικό αποτέλεσμα της συνδιάλυσης του Si [26]. Επιπροσθέτως, η διαφορετική κρυσταλλική δομή των C₂S έχει διαφορετική επίδραση στην εκχύλιση της Al₂O₃ από την σκωρία. Η β-C₂S κρυσταλλική φάση αντιδρά με το NaOH, το Na₂CO₃ και το NaAl(OH)₄, πραγματοποιώντας δευτερογενείς αντιδράσεις και σχηματίζει ένυδρες αργιλοπυριτικές ενώσεις του νατρίου και υδρογρανάτη. Με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα Al(OH)₄⁻, Na⁺ καταβυθίζονται με αποτέλεσμα να μειώνεται η ανάκτηση της Al₂O₃ βάσει των παρακάτω αντιδράσεων:



Η γ-C₂S φάση είναι πιο αδρανής διότι εκείνη αντιδρά μερικώς και είναι μετασταθής σε διαλύματα Na₂CO₃[29].

3.4. Γκρίζα Ιλύς ως δυνητική πρώτη ύλη για την εξαγωγή Sc και REEs

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αξιοποίηση των βωξιτικών καταλοίπων για την παραγωγή Fe και Al στα πλαίσια ενός ολοκληρωμένου διαγράμματος ροής που στηρίζεται στις αρχές των μεθόδων παραγωγής ασβεστοαργιλικών ενώσεων που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Εκτός από το προφανές πλεονέκτημα της παραγωγής ενός εμπορεύσιμου μετάλλου, του Fe, και την ανάκτηση της Al₂O₃ που χάνεται στο κύκλωμα της Bayer, η γκρίζα ιλύς (GM) που θα

παραχθεί από μια αντίστοιχη κατεργασία των ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων, είναι ένα υλικό που μπορεί να υποστεί περαιτέρω επεξεργασία εξαιτίας της περιεκτικότητας των καταλοίπων σε Sc και REEs. Μια πιθανή οικονομική εξαγωγή αυτών των μετάλλων θα αυξήσει την οικονομικότητα της μεταλλουργικής μεθόδου[13], [30], [39], [31]–[38].

Πιο αναλυτικά, τα καρστικά βωξιτικά κοιτάσματα της Ελλάδας περιέχουν σημαντικές ποσότητες Sc και REEs, τα οποία μετά την μέθοδο Bayer καταλήγουν στα BR [34]–[37]. Ο βαθμός εμπλουτισμού των REEs στα BR σε σύγκριση με τον βωξίτη είναι περίπου 2, με την συγκέντρωσή τους να κυμαίνεται μεταξύ 500-1.700mg/kg. Συγκεκριμένα, το Sc αποτελεί έως και το 95% ([30], [37]) των συνολικών περιεχόμενων REEs. Πρώτες ύλες με περιεκτικότητα σε Sc ίση με 20-50mg/kg μπορούν να θεωρηθούν ως κοιτάσματα[36].

Η εκμετάλλευση των ελληνικών καταλοίπων βωξίτη για την εξαγωγή Sc και REEs είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας την τελευταία δεκαετία. Διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει και προτείνει μεταλλουργικές μεθόδους που αποσκοπούν είτε στην εκλεκτική εξαγωγή αυτών των μεταλλικών αξιών, είτε στην εξαγωγή τους στα πλαίσια ολοκληρωμένων διεργασιών που αποσκοπούν στην συνεκμετάλλευση και άλλων μετάλλων, όπως Al, Fe, Ti, Na κ.α. Στην επόμενη ενότητα θα παρουσιαστούν οι σημαντικότερες εξ αυτών, με έμφαση σε μεθόδους που επιχειρούν την εξαγωγή Sc και REEs από σκωρίες προερχόμενες από BR.

3.5.Σκωρίες προερχόμενες από Ελληνικά Βωξιτικά Κατάλοιπα και εξαγωγή σπανίων γαιών

Η εξαγωγή των REEs από τα μεταλλεύματα συχνά περιλαμβάνει την διάλυσή τους με H_2SO_4 και την παραγωγή ευδιάλυτων θεικών αλάτων των REEs. Οι ιδιότητες των θεικών ενώσεων των REEs παίζουν σημαντικό ρόλο σε διάφορες υδρομεταλλουργικές διεργασίες παραγωγής τους. Βέβαια, η εκχύλιση της γκρίζας ύλης για την εξαγωγή των REEs διαφέρει από την εκχύλισή τους από φυσικά υλικά διότι η συγκέντρωση των REEs είναι αρκετά χαμηλή (μερικά γραμμάρια στον τόνο της πρώτης ύλης), ενώ βρίσκονται και σε διαφορετικές ορυκτολογικές φάσεις σε σχέση με τα μεταλλεύματά τους. Επομένως, ιδιαίτερη σημασία για την παρούσα εργασία έχει η ανάλυση των διαφόρων διαγραμμάτων ροής που έχουν ακολουθηθεί για την επιλεκτική εξαγωγή των REEs, τόσο απ' ευθείας από βωξιτικά κατάλοιπα,

όσο και από υλικά που έχουν κοινά χαρακτηριστικά με την GM της μεθόδου Pedersen [40]. Τέτοια υλικά είναι διάφορες σκωρίες που προκύπτουν από την αναγωγική τήξη των βωξιτικών καταλοίπων.

3.5.1. Οι σπάνιες γαίες εντός των ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων

Έχουν γίνει πολυάριθμες έρευνες για την ανάκτηση σπανίων γαιών από Ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, οι οποίες παρουσιάζουν συγκριτικό ενδιαφέρον σε σχέση με την παρούσα έρευνα [30]–[39]. Η κοκκομετρία των καταλοίπων είναι πολύ λεπτομερής με $d_{90} < 10 \mu\text{m}$ και περιέχονται διάφορες φάσεις πλούσιες σε Fe (αιματίτης, γκαιτίτης), σε Al (γιββσίτης, διάσπορο, μαγαιερίτης), σε Ca (ασβεστίτης, ασβεστοπυριτικές και ασβεστοαργλικές ενώσεις), σε Na (σοδαλίτης, κανκρινίτης) και σε Ti (ρουτίλιο) και πολυάριθμα ιχνοστοιχεία όπως Sc, V, Cr, Ga, Nb, Zr, Ta και REEs. Το περιεχόμενο των ελληνικών BR σε REEs συνολικά αγγίζει το 0,1% [30][34]–[37].

Τα βωξιτικά κατάλοιπα BR είναι παραπροϊόν της μεθόδου Bayer. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή BR υπερβαίνει τους $140 \times 10^6 \text{t}$. Παράλληλα, περισσότεροι από $2,7 \times 10^{12} \text{t}$ έχουν αποθεθεί σε ενεργούς και ανενεργούς χώρους απόρριψης από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα που άρχισε να εφαρμόζεται η μέθοδος Bayer. Η διαχείριση των υλικών αυτών φέρει δυσκολίες διότι πρόκειται για ιδιαίτερα λεπτόκοκκο υλικό, υψηλής αλκαλικότητας ($\text{pH} > 11$) και τεράστιων αποθεμάτων [29], [37]. Τα αποθέματα των BR διαφέρουν προς την σύστασή τους καθώς στο πέρας των δεκαετιών χρησιμοποιούνταν διάφορες ποιότητες βωξίτη, ίσως από διαφορετικά κοιτάσματα και διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης [25]. Παρόλα αυτά, αναφορικά με τις μετρήσεις στα ελληνικά αποθέματα των BR της εταιρείας «Αλουμίνιο της Ελλάδας», η μεταβολή της περιεκτικότητάς τους είναι περίπου 8% για περίοδο άνω των 15 ετών και συγκεκριμένα του Sc είναι περίπου 11% για περίοδο άνω των 20 ετών με μέση περιεκτικότητα $98,0 \pm 3,0 \mu\text{g Sc/g BR}$ [30], [39].

Στους Πίνακες 3 και 4 αποτυπώνεται η χημική σύσταση των ελληνικών BR τόσο αναφορικά με τα κύρια οξείδια όσο και σε σχέση με τα περιεχόμενα REEs, όπως έχουν μετρηθεί από διάφορες έρευνες.

Πίνακας 3. Χημική Ανάλυση ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων αναφορικά με τα κύρια μεταλλικά οξείδια

Περιεκτικότητα Οξειδίου (%κβ)	E. Balomenosetal. (2017) [39]	P. Davrisetal. (2014) [38]	C.R.Borra et al. (2016), R.Marin et al. (2018), C.Rao et al. 2016 [34][35][37]	J.Vint et al. (2018) [32]
Fe ₂ O ₃	42,68	43	44,6	44,6
Al ₂ O ₃	25,09	25	23,6	20,2
CaO	9,05	9	11,2	9,1
TiO ₂	4,98	5	5,7	5,7
SiO ₂	5,34	5	10,2	5,3
Na ₂ O	1,99	2	2,5	2,3
MnO	-	-	-	0,04
REO	0,14	0,14	-	-
Απώλεια Πύρωσης	10,04	10	-	9,2

Η ορυκτολογική κατανομή των REEs στα BR παρουσιάζει πολυμορφία. Τα REEs φιλοξενούνται σε συγκεκριμένες ορυκτές φάσεις εντός των BR, με μέγεθος <1μm έως και 40μm. Η πιο διαδεδομένη φάση των REEs είναι (REE,Ca,Na)(Ti,Fe)O₃ που περιέχει LREEs και εμφανίζεται στην φύση ως λοπαρίτης, από την οποία απουσιάζει το Nb. Παρόλα αυτά, σχηματίζονται και συνθετικές φάσεις περοβσκίτη με LREEs. Τα στερεά διαλύματα των REEs υποδιαιρούνται σε φάσεις που περιέχουν κυρίως Ce (οι οποίες περιέχουν και περίπου 2,7% Th) ή Nd-La. Τα σωματίδια των LREEs συχνά περιβάλλονται από μία στρώση Ca-Fe-Ti, γεγονός που εμποδίζει την διάλυσή τους. Επίσης, παρατηρούνται και μικρές ποσότητες LREEs σε ανθρακικά ή φωσφορικά ορυκτά ή σε φάσεις μαζί με Mn. Οι Ca-Fe-Ti φάσεις έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε LREEs <5% και είναι πολύ λεπτομερείς <1μm.

Όλες οι προαναφερθείσες φάσεις σχηματίζονται κατά την μέθοδο Bayer, με αποτέλεσμα να εξαρτώνται τόσο από την χημική συγκέντρωση των αρχικών φάσεων των REEs, αλλά και από το βαθμό ενσωμάτωσης του Na ή των διαλυμένων Fe³⁺, Ti²⁺ στην δομή τους. Τα τελευταία σχηματιζόμενα προϊόντα είναι αυτά με τις επικρατούσες συγκεντρώσεις Ca, τα οποία βρίσκονται σε νανοκλίμακα και περιέχουν <5% LREEs. Τέλος, τα HREEs εμφανίζονται στις ίδιες φάσεις του πρωταρχικού βωξίτη (δεν πρόκειται για δευτερογενείς φάσεις της μεθόδου Bayer), κυρίως ως ΥΡΟ₄[32].

Πίνακας 4. Χημική Ανάλυση ελληνικού βωξίτη και βωξιτικών καταλοίπων αναφορικά με τις περιεχόμενες Σπάνιες Γαίες

Συστατικό (mg/kg)	Καρστικός Βωξίτης	Βωξιτικό Κατάλοιπο					
	[32]	[32]	[34], [37]	[39]	[38]	[36]	[33]
Sc	-	-	121	134 ± 0,9	135	121 ± 10	97,8 ± 1,7
La	57 ± 7	130 ± 1	114	156 ± 16	193	114 ± 15	143,9 ± 3,0
Ce	206 ± 8	480 ± 26	368	483 ± 16	512	-	-
Pr	15 ± 1	29 ± 2	28	32 ± 1	30	-	-
Nd	53 ± 6	107 ± 0	99	125 ± 2	129	99 ± 7	64,8 ± 2,6
Sm	9,8 ± 1,0	19,4 ± 0,2	21	25 ± 0,3	26	-	-
Eu	2,4 ± 0,9	4,6 ± 1,1	5	5 ± 0,1	-	-	-
Gd	10,6 ± 0,6	22,0 ± 0,3	22	22 ± 1	21	-	-
Tb	2,3 ± 0,5	3,3 ± 0,0	3	-	-	-	-
Dy	9,8 ± 0,3	20,1 ± 0,1	17	24 ± 0,4	24	-	-
Ho	2,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4	-	-	-	-
Er	7,2 ± 0,8	13,3 ± 0,3	13	14 ± 0,6	13	-	-
Tm	<2	<2	2	-	-	-	-
Yb	7,0 ± 0,4	13,8 ± 0,3	14	14 ± 0,6	13	-	-
Lu	<2	2,2 ± 0,0	2	-	-	-	-
Y	48 ± 2	108 ± 2	76	115 ± 0,8	114	76 ± 10	65,7 ± 1,6
Nb	55 ± 9	100 ± 1	-	-	-	-	-
Th	51 ± 2	105 ± 2	-	-	-	-	-
Λανθανίδες	382,3	854,4	712	900	961	-	-
REEs	430,6	962,5	909	1149	1210	-	-

3.5.2. Εξαγωγή σπάνιων γαιών από ελληνικά βωξιτικά κατάλοιπα μέσω όξινης εκχύλισης

Οι υφιστάμενες τεχνικές εξαγωγής REEs από φυσικές πρώτες ύλες είναι περίπλοκες, απαιτούν πολλά στάδια, καταναλώνουν μεγάλη ποσότητα ενέργειας και πρώτων υλών και πρέπει πάντα να προσαρμόζονται στα εκάστοτε χαρακτηριστικά κάθε μεταλλεύματος. Γενικά για την παραγωγή τους χρησιμοποιούνται κυρίως υδρομεταλλουργικές μέθοδοι, αλλά και συνδυασμοί υδρομεταλλουργικών και ηλεκτρομεταλλουργικών ή πυρομεταλλουργικών μεθόδων [39]. Μία πολύ διαδεδομένη μέθοδος για την εξαγωγή REEs είναι μέσω όξινης εκχύλισης. Η συγκεκριμένη μέθοδος αποτελεί την επικρατούσα πρακτική στις έρευνες εξαγωγής REEs από τα ελληνικά BR [30], [33]–[37].

Είναι δυνατή η πλήρης ή μερική εκχύλιση των REEs με τα οξέα HCl, H₂SO₄, HNO₃ και άλλα ανόργανα οξέα, από τα BR [33]. Η χρήση οργανικών οξέων φέρει χαμηλές ανακτήσεις, ενώ τα αλκαλικά διαλύματα όπως το Na₂CO₃ εμποδίζουν τα

μετέπειτα στάδια επεξεργασίας του μεταλλοφόρου διαλύματος (pregnant leach solution PLS) για την απομόνωση και τον καθαρισμό των REEs και για αυτό δεν προτιμώνται [30].

Τα κύρια προβλήματα που παρουσιάζονται σε όλες τις μεθόδους όξινης εκχύλισης, ανεξάρτητα από την επιλογή οξέος, είναι η συνδιάλυση του Fe και ο σχηματισμός πυριτικής γέλης (silica gel) κατά την εκχύλιση. Το μεν πρώτο ζήτημα δημιουργεί προβλήματα στα στάδια εξευγενισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος μετά την εκχύλιση, ενώ το δεύτερο δημιουργεί πρωτίστως προβλήματα στο στάδιο του διαχωρισμού του υπολείμματος από το μεταλλοφόρο διάλυμα [33].

Το κύριο πλεονέκτημα που παρουσιάζει η άμεση όξινη εκχύλιση των BR με στόχο την ανάκτηση REEs είναι ότι δεν απαιτείται κάποιο στάδιο προεργασίας. Από την άλλη, τα μειονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι ότι για την επίτευξη υψηλών ανακτήσεων, ιδιαίτερα για τα LREEs απαιτούνται πολύ πυκνά διαλύματα οξέων (κυρίως HCl). Η απόδοση της εκχύλισης εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξέος έχοντας μεταξύ τους ανάλογη σχέση, όμως παράλληλα διαλύεται υψηλότερη ποσότητα Fe, γεγονός που περιορίζει την πλήρη διάλυση των REEs. Με αυτόν τον τρόπο δυσχεραίνεται πολύ ο διαχωρισμός REEs (και κυρίως του Sc) από τον Fe με αποτέλεσμα να απαιτούνται σημαντικές ποσότητες αντιδραστηρίων, άρα και πάλι να ανεβαίνει το κόστος της μεθόδου. Τέλος, η συγκέντρωση των REEs στο μεταλλοφόρο διάλυμα είναι της τάξεως των 5-9mg/L παρά την μεγάλη τους ανάκτηση, ενώ του Fe είναι τουλάχιστον 100 φορές υψηλότερη, γεγονός που αποτελεί τροχοπέδη στα επόμενα στάδια επεξεργασίας. Η συγκέντρωση των πρώτων στο μεταλλοφόρο διάλυμα θα μπορούσε να αυξηθεί με επεξεργασία πολλαπλών σταδίων, όμως αυτό αυξάνει τη συνδιάλυση του Si [34]–[37].

Η υψηλή διάλυση του Si οδηγεί σε μεγαλύτερο δείκτη υπερκορεσμού, ο οποίος ισούται με τον λόγο του διαλυμένου Si προς την μέγιστη διαλυτότητα Si. Η αύξηση αυτού του δείκτη θεωρείται η κινητήρια δύναμη του πολυμερισμού του SiO₂. Σε υδροχλωρικά ή θειικά μέσα και σε χαμηλές τιμές pH=1,7-2,2 το SiO₂ υδρολύεται πολύ γρήγορα και δημιουργεί H₄SiO₄ & H₃SiO₄⁻, τα οποία αποτελούν πρόδρομο του πολυμερισμού του SiO₂ σε πυριτική γέλη (silica gel). Η ύπαρξή του στα υδρομεταλλουργικά συστήματα αποτελεί τροχοπέδη για την διήθηση. Επιπλέον, η καταβύθιση ζελατινοειδών ιζημάτων καλύπτει τους κόκκους άλλων σωματιδίων μειώνοντας την κινητική των αντιδράσεων εκχύλισης σημαντικά [36].

Για τους παραπάνω λόγους συχνά προτιμάται η προεργασία των BR με κάποια πυρομεταλλουργική διεργασία για την εξαγωγή του Fe ή/και του Al ή/και την αδρανοποίηση του Si. Στον Πίνακα 5 σημειώνονται οι βέλτιστες συνθήκες όξινης εκχύλισης ελληνικών BR, ή σκωριών τους, για την ανάκτηση των REEs από διάφορους ερευνητές.

Πίνακας 5. Βέλτιστες συνθήκες όξινης εκχύλισης ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων (BR), ή σκωριών προερχόμενων από αυτά, για την ανάκτηση REEs, ή μόνο του Sc.

Προεργασία	Βέλτιστες συνθήκες προεργασίας	Συνθήκες εκχύλισης	Εκχυλιστικό μέσο	Ανακτήσεις REEs (%) στις βέλτιστες συνθήκες	Διάλυση άλλων μετάλλων (%) στις βέλτιστες συνθήκες	
Αναγωγική τήξη στους 1500-1600°C, χρήση (CaSiO ₃) ως συλίπασμα και γραφίτη ως αναγωγικό μέσο	Βέλτιστες συνθήκες 1500°C, 20%κβ CaSiO ₃ , 5%κβ C => εξαγωγή Fe>95%	25°C, L/S=50, 24h, HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ 0,25-6N	6N HCl	Y,La,Ce,Nd,Dy=60, Sc=40	Ti,Si=20, Na,Fe,Al>80, Ca=70	[34]
			3N HNO ₃	Sc,Y,La,Ce,Nd, Dy=60	παρόμοια	
			6N H ₂ SO ₄	Y,Dy=60, Nd=50, La,Ce=40, Sc=30	παρόμοια	
		90°C, 1h, L/S=50	3N HCl / HNO ₃	Sc,Y>90, Dy,Nd>80, Ce,La70	Ti>70, Na,Al,Fe=50	
		90°C, 1h, L/S=50	3N H ₂ SO ₄	Sc>95, Y>80, Dy>60, Nd,Ce>35	Ti>70, Ca=20, Na, Al, Fe= 50	
BR		90°C, 1h, L/S=51	3N HCl	REEs>60	Fe=80	
Θείωση, έψηση, εκχύλιση : BR + H ₂ O + πυκνό H ₂ SO ₄ → ξήρανση → έψηση → εκχύλιση με νερό	700°C, 1h, BR:H ₂ SO ₄ =1:1	25°C, 2 μέρες (με ανακίνηση)	νερό	Sc=60, REEs>80	Fe,Ti<1, Al<20, Si=0	[35]
Ξηρή διάλυση της BR με HCl / H ₂ SO ₄ → εκχύλιση με νερό	L/S=5, 24h, 25°C, 1200gHCl/kg	24h, 25°C, 200rpm	νερό	Y>40, Sc,La,Nd>30	Si=2, Al=30, Ti>10	[36]
	L/S=5, 24h, 25°C, 620gH ₂ SO ₄ /kg			Sc, Y,La,Nd=20	Si=1,5, Al>30, Ti=30	
(1) Εξαγωγή Al ₂ O ₃ από BR μέσω αλκαλικής φρύξης (950°C,4h) και εκχύλισης με νερό, 80°C, 1h → ανάκτηση 75%Al, >90%Na (2) Τήξη στους 1400-1500°C, 1h με τον στοιχειομετρικά απαιτούμενο C για την αναγωγή του Fe → ανάκτηση Fe>98%	Αναγωγική τήξη στους 1500°C	Όξινη εκχύλιση σκωρίας με HCl, H ₂ SO ₄ 0,5-6N, 90°C, 1h, L/S=50	3N HCl	Sc>90, Y>40, Dy>20, Nd,La,Ce<10	Al,Fe>90, Na,Ca>70, Ti<10	[37]
			3N H ₂ SO ₄	Sc>95, Y=40, Dy<20, La,Ce,Nd<10	Fe,Al>90, Na>70, Ca=30, Ti<10	
BR		1-3M H ₂ SO ₄ , 0-60min, S/L=0-30%, 25-80°C, 160°C, 230°C, 550-650rpm, εκχύλιση πολλαπλών σταδίων	2M H ₂ SO ₄ , S/L=10%, 1h, 25°C, μέγιστη ανακύκλωσή 2 φορές του εκχυλιστικού	Sc=50	Fe=3	[30]
Αναγωγική τήξη ανάμιξη BR, με λιγνιτικό κωκ, SiO ₂ , CaO → Fe=96% & διαφορετικός ρυθμός ψύξης σκωρίας	γρήγορη ψύξη	Όξινη εκχύλιση υπό πίεση με HCl, H ₂ SO ₄ , 60-180°C, L/S=10, 1h, 1-3N	HCl 120°C	Sc=80, Y,La,Nd>95	Al>90 (18g/L), Fe>60 (3g/L), Ti,Si<5	[33]
			H ₂ SO ₄ , 150°C	Sc=95, Y,La,Nd=40		

Βάσει των παραπάνω ερευνών εξάγονται ορισμένες σημαντικές παρατηρήσεις σχετικά με την συμπεριφορά του συστήματος της όξινης εκχύλισης:

- Σύμφωνα με τους C. R. Borra et al. μετά την αναγωγική τήξη των BR παράγεται σκωρία εμπλουτισμένη σε REEs κατά 1,4 φορές. Αναφορικά με το HCl και το HNO₃, με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος αυξάνεται η ανάκτηση των REEs, εκτός του Sc. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ έντονο για συγκεντρώσεις οξέος έως 1N, ενώ στην συνέχεια υπάρχει αμυδρή αύξηση. Οι ανακτήσεις είναι χαμηλές σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις οξέων εξαιτίας του υψηλότερου pH του διαλύματος εκχύλισης. Η εξαγωγή του Sc αυξάνεται για συγκέντρωση έως 3N και μειώνεται στα 6N, τόσο για το HCl, όσο και για το HNO₃. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απορρόφηση του Sc από τις πυριτικές ενώσεις λόγω της παρόμοιας εξαγωγικής συμπεριφοράς Sc-Si. Αντίστοιχα, κατά την εκχύλιση με H₂SO₄, η συμπεριφορά των μετάλλων Y, Dy είναι παρόμοια [34].
- Οι C.Rao et al. αναφέρουν ότι στο σύστημα όπου έχει εφαρμοστεί στα BR ένας συνδυασμός θείωσης-έψησης-εκχύλισης παρατηρείται και πάλι διαφορετική συμπεριφορά του Sc. Όλα τα REEs εκτός από το Sc, εκχυλίζονται φτάνοντας μία μέγιστη ανάκτηση μετά την 6η μέρα εκχύλισης. Το Sc την 1η μέρα εκχυλίζεται ραγδαία, αλλά μετά φτάνει ένα πλατό με μέγιστη ανάκτηση 64% [35].
- Σύμφωνα με την ερευνητική εργασία των R. Marin et al. κατά την ξηρή χώνευση (dry digestion) αυξάνεται η συγκέντρωση του PLS σε REEs έως 20mg/L. Παράλληλα, είναι μικρή η απώλεια του νερού 60%, η οποία ενισχύει την απόδοση της διήθησης (εφόσον δεν δημιουργείται πυριτική γέλη). Τα BR προσβάλλονται με ισχυρά οξέα, με μεγάλο λόγο στερεών προς υγρά. Σε συστήματα με έλλειψη νερού τα δημιουργούμενα MSO₄ ή MCl δεσμεύουν το υπάρχον νερό με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η ενυδάτωση του SiO₂. Έτσι, δεν δημιουργείται γέλη και η διήθηση πραγματοποιείται με ευκολία. Στο συγκεκριμένο σύστημα, η εξαγωγή του Sc δεν σχετίζεται με την διάλυση του Al αλλά ίσως να σχετίζεται με το Ti. Τα υπόλοιπα REEs δεσμεύονται από τον περοβσκίτη CaTiO₃, ο οποίος δεν διαλύεται στα οξέα και συχνά συγκρατεί REEs στο πλέγμα του (με το Sc να απαντάται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις). Το Y πιθανά δεν βρίσκεται ενωμένο με τα υπόλοιπα μέταλλα με αποτέλεσμα η εξαγωγή του να εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του οξέος. Η διαφορά στην εξαγωγή του Sc μέσω ξηρής χώνευσης με HCl και H₂SO₄ μπορεί να εξηγηθεί λόγω της συγκαταβύθισης του

με το Ca, κατά τον μετασχηματισμό του ασβεστίτη σε βασανίτη ήταν χρησιμοποιείται H_2SO_4 . Επιπλέον, τα Sc^{3+} συναντώνται στο πλέγμα του Fe^{3+} , γεγονός που περιορίζει την πλήρη διάλυσή τους. Με την εφαρμογή ξηρής χώνευσης και εκχύλισης με νερό με πολλαπλά στάδια είναι δυνατή η επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου BR χωρίς μεγάλη απαίτηση σε νερό. Η χρήση μικρής ποσότητας νερού επιτρέπει επίσης την αποδοτικότερη διήθηση αποτρέποντας τον σχηματισμό πυριτικής γέλης [36].

- Οι C. Rao et al. πραγματοποιώντας εκχύλιση μετά την απομάκρυνση του Al (μέσω αλκαλικής φρύξης) και του Fe (μέσω αναγωγικής τήξης), και πάλι παρατήρησαν ότι η φάση του περοβσκίτη CaTiO_3 δεσμεύει τα REEs, εκτός του Sc, και εμποδίζει την διάλυσή τους. Μάλιστα, χαμηλότερες ανακτήσεις παρατηρούνται στα LREEs λόγω του σχηματισμού $\text{Ca}_x\text{Ln}_{(1-x)}\text{TiO}_3$. Για τον λόγο αυτό η σκωρία που προκύπτει μετά την αναγωγική τήξη, ψύχθηκε απότομα ώστε να εμποδιστεί ο σχηματισμός του περοβσκίτη. Αυτή η κατεργασία βοήθησε ώστε τα REEs και το Ti να καταστούν εκχυλίσμα στους 25°C . Η συγκέντρωση των REEs κατά την εκχύλιση της σκωρίας ήταν 3 φορές εμπλουτισμένη. Όμως η συγκέντρωση του Sc μειώθηκε κατά 20%. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτή την ελάττωση, πιθανά, λόγω δέσμευσής του από τις φάσεις Si που καταβυθίζονται κατά την όξινη εκχύλιση. Η εξήγηση αυτή δεν επιβεβαιώνεται από κάποια ανάλυση και παραμένει ως υπόθεση. Οι ανακτήσεις για το HCl ήταν σε γενικές γραμμές υψηλότερες σε σχέση με το H_2SO_4 για το Y κατά 10% και για τα Dy, La, Ce κατά 5% περίπου, πιθανά λόγω της επιφανειακής κάλυψης των σωματιδίων της σκωρίας με CaSO_4 . Αντίθετα η ανάκτηση του Sc ήταν χονδρικά 10% αυξημένη κατά την εκχύλιση με το H_2SO_4 σε σχέση με το HCl [37].
- Οι M. Ochsenkuehn-Petropoulou et al. σημείωσαν ότι κατά την εκχύλιση των BR με H_2SO_4 παρατηρείται ότι η κινητική της ανάκτησης του Sc είναι αρκετά γρήγορη, εφόσον ολοκληρώνεται σε λιγότερο από 1h, για χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος <3M. Η χρήση του H_2SO_4 επιφέρει ικανή ανάκτηση Sc αλλά και επιλεκτικότητα έναντι του Fe. Επιπλέον, το συγκεκριμένο οξύ παρουσιάζει και άλλα πλεονεκτήματα: είναι φτηνό, έχει ήπιο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, είναι ασφαλέστερο για την διαχείριση σε βιομηχανία και δύναται να εκχυλίζει παράλληλα και άλλα στοιχεία τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος (Ga, Zr, Nb). Παρόλα αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας της εκχύλισης αυξάνει την διάλυση του Fe εις βάρος της επιλεκτικότητας της μεθόδου. Η τελική τιμή pH του

παραγόμενου διαλύματος είναι εξέχοντος σημασίας και παρουσιάζονται καλύτερα αποτελέσματα ανάκτησης Sc για $pH=0,0-0,2$. Το Al μπορεί να μην θεωρείται ακαθαρσία απαραίτητα εφόσον τα κράματα Al-Sc είναι πολύ διαδομένα. Η πραγματοποίηση πολλαπλών σταδίων εκχύλισης φέρει θετικό αποτέλεσμα στην ανάκτηση του Sc αλλά αρνητικό στην συγκέντρωση του τελικού διαλύματος, γεγονός αναμενόμενο εξαιτίας της διαρκούς προσθήκης νέου εκχυλιστικού μέσου, ενώ η διάλυση του Fe παραμένει χαμηλή και δεν ξεπερνά το 10%. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μη πραγματοποιήσιμη βιομηχανικά εξαιτίας του αραιού μεταλλοφόρου διαλύματος και του μεγάλου όγκου οξέος που απαιτείται [30].

- Τέλος, σύμφωνα με τους R. Marin et al. κατά την εκχύλιση υπό πίεση ασβεστοαργλικής σκωρίας σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος (1N H_2SO_4) και για $\theta=60-100^\circ C$ η εξαγωγή του Sc είναι περίπου 32% (4mg/L) όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας στους $180^\circ C$ μειώνεται, πιθανά λόγω της καταβύθισης γιαροσίτη $(Na, NH_4, H_3O, Li, K)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ στο πλέγμα του οποίου συχνά το Sc αντικαθιστά τον Fe. Σε θερμοκρασίες άνω των $100^\circ C$, για 3N H_2SO_4 , παρατηρείται μείωση της διάλυσης των λανθανίδων λόγω σχηματισμού $NaLn(SO_4)_2 \cdot nH_2O$. Επιπλέον, το La και το Nd σχετίζονται και πάλι με την φάση του περοβσκίτη. Τέλος, στο συγκεκριμένο σύστημα είναι δυνατή η καταβύθιση $Al_2(SO_4)_3$ σε υψηλές θερμοκρασίες λόγω της εξάτμισης νερού. Αναφορικά με την εκχύλιση με HCl, για 1N οξέος, η ανάκτηση των Y, La, Nd αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, το Sc ελάχιστα εκχυλίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις HCl λόγω της συσχέτισής του με την φάση C_3A [33].

3.5.3. Εξαγωγή σπάνιων γαιών από ελληνικά βωξιτικά κατάλοιπα μέσω χρήσης ιοντικών ρευστών

Μια άλλη προσέγγιση για την εξαγωγή των REEs από BR είναι με την χρήση ιονικών ρευστών ως εκχυλιστικό μέσο. Τα ιονικά ρευστά είναι ζεύγη ιόντων, τα οποία εμφανίζονται στην υγρή κατάσταση για θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν διαφορετικών μεγεθών. Έχουν αναγνωριστεί σαν εναλλακτική στους συμβατικούς διαλύτες και είναι ικανά να ενισχύσουν την ανάκτηση και την επιλεκτικότητα των αντιδράσεων. Επίσης, σε αντίθεση με τα οργανικά οξέα, δεν είναι πτητικά και έτσι η χρήση τους είναι πιο ασφαλής ακόμη και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μάλιστα, έχουν συντεθεί

ιονικά ρευστά συγκεκριμένου σκοπού όπως είναι το HbetTf2N (betainebis-trifluoromethylsulfonyl-imide), το οποίο στοχεύει στην διάλυση των REO [38]. Το συγκεκριμένο είναι υδροφοβικό σε θερμοκρασίες <55°C ενώ δημιουργεί υδατικά διαλύματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες [39].

Πίνακας 6. Καλύτερα αποτελέσματα εκχύλισης REEs από BR με χρήση ιονικών ρευστών

Πρώτη Ύλη	Εκχυλιστικό Μέσο	Συνθήκες εκχύλισης	Ανακτήσεις REEs (%)	Ανακτήσεις άλλων μετάλλων (%)	
Συνθετικά οξείδια των La, Nd, Dy, Y	1-ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfate (EmimHSO ₄ /C2mimHSO ₄)	150-210°C, 10%pd (πυκνότητα πολφού), <60 min	Πλήρης διάλυση όλων των οξειδίων La ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃		
Βωξιτικό Κατάλοιπο	EmimHSO ₄	190°C, 2,5%pd, 24h	La=100 (5mg/L), Nd=70 (2mg/L), Y=61 (2mg/L), Ce=70 (9mg/L), Sc=68 (2mg/L)	Al=36 (1205mg/L), Fe=100 (7650mg/L), Ca=39 (627mg/L), Na=86 (318mg/L), Ti=100 (700mg/L)	[38]
	1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate (BmimHSO ₄)		Ce,Nd = 40, La,Sc=70	Ti=90, Fe=80, Al,Si=20, Na=100, Ca=40	
	1-methylimidazolium hydrogen sulfate (HmimSO ₄)		La=85, Ce,Nd=80, Sc=60	Ti,Fe=80, Al=20, Si=10, Na=100, Ca=60	
	betaine bis-trifluoromethylsulfonyl-imide (HbetTf2N)		Dy=30, La=35, Nd=32, Y=42, Ce=20, Sc=30	Si=18, Al=20, Fe=3, Ca=100, Na=95, Ti=25, Cr=18, V=42	
	EmimHSO ₄	130-150°C, 2,5%pd, 4h	Sc=37-40	Fe=4-10, Al=18-20, Ti=43-49	
διάλυμα EmimHSO ₄	80°C, 2,5%pd, 4h, νερό 25-75%	Sc=41-43 (ανεξάρτητο της προσθήκης νερού)	Fe=5-6 (ανεξάρτητο της προσθήκης νερού), Al=20-25, Ti<50,	[31]	
διάλυμα HbetTf2N	90°C, 10%pd, 400rpm, 4h, 40% νερό,	(REEs 20-50%) Sc=38, Y=49, Dy=38, Nd=41, Ce=25	Fe=2, Al=18-20, Ca,Na=100		
HbetTf2N	180°C, 5%pd, 400rpm, 4h	Nd, La, Ce 75-80%, Y 60%, Sc 40%, υπόλοιπα REEs 60-80%	Fe έως 3%, Al 30%	[39]	

Τα καλύτερα αποτελέσματα των ερευνών αυτών περιλαμβάνονται συνοπτικά στον Πίνακα 6. Σύμφωνα με τις έρευνες, στο καθαρό EmimHSO₄ η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο για την επιλεκτική διάλυση των REEs σε σχέση με το Ti και τον Fe. Η μεγάλη εξάρτησή του με την θερμοκρασία μπορεί να συνδέεται με το ιξώδες του. Αναφορικά με το HbetTf₂N σημαντική είναι η επίδραση της προσθήκης νερού στην εξαγωγή των REEs και οι υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνουν τις ανακτήσεις. Το συγκεκριμένο ιονικό ρευστό παρουσιάζει μεγάλη επιλεκτικότητα των REEs έναντι του Fe και του Ti αλλά όχι έναντι του Ca και του Na. Ένα πολύ θετικό γνώρισμά του είναι ότι δεν επηρεάζεται η δομή του μετά την αναγέννηση, επομένως μπορεί να ανακυκλώνεται. Τέλος, το Sc συχνά παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά συγκριτικά με τα υπόλοιπα REEs [39], [31], [38].

4. Χαρακτηριστικά του υδρομεταλλουργικού συστήματος εκχύλισης της Γκρίζας Ιλύος με Θεικό Οξύ

Το θεικό οξύ αποτελεί την επιλογή για πολυάριθμες μεταλλουργικές διεργασίες εκχύλισης εξαιτίας της εύκολης εύρεσής του στην αγορά και της ανταγωνιστικής του τιμής. Συνεπώς, συνήθως είναι το πρώτο οξύ που εξετάζεται για την εκχύλιση οξειδίων, ιδιαίτερα όταν οι μεταλλουργικές πρώτες ύλες δεν περιέχουν υψηλές ποσότητες στείρων. Βέβαια, αυτό το χαρακτηριστικό δεν ισχύει για την εξεταζόμενη περίπτωση της εκχύλισης της γκρίζας ιλύος. Η συγκεκριμένη πρώτη ύλη αποτελείται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο και ασβεστοαργιλικές ενώσεις και επομένως η χημική συμπεριφορά της εκχύλισης θα καθορίζεται από την συμπεριφορά αυτών των ενώσεων στο σύστημα των υδατικών διαλυμάτων του H_2SO_4 .

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αυτό το κεφάλαιο θα αναφερθεί αρχικά στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκχυλιστικού μέσου, δηλαδή στις ιδιότητες του συστήματος $H_2SO_4-H_2O$. Καθώς η αντίδραση των ανόργανων ενώσεων του ασβεστίου με τα θειικά ιόντα οδηγεί αναπόφευκτα στον σχηματισμό θεικού ασβεστίου ($CaSO_4$) ή, όπως είναι βιομηχανικά γνωστό, γύψου, ακολουθεί μία σύντομη αναφορά στις κύριες ιδιότητες του συστήματος $CaSO_4-H_2SO_4-H_2O$. Έπειτα, καταγράφεται η συμπεριφορά του Al στα υδατικά διαλύματα του H_2SO_4 . Καθώς το θεικό αργίλιο $Al_2(SO_4)_3$ είναι η κύρια παραγόμενη ένωση, οι ιδιότητες του τριμερούς συστήματος $Al_2(SO_4)_3-H_2SO_4-H_2O$ παρουσιάζονται συνοπτικά.

Τέλος, υπενθυμίζεται ότι, η συμπεριφορά σε διαλύματα H_2SO_4 του Sc και των REEs που περιέχονται στα βωξιτικά κατάλοιπα ή σε σκωρίες προερχόμενες από αυτά, έχει συνοπτικά παρουσιαστεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, στην ενότητα §3.3.

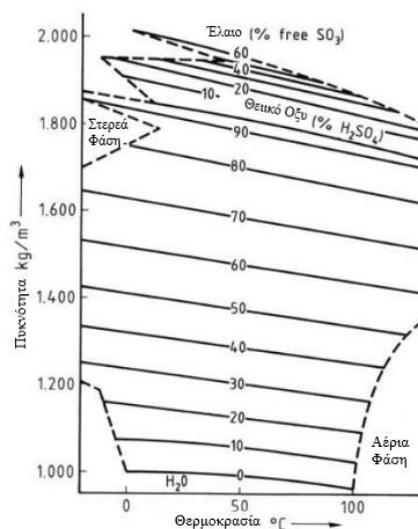
4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του συστήματος $H_2SO_4-SO_3-H_2O$

4.1.1. Φυσικές ιδιότητες

Το καθαρό θεικό οξύ (H_2SO_4 Mr=98,08) είναι ένα λευκό, άχρωμο, ιξώδες υγρό με σημείο τήξης τους $10,4^\circ C$ και σημείο βρασμού τους $279,6^\circ C$. Μπορεί να

αναμιχθεί με το νερό σε κάθε αναλογία και τα παραγόμενα υδατικά διαλύματα H_2SO_4 αναγνωρίζονται με την κατά βάρος συγκέντρωση του H_2SO_4 επί τοις εκατό. Το άνυδρο (100%) H_2SO_4 αναφέρεται επίσης ως "μονόενυδρο άλας", εννοώντας ότι πρόκειται για την μονόενυδρη ένωση του τριοξειδίου του θείου (SO_3). Το θειικό οξύ διαλύει κάθε ποσότητα SO_3 , δημιουργώντας μία ελαιώδη φάση, γνωστή και με τον όρο "ατμίζον θειικό οξύ" (fuming sulfuric acid) [41]. Από τις φυσικές ιδιότητες του H_2SO_4 , η πυκνότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το σημείο βρασμού και η αντίστοιχη τάση ατμών, καθώς και οι θερμοδυναμικές ιδιότητές του έχουν ενδιαφέρον στις υδρομεταλλουργικές εφαρμογές.

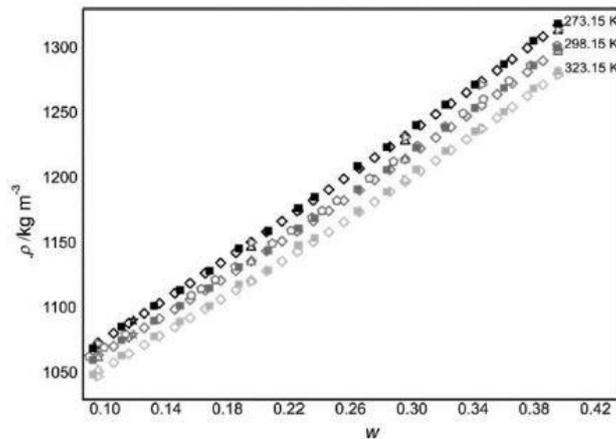
Το Γράφημα 7 αποτυπώνει την μεταβολή της πυκνότητας του H_2SO_4 και του ατμίζοντος θειικού οξέος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης. Γίνεται αντιληπτό ότι για σταθερή θερμοκρασία, η πυκνότητα του H_2SO_4 αυξάνεται απότομα με την αύξηση της συγκέντρωσής του. Μάλιστα, φτάνει σε ένα μέγιστο για συγκέντρωση περίπου 98%. Από το σημείο αυτό έως και για συγκέντρωση 100% H_2SO_4 , η πυκνότητα μειώνεται ελαφριά, ενώ αυξάνεται και πάλι στο εύρος της ελαιώδους φάσης έως την συγκέντρωση περίπου 60% ελεύθερου SO_3 .



Γράφημα 7. Η πυκνότητα του ελαίου και του θειικού οξέος συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης H_2SO_4 - HSO_3 [41]

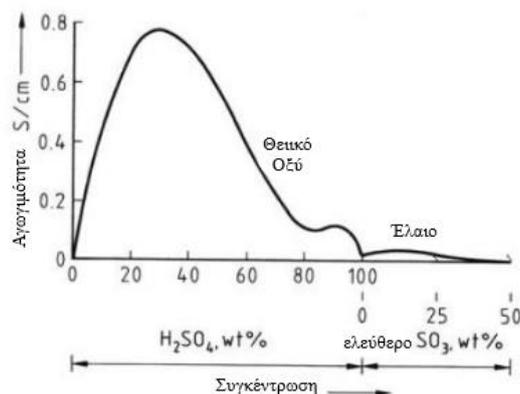
Πιο πρόσφατα οι L. Oca et al. έχουν επανεξετάσει τα πειραματικά αποτελέσματα της πυκνότητας υδατικών διαλυμάτων H_2SO_4 και τα έχουν εμπλουτίσει με δεδομένα που παρήγαγαν πειραματικά. Το Γράφημα 8 παρουσιάζει την σύγκριση των τιμών της πυκνότητας που παράχθηκαν πειραματικά συναρτήσει

του κλάσματος της μάζας και προηγούμενων δεδομένων από την βιβλιογραφία σε θερμοκρασιακά εύρη από 273,15K-232,15K[42].



Γράφημα 8. Σύγκριση πειραματικών δεδομένων πυκνότητας ρ που παρατηρήθηκαν από τους L.Oca et al. συναρτήσει του κλάσματος μάζας w και της βιβλιογραφίας για θερμοκρασίες 273,15K, 298,15K και 323,15K[42]

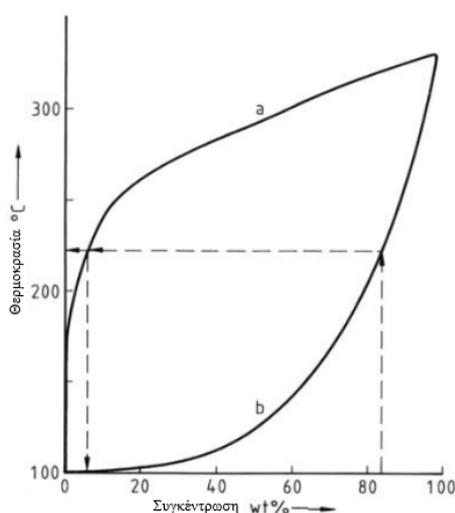
Το Γράφημα 9 δείχνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του H_2SO_4 στους $20^\circ C$ συναρτήσει της συγκέντρωσης. Η ακανόνιστη μορφή της καμπύλης είναι απόρροια των πολλαπλών σταδίων διάστασης που είναι πιθανά στο σύστημα $H_2SO_4-SO_3-H_2O$, υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η σπουδαιότητα αυτής της εναλλαγής στην ηλεκτρική αγωγιμότητα στην υδρομεταλλουργία θα αναλυθεί περισσότερο παρακάτω.



Γράφημα 9. Διάγραμμα ηλεκτρικής αγωγιμότητας του H_2SO_4 και του ελαίου στους $20^\circ C$ [41]

Το διάγραμμα φάσης των υδατικών διαλυμάτων του H_2SO_4 , βάσει του σημείου των μετρήσεων του σημείου βρασμού αποτυπώνεται στο Γράφημα 10[41]. Η άνω καμπύλη δείχνει την συγκέντρωση του H_2SO_4 ως αέρια φάση από τον βρασμό του οξέος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από την άλλη, η κατώτερη καμπύλη

δείχνει την σχέση του σημείου βρασμού του H_2SO_4 και της συγκέντρωσής του. Επομένως, η συνδυαστική εξέτασή τους καθορίζει την διανομή του H_2SO_4 στην αέρια και υγρή φάση συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων, όταν το υδατικό διάλυμα του H_2SO_4 βράζει, οι ατμοί περιέχουν περισσότερο νερό σε σύγκριση με το εν βρασμό οξύ, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος στην υγρή φάση και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού του. Αυτή η συμπεριφορά είναι συνεχής έως το σημείο βρασμού να φτάσει την μέγιστη τιμή των περίπου 339°C , για συγκέντρωση 98,3% H_2SO_4 . Σε αυτό το σημείο η υγρή και αέρια φάση χαρακτηρίζονται από ακριβώς την ίδια σύσταση, συνεπώς πρόκειται για το αζεοτροπικό σημείο του συστήματος, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του εν βρασμό οξέος να μην δύναται να αυξηθεί περαιτέρω.

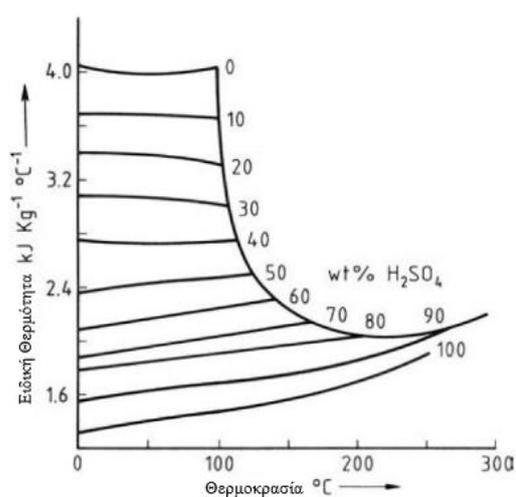


Γράφημα 10. Διάγραμμα φάσεως που αποτυπώνει τις καμπύλες των σημείων βρασμών του H_2SO_4 για πίεση 1013mbar που υπολογίστηκε από τους Haase & Rehse [41]

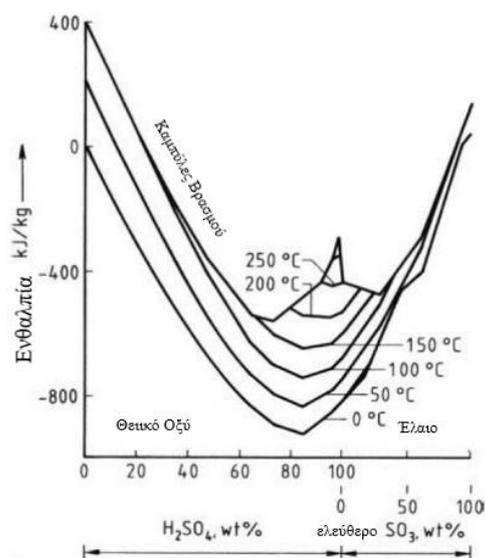
Επιπλέον, όπως φαίνεται από το Γράφημα 10, στην ισορροπία του H_2SO_4 85% που έχει σημείο βρασμού στους 223°C , αν οι ατμοί είναι τελείως συμπυκνωμένοι θα περιέχουν περίπου 7% H_2SO_4 . Σε συγκεντρώσεις κάτω του 75% H_2SO_4 ουσιαστικά εξατμίζεται καθαρό νερό. Η συμπεριφορά του βρασμού του θειικού οξέος είναι ιδιαίτερα σημαντική αναφορικά με τις βιομηχανικές κατεργασίες για την συμπύκνωση του διαλυμένου οξέος αυξάνοντας την θερμοκρασία, όπως είναι και πολλές υδρομεταλλουργικές διεργασίες. Όπως αναφέρθηκε, η αζεοτροπική συγκέντρωση (98,3% H_2SO_4) αντιπροσωπεύει την μέγιστη συγκέντρωση που μπορεί να επιτευχθεί με αυτήν την μέθοδο. Οι ατμοί που παράγονται για υψηλότερες

συγκεντρώσεις H_2SO_4 περιέχουν τόσο μεγαλύτερες ποσότητες H_2SO_4 από το υγρό αλλά και σημαντική ποσότητα SO_3 .

Η ειδική θερμότητα του H_2SO_4 μειώνεται καθώς η συγκέντρωσή του αυξάνεται, όπως μαρτυρείται από το Γράφημα 11, όπου παρίσταται η εξάρτηση της ειδικής θερμότητας με την θερμοκρασία [43]. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του καθαρού υγρού H_2SO_4 είναι -8.305kJ/kg και η λανθάνουσα θερμότητα της εξατμίσης στο σημείο βρασμού είναι περίπου 605 kJ/kg [41]. Το Γράφημα 12 δείχνει τις ενθαλπίες του υγρού θεικού οξέος και του ελαίου για μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων σε θερμοκρασίες μεταξύ 0°C και του εκάστοτε σημείου βρασμού, υποθέτοντας την αυθαίρετη τιμή των 0 kJ/kg ως την ενθαλπία του καθαρού νερού στους 0°C . Το συγκεκριμένο διάγραμμα παρέχει μία απλή μέθοδο για την εκτίμηση της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά την διάλυση του θεικού οξέος ή του αμιζόντος θεικού οξέος από την μία συγκέντρωση στην άλλη, με την προσθήκη νερού.



Γράφημα 11. Διάγραμμα ειδικής θερμότητας του θεικού οξέος[41]



Γράφημα 12. Διάγραμμα ενθαλπίας του θεικού οξέος και του ελαίου[40]

Η θερμότητα που παράγεται με την διάλυση του πυκνού H_2SO_4 σε νερό είναι σημαντική, επομένως, η γρήγορη ανάμιξη είναι απαραίτητη ώστε να αποφευχθεί η τοπική υπερθέρμανση ή/και βρασμός. Για την δημιουργία πυκνότερου διαλύματος οξέος απαιτείται η προσφορά της αντίστοιχης ποσότητας θερμότητας, θερμότητα αφυδάτωσης, έτσι ώστε να εξατμιστεί η αντίστοιχη ποσότητα νερού.

4.1.2. Χημικές ιδιότητες

Στην παρούσα παράγραφο παρουσιάζονται συνοπτικά οι κύριες χημικές ιδιότητες του θεικού οξέος. Πρόκειται για ένα ισχυρό οξύ, με υγροσκοπικές και οξειδωτικές ιδιότητες και, όπως τα θειικά ιόντα, είναι χημικά και θερμικά σταθερό. Το φαινόμενο της αφυδάτωσης του πυκνού θεικού οξέος πραγματοποιείται λόγω του σχηματισμού υδριδίων.

Το καθαρό θεικό οξύ ιονίζεται αλλά σε μικρό βαθμό όπως εκφράζεται από τις εξισώσεις 4.1 και 4.2 :



Εξαιτίας αυτού η ηλεκτρική αγωγιμότητα κάθε διαλύματος H_2SO_4 έχει την χαμηλότερη τιμή για 100% H_2SO_4 (Γράφημα 9). Όταν το καθαρό H_2SO_4 διαλύεται με νερό, η διάσταση λαμβάνει χώρα προοδευτικά σύμφωνα με την αντίδραση 4.3 :



Η αγωγιμότητα αυξάνεται ανάλογα. Μεταξύ 92% και 84,5% H_2SO_4 το μονοένυδρο άλας του θεικού οξέος ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) είναι η πιο επιθυμητή φάση στην ισορροπία με τα ιόντα επομένως, η αγωγιμότητα μειώνεται ελάχιστα. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις η διάσταση γίνεται εκτενέστερα αυξάνοντας και την αγωγιμότητα. Σε υψηλό περιεχόμενο νερού πραγματοποιείται το δεύτερο στάδιο της διάστασης σε σημαντικό βαθμό (εξίσωση 4.4).



Εξαιτίας της μειούμενης συνολικής συγκέντρωσης του H_2SO_4 , όμως, η αγωγιμότητα φτάνει ένα μέγιστο για περιεκτικότητα περίπου 30% H_2SO_4 , με την εκάστοτε τιμή της αγωγιμότητας να εξαρτάται από την αντίστοιχη θερμοκρασία, και μειώνεται απότομα έως το 0% H_2SO_4 . Το εν διαλύσει H_2SO_4 αποτελεί τον επιθυμητό ηλεκτρολύτη για βιομηχανικές μονάδες ηλεκτρόλυσης και ηλεκτροαπόθεσης λόγω της υψηλής αγωγιμότητας και της θερμικής σταθερότητας των θεικών ιόντων.

Το εν διαλύσει H_2SO_4 αποτελεί ισχυρό διβασικό οξύ και έτσι διαλύει όλα τα βασικά μέταλλα. Απελευθερώνεται υδρογόνο και σχηματίζονται τα αντίστοιχα θειικά ή διθειικά μεταλλικά άλατα. Το Ba και το Pb αποτελούν εξαιρέσεις, όχι επειδή δεν αντιδρούν με το H_2SO_4 αλλά διότι σχηματίζουν μία θεική αδιάλυτη στρώση που τα προστατεύει από περεταίρω προσβολή από το οξύ. Το θερμό και πυκνό H_2SO_4 έχει οξειδωτικό χαρακτήρα και αντιδρά με πολύτιμα μέταλλα και με τα αμέταλλα C, P, S, από τα οποία ανάγεται σε διοξείδιο του θείου (SO_2).

Μία πολύ σημαντική ιδιότητα του H_2SO_4 είναι η ικανότητά του να αποσυνθέτει τα άλατα από τα περισσότερα άλλα οξέα. Κάποια κύρια παραδείγματα βιομηχανικής σημασίας είναι τα εξής [41]:

- Παραγωγή Na_2SO_4 και HCl από NaCl
- Αποσύνθεση θειώδων αλάτων σε SO_2
- Αποσύνθεση φωσφορικών πετρωμάτων (φυσικών φωσφορικών του ασβεστίου πχ. φθοραπατίτης, υδροξυαπατίτης κ.λπ.) σε φωσφορικό οξύ και θειικό ασβέστιο

4.1.3. Ηλεκτροχημικές ιδιότητες του συστήματος θείου – νερού

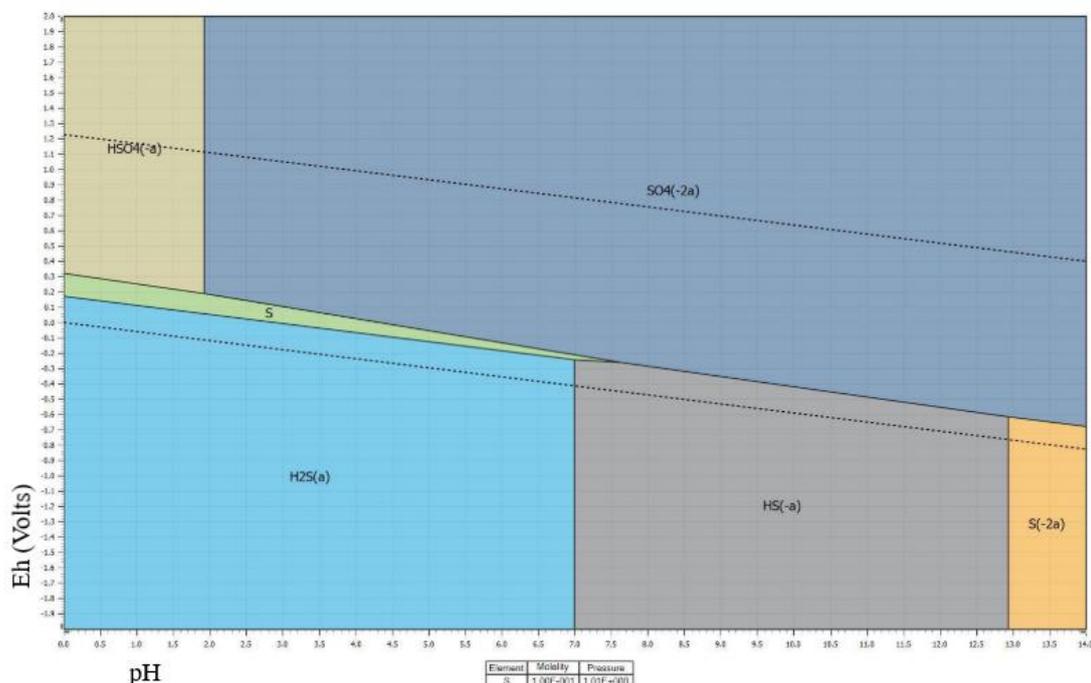
Έχοντας οξειδωτικό χαρακτήρα, οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του θειικού οξέος είναι επίσης σημαντικές αναφορικά με τις υδρομεταλλουργικές εφαρμογές. Για την μελέτη των επικρατέστερων περιοχών διαφορετικών υδατικών ιονικών ειδών του θείου, το διάγραμμα του Eh-pH για το σύστημα θείο S - H_2O είναι πολύ κατατοπιστικό. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, τα μόνα είδη μεταξύ S- H_2O που είναι θερμοδυναμικά σταθερά σε υπολογίσιμες ενέργειες στο εύρος σταθερότητας του νερού είναι [44]:

- το στοιχειακό θείο S^0
- $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$
- $\text{HS}^-_{(aq)}$
- $\text{S}^{2-}_{(aq)}$
- $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
- $\text{HSO}_4^-_{(aq)}$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το διάγραμμα του Eh-pH του συστήματος S- H_2O για 0,1M συγκέντρωση θείου αποτυπώνεται στο Γράφημα 13, το οποίο έχει δημιουργηθεί στο λογισμικό HSC.

Στο Γράφημα 13 φαίνεται η ύπαρξη μίας περιοχής σταθερότητας για το στοιχειακό S στην όξινη περιοχή του γραφήματος. Αυτό σημαίνει ότι ένα διάλυμα 0,1M $\text{HSO}_4^-_{(aq)}$, σε $\text{pH} < 1,8$ μπορεί να παράξει S. Αν το δυναμικό ελαττωθεί σε πιο αρνητικές τιμές (αλλά και πάλι εντός του εύρους σταθερότητας του νερού και για όξινες τιμές pH), το S παράγει $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$. Στην πραγματικότητα, οι αναλογίες των $\text{HSO}_4^-_{(aq)}$ και $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ και S^0 και $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ αλλάζουν σταδιακά κατά την μετάβαση των τιμών του pH που αντιστοιχούν στις τιμές των pK τους. Αναφορικά με τις εφαρμογές εκχύλισης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των διαγραμμάτων αυτών

του Eh-pH για αυξανόμενες τιμές συγκέντρωσης οξέος και θερμοκρασιών, ιδιαίτερα στην όξινη περιοχή.

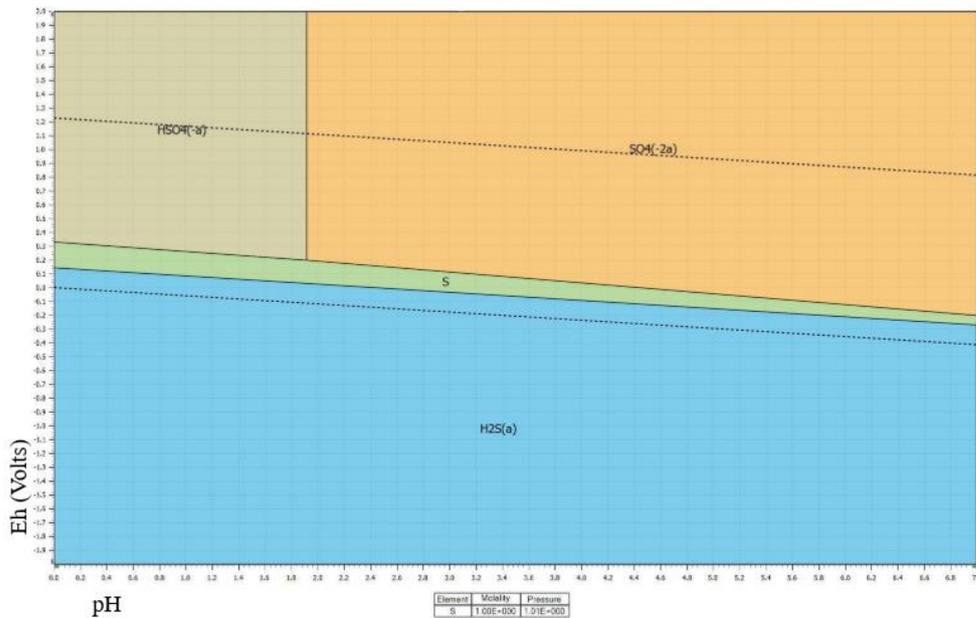


Γράφημα 13. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S-H₂O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 0,1M [44]

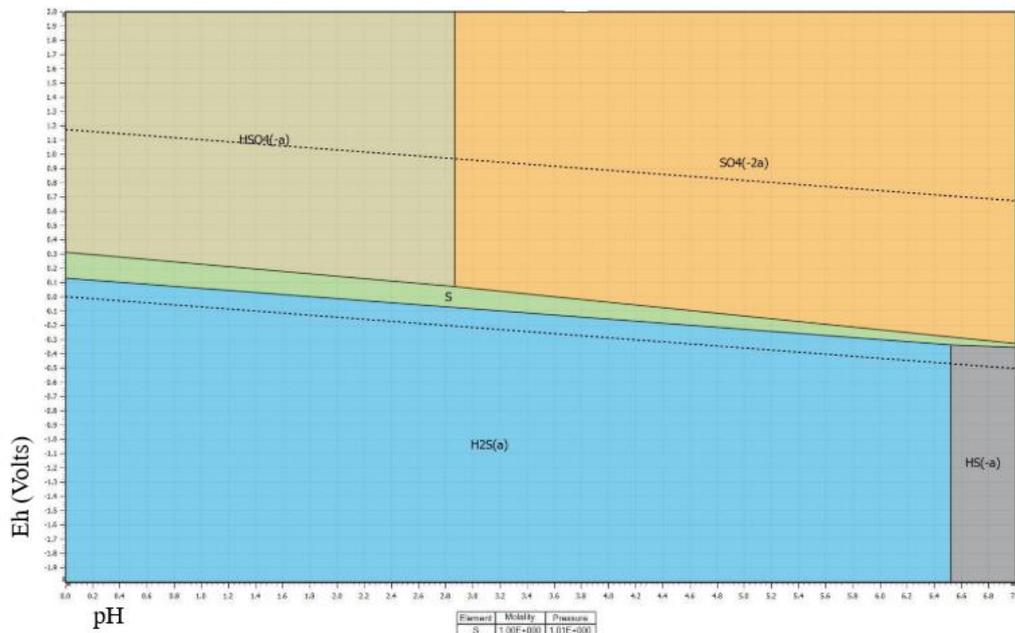
Στο Γράφημα 14 παρουσιάζεται το Eh-pH διάγραμμα του συστήματος S-H₂O για 1M οξέος στους 25°C. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος η περιοχή σταθερότητας του HSO₄⁻(aq) και του S⁰ αυξάνονται ελαφρώς. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος (Γράφημα 15, Eh-pH για 1M H₂SO₄ στους 90°C) η περιοχή σταθερότητας του HSO₄⁻(aq) επεκτείνεται περεταίρω ακόμη και σε υψηλότερες τιμές pH, έως την τιμή περίπου 2,9. Τέλος, για την αύξηση τόσο της συγκέντρωσης του οξέος όσο και της θερμοκρασίας (Γράφημα 16, Eh-pH για 5M H₂SO₄ στους 90°C) η περιοχή σταθερότητας του στοιχειακού S⁰ επεκτείνεται και πάλι.

Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι τα διαγράμματα Eh-pH αποτυπώνουν περιοχές θερμοδυναμικής σταθερότητας για διάφορα χημικά είδη. Παρόλα αυτά, η επίτευξη της ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων χημικών ειδών μπορεί να είναι αργή. Επιπλέον, χάρη στην πληθώρα των βαθμίδων οξειδωσης και της απόκρισης της ισχυρής οξειδωαναγωγικής χημείας του θείου στα υδατικά συστήματα, πολλά μετασταθή είδη υπάρχουν, τα οποία δεν αποτυπώνονται στα διαγράμματα. Η μελέτη των M. Pourbaix et al. χαρτογραφεί την συμπεριφορά του συστήματος με μεγαλύτερη λεπτομέρεια

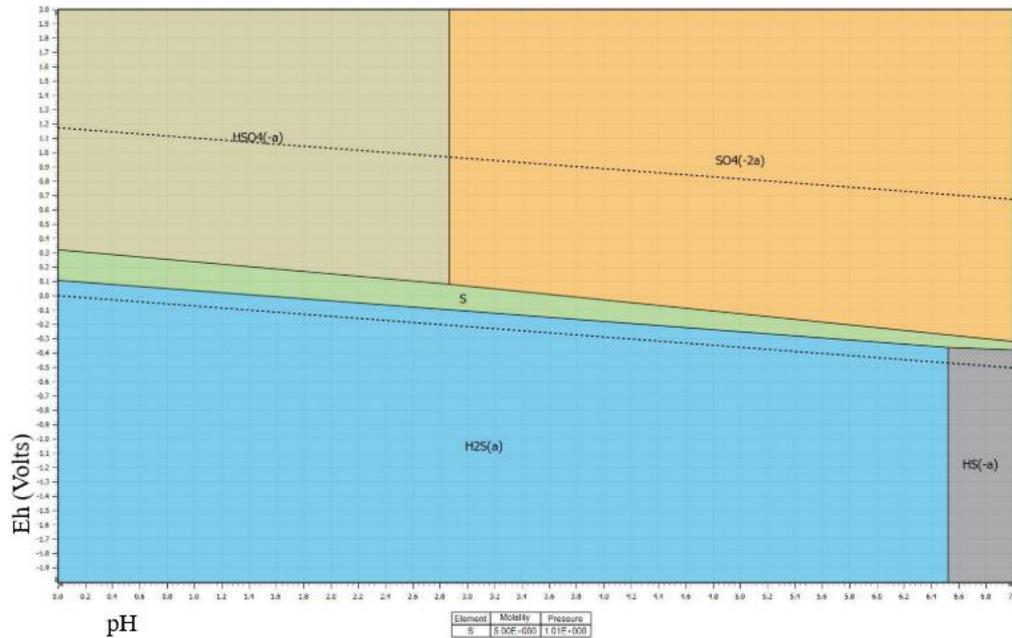
[44]. Για λόγους πρακτικού ενδιαφέροντος, η παρατήρηση της αύξησης της περιοχής σταθερότητας του HSO_4^- (aq) με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος και της θερμοκρασίας, αποδεικνύει ότι πρόκειται για τα κύρια χημικά είδη του θείου στα διαλύματα εκχύλισης.



Γράφημα 14. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S–H₂O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 1M [44]



Γράφημα 15. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S–H₂O στους 90°C για συγκέντρωση οξέος 1M [44]



Γράφημα 16. Διάγραμμα Eh συναρτήσει του pH του συστήματος S–H₂O στους 25°C για συγκέντρωση οξέος 5M [44]

4.2. Μελέτες για το σύστημα CaSO₄–H₂SO₄–H₂O

Όπως αναφέρθηκε, η γκριζα ιλύς αποτελείται, κατά κύριο λόγο, από ανθρακικό ασβέστιο. Επιπροσθέτως, τα υπόλοιπα κύρια περιεχόμενα συστατικά του στερεού υπολείμματος είναι μικτά οξείδια CaO-Al₂O₃, CaO-SiO₂ και CaO-TiO₂. Συνεπώς, οι αντιδράσεις του Ca στο υδατικό διάλυμα H₂SO₄ είναι οι κύριες χημικές δράσεις. Αυτές οδηγούν, όπως αναφέρεται στην παράγραφο αυτή, στον σχηματισμό στερεών φάσεων του συστήματος CaSO₄-H₂O. Ως αποτέλεσμα οι χημικές ιδιότητες αυτών των φάσεων πρόκειται να καθορίζουν την συνολική χημική συμπεριφορά του διαλύματος εκχύλισης.

4.2.1. Το σύστημα CaSO₄ - H₂O

Το σύστημα CaSO₄-H₂O χαρακτηρίζεται από 5 στερεές φάσεις, οι 4 εκ τις οποίες υπάρχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: άνυδρο θεικό ασβέστιο, ημι-ένυδρο θεικό ασβέστιο, ανυδρίτης τύπου III και ανυδρίτης τύπου II. Η 5^η φάση, ο ανυδρίτης τύπου I, υπάρχει μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 1180°C και επομένως δεν αποτελεί φάση ενδιαφέροντος σε υδρομεταλλουργικά συστήματα. Ο Πίνακας 7

παρουσιάζει τις φάσεις του συστήματος αυτού και τις σημαντικές φυσικές ιδιότητές τους [45].

Πίνακας 7. Φάσεις του συστήματος $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [45]

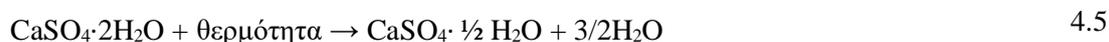
Χαρακτηριστικό	Διένυδρο Θεικό Ασβέστιο	Ημιένυδρο Θεικό Ασβέστιο	Ανυδρίτης III	Ανυδρίτης II	Ανυδρίτης I
Χημικός τύπος	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaSO_4	CaSO_4
Μοριακή μάζα Mr	172,17	145,15	136,14	136,14	136,14
Θερμοδυναμική σταθερότητα °C	<40	μετασταθής	μετασταθής	40-1180	>1180
Μορφές ή στάδια		α -μορφή	β -ανυδρίτης III	Ανυδρίτης II-s, αργά διαλυτός	
		β -μορφή	β -ανυδρίτης III'	Ανυδρίτης II-u, αδιάλυτος	
			α -ανυδρίτης III	Ανυδρίτης II-E,	
Άλλες ονομασίες	γύψος, καθαρή/συνθετική/χημική/παραπροϊόν γύψος	α -μορφή : α -ημιυδρίτης, autoclaveplaster, α -plaster β -μορφή: β -ημιυδρίτης, β -plaster,	διαλυτός ανυδρίτης	καθαρός/ φυσικός/ συνθετικός/ παραπροϊόν/ φρύγμα ανυδρίτης	ανυδρίτης υψηλής θερμοκρασίας
Συνθήκες σύνθεσης: θερμοκρασία (°C), ατμόσφαιρα	<40	α -μορφή: >45 για υδατικά διαλύματα	α - και β -Ανυδρίτης III: 50 σε κενό ή 100 σε αέρα	200-1180	>1180
		β -μορφή: 45-200 σε ξηρό αέρα	β -Ανυδρίτης III': 100 σε ξηρό αέρα		

Η γύψος είναι το πιο χρήσιμο προϊόν του συστήματος ως βιομηχανικό υλικό εξαιτίας των ακόλουθων ιδιοτήτων της:

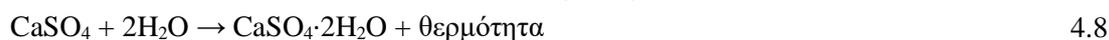
- Είναι ικανή να απομακρύνει τα νερά που περιέχει όταν θερμανθεί, παράγοντας μερικώς ή πλήρως αφυδατωμένη πυρωμένη γύψο
- Όταν προστίθεται νερό σε πυρωμένη γύψο επαναφέρεται στην αρχική ενυδατωμένη κατάσταση, μετά από μία διαδικασία πύκνωσης (setting) και σκλήρυνσης (hardening).

Αυτά τα δύο φαινόμενα, αφυδάτωσης και ενυδάτωσης, αποτελούν την βάση των τεχνολογιών της γύψου αλλά και του υδρομεταλλουργικού συστήματος που μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Οι αντιδράσεις 4.5 έως 4.8 περιγράφουν αυτά τα φαινόμενα :

Αντιδράσεις Αφυδάτωσης



Αντιδράσεις Ενυδάτωσης



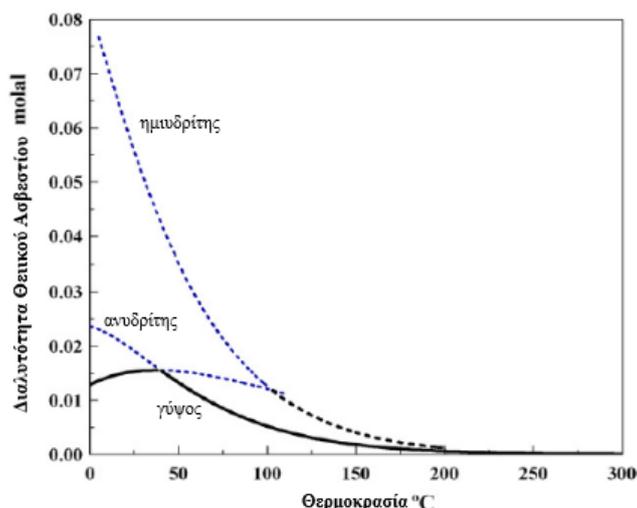
Το διένυδρο θεικό ασβέστιο (Dihydrate, DH) ή αλλιώς η γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) είναι τόσο το υλικό πριν την αφυδάτωση όσο και το τελικό προϊόν μετά την ενυδάτωση. Το ημιένυδρο θεικό ασβέστιο, επίσης γνωστό και ως βασσανίτης ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) συναντάται σε δύο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, α και β . Αυτές αντιπροσωπεύουν δύο περιοριστικές καταστάσεις που διαφέρουν μεταξύ τους στα χαρακτηριστικά των εφαρμογών τους, την θερμότητα ενυδάτωσης και τις μεθόδους παρασκευής τους. Το άνυδρο θεικό ασβέστιο τύπου II (Anhydrite, AH, CaSO_4) αποτελεί την φυσικώς προκύπτουσα φάση και αυτήν που παράγεται από την φρύξη της διένυδρης, ημιένυδρης ή άνυδρης τύπου III φάσης σε αυξημένες θερμοκρασίες. Υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες οι φάσεις βασσανίτη και του ανυδρίτη τύπου III είναι μετασταθείς. Υπό τους 40°C και με την παρουσία ατμών μετασχηματίζονται σε γύψο, όπως και ο ανυδρίτης τύπου II. Παρόλα αυτά, μεταξύ $40-1180^\circ\text{C}$ ο ανυδρίτης τύπου II είναι σταθερός. Η ημιένυδρη φάση, σε ατμόσφαιρα με αυξημένη υγρασία απορροφά έως και 2% του βάρους της σε νερό χωρίς να μετατραπεί σε διένυδρο, διεργασία που είναι αντιστρέψιμη. Αυτό το μη στοιχειομετρικό νερό στην ημιένυδρη φάση μπορεί να αφαιρεθεί τελείως σε ξηρές συνθήκες στους 40°C .

Η γύψος είναι ελαφρώς διαλυτή στο νερό (περίπου $0,21\text{g CaSO}_4$ ανά $100\text{g H}_2\text{O}$ στους 20°C). Εξαιτίας της σχετικής αδιαλυτότητάς της αποτίθεται θεικό ασβέστιο σχεδόν σε κάθε σύστημα όπου συνυπάρχουν το ασβέστιο και το θείο σε υδατικά διαλύματα. Αυτές οι αποθέσεις (ή scales) ακολουθούνται από φλέγον ενδιαφέρον στις υδρομεταλλουργικές διεργασίες διότι σχηματίζεται σε χαμηλές τιμές pH και μπορεί να αφαιρεθεί μόνο με μηχανικά μέσα. Επιπλέον, η διαλυτότητα των διάφορων μορφών του θεικού ασβεστίου επηρεάζεται σοβαρά από την παρουσία

άλλων διαλυμένων ουσιών. Σε σχέση με το υδρομεταλλουργικό σύστημα μελέτης, η διαλυτότητα της γύψου και των άλλων φάσεων του συστήματος $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ στα υδατικά διαλύματα θεικού οξέος έχει πρωτεύουσα σημασία.

4.2.2. Το σύστημα $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Όπως αναφέρθηκε, οι ιδιότητες του συστήματος $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ έχουν μεγάλη σημασία σε διάφορες υδρομεταλλουργικές διεργασίες, ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την διαλυτότητα διαφόρων στερεών φάσεων του θεικού ασβεστίου. Στο συγκεκριμένο κομμάτι της παρούσας εργασίας συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πιο πρόσφατων εργασιών στον τομέα αυτόν, με κύρια εστίαση στην έρευνα των G. Azimi, V.G. Papangelakis et al. οι οποίοι έχουν μελετήσει θερμοδυναμικά την διαλυτότητα διαφόρων συστημάτων του θεικού ασβεστίου με την χρήση του μοντέλου Mixed Solvent Electrolyte (MSE) και συνέκριναν τα δεδομένα τους με κριτικά αξιολογημένα πειραματικά δεδομένα [46], [47].

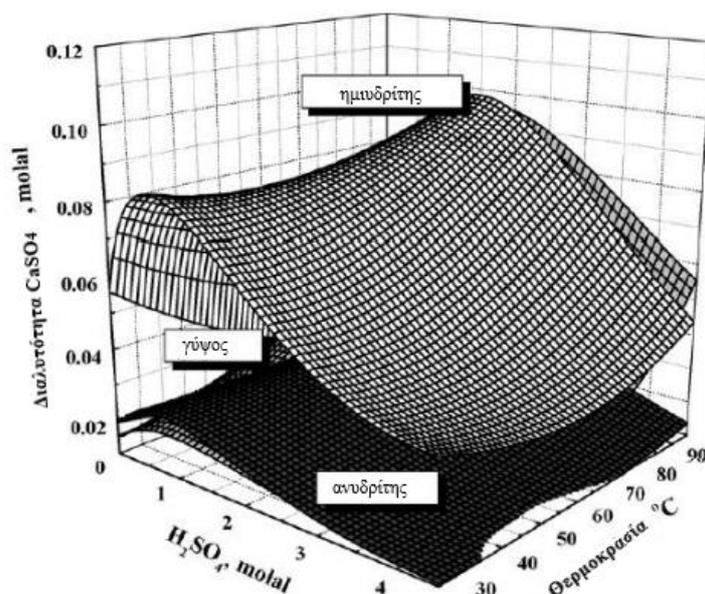


Γράφημα 17. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του θεικού ασβεστίου στο H_2O . Η ενιαία και διακεκομμένη καμπύλη δείχνουν τις σταθερές και μετασταθείς φάσεις αντίστοιχα για κάθε θερμοκρασία σύμφωνα με τους G. Azimi et al.[47]

Στο Γράφημα 17 παρουσιάζεται η διαλυτότητα των 3 φάσεων CaSO_4 στο νερό σε ένα γράφημα. Μαρτυρείται ότι υπό τους 40°C η γύψος έχει την χαμηλότερη διαλυτότητα και για τον λόγο αυτόν είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση. Το σημείο μετασχηματισμού της γύψου σε ανυδρίτη είναι στους $40\pm 2^\circ\text{C}$ και το αντίστοιχο σε ημιανυδρίτη στους $99\pm 2^\circ\text{C}$. Στην περιοχή μεταξύ των δύο αυτών

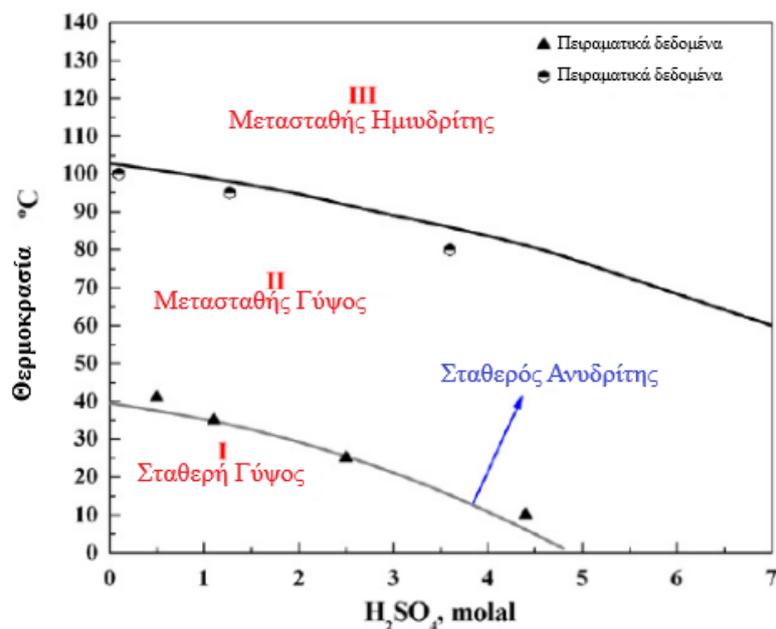
θερμοκρασιών η γύψος είναι μετασταθής με το φαινόμενο αυτό να είναι εντονότερο όταν βρίσκεται διαλυμένη σε υδατικά διαλύματα. Επομένως, οι πολφοί που περιέχουν γύψο και νερό μπορούν να θερμανθούν στους 100°C χωρίς να γίνει ο μετασχηματισμός της γύψου σε ανυδρίτη ή ημιυδρίτη.

Το Γράφημα 18 αποτυπώνει το τρισδιάστατο διάγραμμα των μετασχηματισμών φάσεων που πραγματοποιεί το σύστημα $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (25-60°C) η προσθήκη H_2SO_4 (έως 5*m*) αυξάνει την διαλυτότητα της γύψου μετρίως, ενώ σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις οξέος η διαλυτότητα μειώνεται. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η διαλυτότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του συστήματος σε αραιές έως μέτρια ισχυρές συγκεντρώσεις οξέος οφείλεται στην μείωση της τιμής της δευτέρας σταθεράς διάστασης του H_2SO_4 με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω από τα διαγράμματα του Eh-pH του συστήματος S-H₂O γράφημα 14 και 15 αντίστοιχα). Έτσι, η προσθήκη του H_2SO_4 στο κορεσμένο διάλυμα $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ μειώνει την συγκέντρωση των SO_4^{2-} _(aq) και επιτρέπει την αύξηση της διαλυτότητας του CaSO_4 , έτσι ώστε να ικανοποιείται το προϊόν διαλυτότητας. Αυτή η αύξηση πραγματοποιείται επίσης λόγω της αύξησης της ιοντικής ισχύος του διαλύματος που προκαλείται από την προσθήκη του οξέος.



Γράφημα 18. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του CaSO_4 στο H_2SO_4 βάσει της ερευνητικής δουλειάς των G. Azimi et al.[47]

Υπάρχουν 2 πιθανοί μετασχηματισμοί φάσεων μεταξύ των διαφορετικών στερεών φάσεων των ενώσεων του θεικού ασβεστίου: μετασχηματισμός της γύψου σε ημιανυδρίτη ή σε ανυδρίτη (εξισώσεις 4.5 και 4.6 αντίστοιχα). Το Γράφημα 19 αποτελεί το διάγραμμα μετασχηματισμού φάσεων που παρατηρήθηκε βάσει του υπολογισμού των καμπυλών διαλυτότητας με το μοντέλο MSE. Στους 25°C η γύψος αποτελεί σταθερή φάση έως την τιμή συγκέντρωσης οξέος των 4,7M. Οι μετασχηματισμοί γύψου-ανυδρίτη και γύψου-ημιανυδρίτη πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες πλησίον των 40°C και 100°C αντίστοιχα.



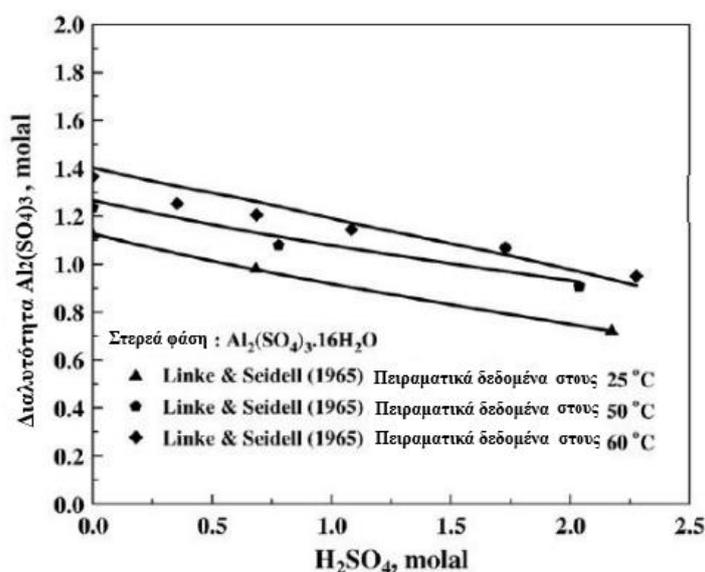
Γράφημα 19. Διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του συστήματος CaSO₄-H₂SO₄-H₂O. Οι περιοχές I, II και III αποτυπώνουν την περιοχή σταθερότητας της γύψου, την περιοχή σταθερότητας του ανυδρίτη και της μετασταθούς γύψου και την περιοχή σταθερότητας του ανυδρίτη και του μετασταθούς ημιανυδρίτη αντίστοιχα, σύμφωνα με τους G. Azimi et al.[47]

Συνοψίζοντας, η γύψος αποτελεί την σταθερή στερεή φάση στο νερό για θερμοκρασία έως 45-50°C και σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετασχηματίζεται σε ανυδρίτη. Κατά την εξουδετέρωση του H₂SO₄ με βάσεις που περιέχουν ασβέστιο (όπως στην περίπτωση της γκρίζας ιλύος), σε θερμοκρασίες υπό των 100°C, αρχικά αναμένεται ο σχηματισμός γύψου ως μετασταθή φάση λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας από τον ανυδρίτη που έχει χαμηλότερη διαλυτότητα σε αυτές τις συνθήκες. Αυτό είναι σύμφωνο με τον κανόνα των βημάτων του Ostwald, ο οποίος δηλώνει ότι σε συστήματα πολλαπλών συστατικών, η λιγότερο διαλυτή φάση θα σχηματιστεί πρώτη και έπειτα σταδιακά μετασχηματίζεται σε θερμοδυναμικά

σταθερές φάσεις. Όμως, καθώς ο ανυδρίτης εμφανίζεται ως η θερμοδυναμικά σταθερή φάση για συγκεντρώσεις οξέος μεγαλύτερες από 4.7m, η μετασταθής γύψος θα μεταμορφωθεί σε ανυδρίτη. Αυτός ο μετασχηματισμός μπορεί να απαιτεί σημαντικό χρόνο ανάλογα με διάφορους παράγοντες όπως η παρουσία φύτρων, η σύσταση του διαλύματος και άλλα.

4.3. Μελέτες σχετικά με το σύστημα $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Το δεύτερο κύριο μέταλλο που αναμένεται στην σύσταση της γκρίζας ιλύος είναι το Al. Αυτό μπορεί να βρίσκεται στην μορφή ασβεστοαργιλικών φάσεων που δεν εκχυλίστηκαν, ως ένυδρη αργιλικό τριασβέστιο (tricalcium aluminate hydrate, TCA) ή και ως $\text{Al}(\text{OH})_3$. Επομένως, το Al θεωρείται ως ο 2^{ος} κύριος καταναλωτής του οξέος στην πρώτη ύλη που εξετάζεται και η αντιδραστικότητά του θα πρέπει να αναλυθεί.



Γράφημα 20. Διάγραμμα διαλυτότητας του θεικού αργιλίου στο H_2SO_4 σύμφωνα με τους G. Azimi & G.V. Parangelakis. Οι καμπύλες αποτελούν το προσαρμοζόμενο μοντέλο[46]

Το θεικό αλουμίνιο $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ αποτελεί το προϊόν της αντίδρασης του Al με το θεικό ιόν και έχει εφαρμογές στην βιομηχανία χαρτιού και στον καθαρισμό των υδάτων. Παρότι η πιο κοινή μορφή του θεωρείται $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, συνολικά 39 βασικές και 3 όξινες ενώσεις θεικού αργιλίου, καθώς και 13 διαφορετικά υδρίδια

του φυσικού άλατος έχουν περιγραφεί στην βιβλιογραφία. Τα πιο καλά καθορισμένα υδρίδια είναι αυτά που περιέχουν 16,10 και 6 γραμμομόρια H₂O[48].

Σε αντιδιαστολή με το υδατικό σύστημα του Ca με το θεικό οξύ, για το σύστημα Al₂(SO₄)₃-H₂SO₄-H₂O οι δημοσιευμένες έρευνες είναι λιγότερες. Οι G. Azimi και V.G. Parangelakis εντόπισαν μία μόνο πηγή πειραματικών δεδομένων από τους Linke και Seidell. Οι τελευταίοι κατασκεύασαν ένα μοντέλο διαλυτότητας για το τριμερές αυτό σύστημα για θερμοκρασιακό εύρος 25-60°C. Στο Γράφημα 20 φαίνονται οι ισόθερμες καμπύλες για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξέος. Το μοντέλο είναι συνεπές με τα πειραματικά αποτελέσματα (% Απόλυτη Μέση Σχετική Απόκλιση, Absolute Average Relative Deviation, AARD=2,4) [46].

Πιο πρόσφατα, οι N. Imure et al.[50] καθόρισαν πειραματικά την διαλυτότητα του θεικού αλουμινίου σε διαλύματα 3M έως 6M H₂SO₄, σε θερμοκρασίες από 10-50°C. Συνέκριναν τα αποτελέσματά τους με τα δεδομένα διαλυτότητας από την διαλυτότητα του θεικού αλουμινίου στο καθαρό H₂O που παρατηρήθηκε από τους Linke & Seidell. Η εικόνα 15 αποτυπώνει τις καμπύλες διαλυτότητας για διαφορετική συγκέντρωση οξέος και διάφορες θερμοκρασίες. Η διαλυτότητα του θεικού αλουμινίου μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄. Αυτή η τάση υπάρχει και στην περίπτωση του μοντέλου των G. Azimi & V. G. Parangelakis (Εικόνα 14). Σύμφωνα με τον N. Imyra et al. αυτή η τάση μπορεί να αποδοθεί στην ισορροπία της απλοποιημένης εξίσωσης 4.9 :



Με την αύξηση της συγκέντρωσης του H₂SO₄ η συγκέντρωση των θεικών ιόντων στο διάλυμα αυξάνονται και συνεπώς η ισορροπία της εξίσωσης 4.9 μετακινείται προς τα δεξιά, άρα η συγκέντρωση του Al στο διάλυμα μειώνεται.

Κλείνοντας, φαίνεται ότι η διαλυτότητα του θεικού αλουμινίου εξαρτάται ισχυρά από την συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος σε H₂SO₄. Καθώς ο κύριος καταναλωτής ιόντων HSO₄⁻(aq) είναι το Ca που περιέχεται στην GM είναι πιθανό η διαλυτότητα του θεικού αλουμινίου να αυξηθεί σταδιακά στο διάλυμα κατά την διάρκεια της εκχύλισης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. Εξοπλισμός, Πρώτες Ύλεις και Πειραματική Μεθοδολογία

Το παρόν κεφάλαιο ασχολείται με το τεχνικό σκέλος της πειραματικής εργασίας που διενεργήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Αρχικά περιγράφονται τα χαρακτηριστικά του εργαστηριακού και αναλυτικού εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Έπειτα, γίνεται αναφορά στον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, δηλαδή της σύστασης της GM. Τέλος, αναλύεται η πειραματική μεθοδολογία που εφαρμόστηκε για τον σχεδιασμό και την διεξαγωγή των πειραμάτων.

5.1. Εξοπλισμός και οργανολογία

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα γίνει αναφορά στην διάταξη που χρησιμοποιείται για τα πειράματα εκχύλισης καθώς και στα όργανα που χρησιμοποιούνται για τις χημικές και ορυκτολογικές αναλύσεις στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

5.1.1. Διάταξη πειραμάτων εκχύλισης

Τα πειράματα εκχύλισης έλαβαν χώρα σε κατάλληλα τροποποιημένο αντιδραστήρα του οίκου Trallero and Schlee. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από γυάλινο δοχείο συνολικού όγκου 500mL, θερμομανδύα και ειδικής κατασκευής καπάκι, επίσης γυάλινο και PTFE μόνωση μεταξύ των δύο γυάλινων μερών για την διενέργεια πειραμάτων σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς διαρροές. Στο καπάκι έχουν προβλεφθεί ανοίγματα και υποδοχές που επιτρέπουν τον ευέλικτο σχεδιασμό των πειραμάτων. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για 5 υποδοχές: (α) οπή για την προσάρτηση συμπυκνωτή ατμών, (β) οπή για την προσάρτηση θερμοστοιχείου, καλυμμένου με PTFE για προστασία, που εμβαπτίζεται στο διάλυμα για έλεγχο της θερμοκρασίας, (γ) οπή για βύθιση μηχανικού αναδευτήρα PTFE, (δ) οπή για προσθήκη στερεών ή για την εξαγωγή δειγμάτων από τον αντιδραστήρα και (ε) οπή για την προσάρτηση ηλεκτροδίου για την μέτρηση του pH. Ο θερμομανδύας, το θερμοστοιχείο και ο μηχανικός αναδευτήρας συνδέονται με μονάδα PLC για έλεγχο των παραμέτρων λειτουργίας.

Μετά την λήξη κάθε πειράματος πραγματοποιείται διαχωρισμός στερεών και υγρών σε μία διάταξη διήθησης Buchner, με κατάλληλο φίλτρο. Τα υγρά δείγματα που λαμβάνονται αναλύονται σε Φασματοόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (AAS) και Φασματοόμετρο Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος – Οπτικής Εκπομπής (ICP-OES) για τον στοιχειακό ποσοτικό προσδιορισμό των διαλυμένων μετάλλων στα διαλύματα εκχύλισης.

5.1.2. Χημική ανάλυση δειγμάτων

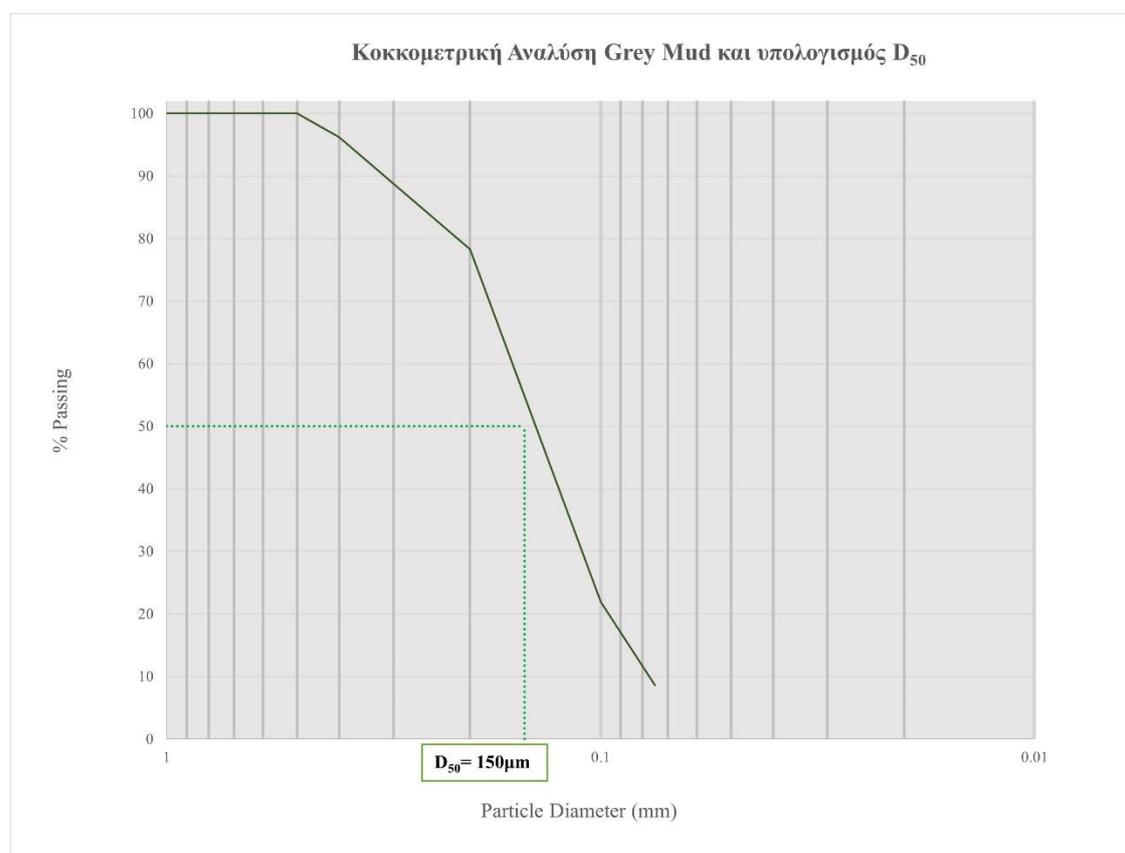
Οι στοιχειακές χημικές αναλύσεις των διαλυμάτων που παρήχθησαν έγιναν σε δύο εργαστήρια. Το κύριο αναλυτικό εργαστήριο ήταν το Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών. Στο διάστημα που οι αναλυτικές συσκευές του συγκεκριμένου εργαστηρίου δέχονταν εργασίες συντήρησης, οι αναλύσεις έλαβαν χώρα στις εγκαταστάσεις του Εργαστηρίου Πετρωμάτων και Μεταλλευμάτων, του Τμήματος Αναλυτικών Εργαστηρίων, της Ελληνικής Αρχής Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ε.Α.Γ.Μ.Ε.).

Τα μέταλλα Fe, Al, Si, Na μετρήθηκαν αποκλειστικά στο Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, τύπου PerkinElmer™ PinAAcle 900T. Οι μετρήσεις των μετάλλων Ti, Ca και Sc έγιναν αρχικά στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Εκπομπής τύπου PerkinElmer™ Optima 800. Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, κατά τη διάρκεια της πειραματικής εργασίας, η συγκεκριμένη αναλυτική συσκευή έπρεπε να συντηρηθεί και για αυτό το λόγο η μέτρηση των μετάλλων αυτών συνεχίστηκε στο Εργαστήριο Πετρωμάτων και Μεταλλευμάτων του Ε.Α.Γ.Μ.Ε., σε όμοια αναλυτική συσκευή.

Αναφορικά με τα στερεά δείγματα, οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις των στερεών πραγματοποιήθηκαν στο Ε.Α.Γ.Μ.Ε με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ τύπου Malvern-PANalytical™ X'PertPro, με ακτινοβολία CuK α (V=40KV και I=30mA). Η αναγνώριση των φάσεων έγινε με την χρήση του λογισμικού Bruker™ DiffraCEVA και των βάσεων δεδομένων PDF-4⁺ και PDF-4 Minerals της ICDD™. Τέλος, η μικροσκοπική εξέταση των δειγμάτων έγινε, με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol 6380 LV (Scanning Electron Microscope) της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών

5.2. Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών

Στις πιλοτικές εγκαταστάσεις της εταιρίας Mytilinaios S.A. παράχθηκε μία ασβεστοαργιλική σκωρία μοντελοποιημένης σύστασης. Στην συνέχεια, η σκωρία εκχυλίστηκε με περίσσεια Na_2CO_3 (120g/L), στους 70°C , σε πυκνότητα πολφού 10% S/L. Με την διαδικασία αυτή παράχθηκε ένα αργιλικό διάλυμα, το οποίο και αποθηκεύτηκε. Το υπόλειμμα της εκχύλισης αποτελεί την Γκρίζα Ιλύ (Grey Mud, GM), η οποία και στάλθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας χαρακτηρισμό και στην οποία στηρίζονται οι δοκιμές της παρούσας εργασίας.



Γράφημα 21. Διάγραμμα μέσης κατανομής μεγέθους σωματιδίων της Γκρίζας Ιλύος μετά την διεργασία της λειοτριβήσης.

Αρχικά το υλικό ξηράθηκε στους 105°C για 24h για να αφαιρεθεί η περιεχόμενη υγρασία. Μετά από εξέταση ξηρού δείγματος παρατηρήθηκε ότι αποτελούνταν από κόκκους πολύ λεπτομερούς υλικού σε ανάμιξη με πιο αδρομερή συσσωματώματα, της τάξεως μερικών cm. Τα αδρομερή τεμάχια πιθανά δημιουργήθηκαν εξαιτίας της έντονης διήθησης στην πιλοτική μονάδα. Για τον λόγο αυτό, τα δείγματα λειοτριβήθηκαν ελαφρώς ώστε να θραυστούν τα συσσωματώματα,

χωρίς να επηρεάζονται ιδιαίτερα οι ιδιότητες του υπόλοιπου υλικού. Το Γράφημα 21 αποτυπώνει την μέση κατανομή μεγέθους σωματιδίων της GM μετά την λειοτρίβηση.

Από τα δεδομένα του διαγράμματος παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος κόκκου του υλικού υπολογίζεται στα 150μm, ενώ περίπου το 20% του υλικού έχει διάμετρο μεγαλύτερη των 200μm. Το υλικό διαχωρίστηκε σε δύο κλάσματα, το κλάσμα των +200μm και των -200μm της GM. Αυτό πραγματοποιήθηκε αρχικά διότι η ετερογένεια αυτών των κόκκων (εφόσον πρόκειται για συσσωματώματα) θα επηρέαζε αρνητικά την διεργασία της εκχύλισης. Επιπλέον, τα αδρομερή σωματίδια πιθανά χαρακτηρίζονται από μία διαφορετική κατανομή φάσεων, γεγονός που θα έπρεπε να εξεταστεί διεξοδικά. Επομένως, η συγκεκριμένη έρευνα εκχύλισης αφορά μόνο το κλάσμα των -200μm της GM.

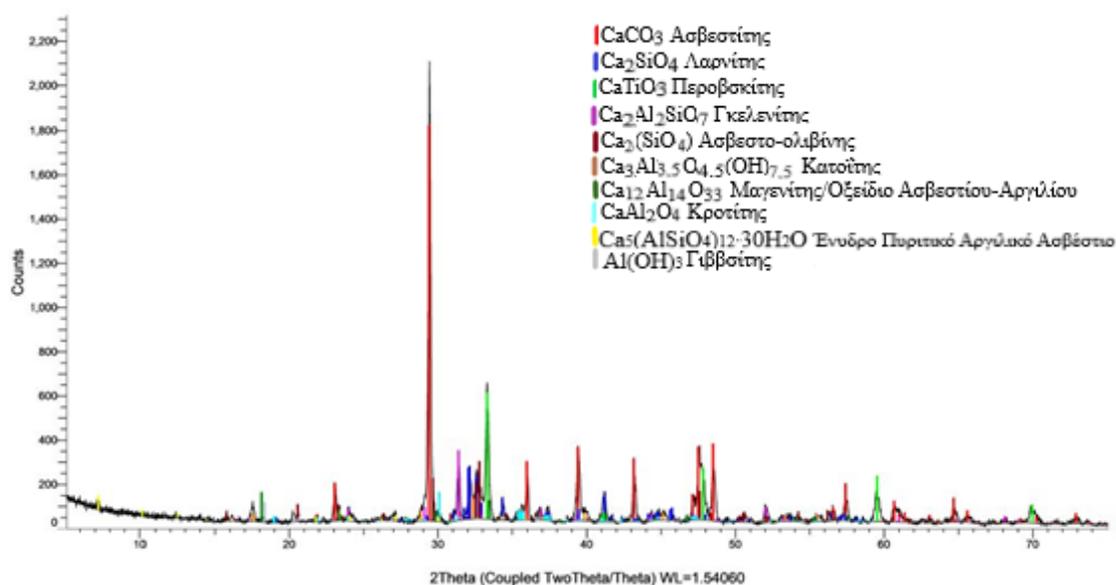
Πίνακας 8. Στοιχειακή χημική ανάλυση, συμπεριλαμβανομένης της απώλειας πύρωσης (Loss of Ignition, LOI) της σκωρίας που υποβλήθηκε σε αλκαλική εκχύλιση στην πιλοτική μονάδα και της Γκρίζας Ιλύος (GM) που παράχθηκε από την κατεργασία της.

	Στοιχείο	Σκωρία	Γκρίζα Ιλύς
% κ. β.	Fe	1,36	2,13
	Al	13,5	5,2
	Ti	4,13	4,01
	Si	6,49	6,22
	Ca	31,42	30,31
	Na	1,8	2,78
	Mg	0,27	0,24
ppm	Ce	568,2	524,44
	La	572,99	271,96
	Y	174,58	166,67
	Nd	19,16	19,42
	Sc	122,57	116,74
% κ. β.	LOI	-	18,42

Δείγματα από το κλάσμα των -200μm αναλύθηκαν χημικά και ορυκτολογικά. Ο Πίνακας 8 δείχνει την στοιχειακή χημική ανάλυση και των δύο υλικών τόσο για τα κύρια στοιχεία όσο και για τα περιεχόμενα REEs. Τα κύρια στοιχεία παρουσιάζονται ως ποσοστά επί τοις εκατό της συνολικής μάζας. Καθώς η ποσοστιαία συγκέντρωση των REEs είναι σε γενικές γραμμές χαμηλότερη του 0,05%, αυτά παρουσιάζονται σε ppm δηλαδή mg/kg. Αυτός ο τρόπος αποτύπωσης των δεδομένων είναι ευνοϊκός για τον μετέπειτα υπολογισμό των ποσοστών εξαγωγής κάθε στοιχείου.

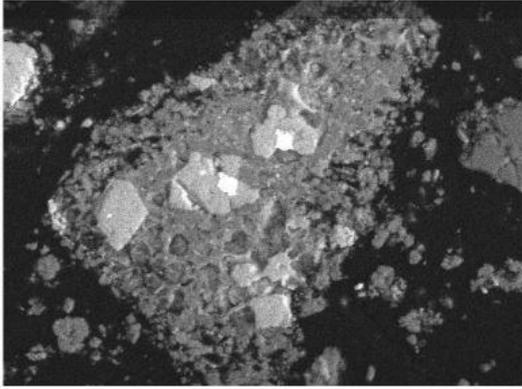
Από τον Πίνακα 8 παρατηρείται ότι τα REEs παραμένουν ανεπηρέαστα από τις συνθήκες της αλκαλικής εκχύλισης που εφαρμόζεται. Έτσι, περιέχονται στο εκχυλιστικό υπόλειμμα, δηλαδή την GM. Επομένως, η υποβολή της GM σε μία διεργασία όξινης εκχύλισης για την εξαγωγή των REEs αποτελεί λογική διεργασία με προοπτικές.

Παράλληλα, διεξήχθη κρυσταλλογραφική ανάλυση της GM με Περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD). Οι κύριες φάσεις που παρατηρούνται στο κλάσμα -200 μm είναι το ανθρακικό ασβέστιο στην μορφή του ασβεστίτη (CaCO_3), με τις ενώσεις πυριτικού ασβεστίου (Ca_2SiO_4), τον γκελενίτη ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) και τον περοβσκίτη (CaTiO_3) να παραμένουν στο υπόλειμμα, γεγονός που μαρτυρεί την χαμηλή αντιδραστικότητά τους κατά την αλκαλική εκχύλιση. Μικρές ποσότητες ασβεστοαργιλικών και ένυδρων ασβεστοαργιλικών φάσεων επίσης παρατηρούνται ως παραπροϊόντα. Η κρυσταλλογραφική σύσταση περιγράφεται στην Εικόνα 4.

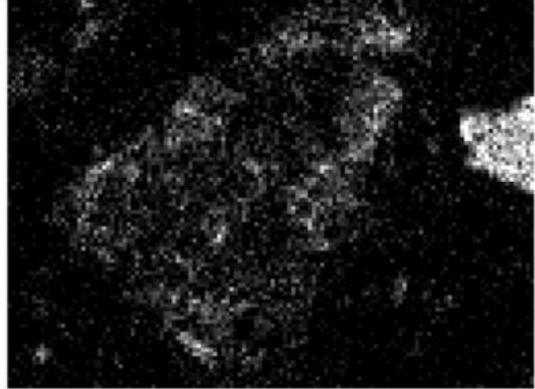


Εικόνα 4. Αποτελέσματα περίθλασης ακτινών X του κλάσματος -200 μm της GM

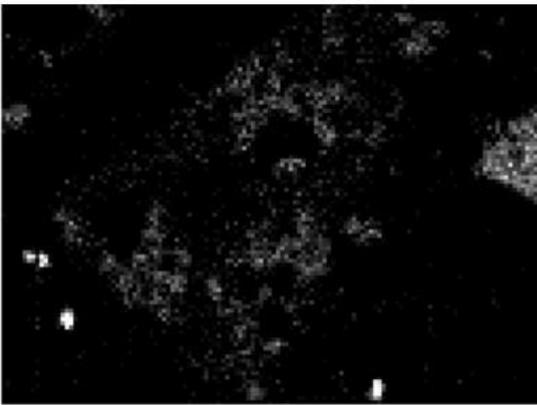
Τέλος, πραγματοποιήθηκε μικροσκοπική ανάλυση SEM-EDS σε αντιπροσωπευτικό δείγμα της GM με στόχο τον εντοπισμό κάθε περιοχής όπου βρίσκεται το Sc. Αυτό επιτρέπει την βαθύτερη κατανόηση της πρώτης ύλης και πιθανά επηρεάζει την διεργασία της όξινης εκχύλισης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής φαίνονται στις εικόνες 5 έως 9.



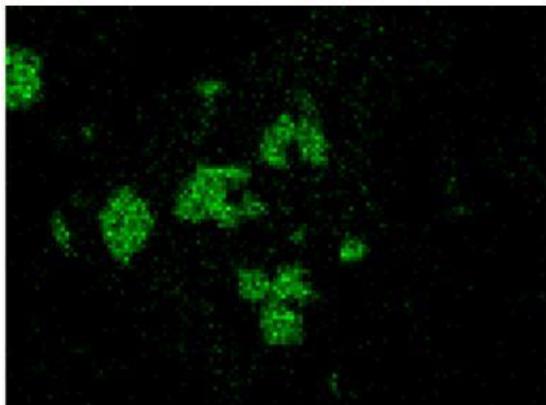
Εικόνα 5. Αντιπροσωπευτική εικόνα τμήματος την GM όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης



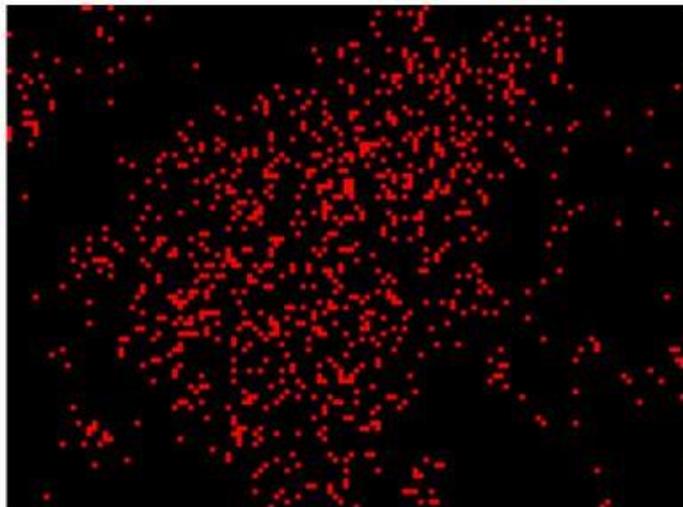
Εικόνα 6. Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του αργιλίου Al



Εικόνα 7.Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του πυριτίου Si



Εικόνα 8.Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του τιτανίου Ti



Εικόνα 9. Χαρτογράφηση EDS της περιοχής επικράτησης του σκάνδιου Sc

Όπως φαίνεται στις εικόνες 6 και 7 οι ασβεστοαργλικές και ασβεστοπυριτικές φάσεις που δεν έχουν αντιδράσει κατά την αλκαλική εκχύλιση συναντώνται σε διακεκριμένες περιοχές. Επίσης, στην δεξιά μεριά των εικόνων φαίνεται ένα

γειτονικό σωματίδιο που είναι πλούσιο σε Al και Si. Σύμφωνα με την ανάλυση XRD το σωματίδιο αυτό είναι γκελενίτης. Παρόμοιες παρατηρήσεις ισχύουν και για το Ti (Εικόνα 8) για το οποίο διακρίνονται τα σωματίδια του περοβσκίτη στο κέντρο της εικόνας αλλά και στην πάνω αριστερή μεριά της, όπου ένα γειτονικό σωματίδιο περοβσκίτη επίσης φαίνεται. Όπως έχει αναφερθεί, στην σκωρία που παράγεται από την αναγωγική τήξη των BR που περιέχουν REEs, αυτά εκτός του Sc συσχετίζονται με την δυσδιάλυτη φάση του περοβσκίτη. Αναφορικά με το Sc, αυτό ισχύει και στην περίπτωση της GM και συνεπώς της αρχικής σκωρίας της συγκεκριμένης μελέτης.

Στην εικόνα 9 φαίνεται ότι το Sc δεν συσχετίζεται με τον περοβσκίτη ή τον γκελενίτη. Επίσης, οι πυριτικές περιοχές μοιάζει να μην φιλοξενούν ιδιαίτερα το Sc. Βάσει αυτών απομένουν οι ασβεστοαργλικές φάσεις (και πιθανά το CaCO₃) ως η μήτρα που εμπεριέχει τα ιόντα του Sc. Εφόσον το Sc εμφανίζεται με τυχαίο τρόπο στις περιοχές που αναφέρθηκαν, το πιο πιθανό σενάριο που υποστηρίζεται είναι η στερεή υποκατάσταση του Ca ή/και του Al από τα ιόντα του Sc. Παρόλα αυτά, η υπόθεση αυτή θα πρέπει να επιβεβαιωθεί με πιο λεπτομερή μικροσκοπική ανάλυση.

Υπό το πρίσμα αυτών των συμπερασμάτων αναφορικά με την σύσταση της GM γίνεται κατανοητό ότι η εξαγωγή του Sc θα εξαρτάται σημαντικά από την εκχυλισσιμότητα του Ca και του Al, γεγονός που ήταν αναμενόμενο βάσει της βιβλιογραφίας. Συνεπώς, η πλήρης διάλυση της μήτρας των ασβεστοαργλικών και των ανθρακικών φάσεων του ασβεστίου της GM είναι προαπαιτούμενο για την εξαγωγή του Sc.

5.3. Περιγραφή της πειραματικής μεθοδολογίας

Σύμφωνα με την ανάλυση του υδρομεταλλουργικού συστήματος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της πρώτης ύλης είναι φανερό ότι η εκχύλιση της GM με ανόργανα οξέα για την εξαγωγή του Sc και των REEs είναι μία διεργασία πολύ σύνθετη. Ο πειραματικός σχεδιασμός πραγματοποιήθηκε με γνώμονα τις εξής παρατηρήσεις:

- Το Sc συσχετίζεται με διαφορετικές κρυσταλλικές φάσεις σε σύγκριση με τα υπόλοιπα REEs και επομένως αναμένεται να έχουν διαφορετική συμπεριφορά κατά την όξινη εκχύλιση
- Το Sc είναι το στοιχείο με το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον και επομένως και το μεγαλύτερο αναμενόμενο κέρδος

- Ο σχεδιασμός της διεργασίας θα εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την συμπεριφορά των κύριων στοιχείων της GM, δηλαδή από το Ca και το Al
- Το Ti και το Si είναι ακαθαρσίες σημαντικές για την μετέπειτα επεξεργασία του μεταλλοφόρου διαλύματος, αλλά σε αυτό το στάδιο αξιολόγησης της εκχύλισης δεν αποτελούν τις ακαθαρσίες κύριας εστίασης.

5.3.1. Εισαγωγή – Επιλογή πειραματικής μεθοδολογίας

Σκοπός της πειραματικής διαδικασίας είναι η εκτίμηση της ανάκτησης του Sc μέσω της όξινης εκχύλισης με H_2SO_4 , από γκρίζα ιλύ (GM) που προέρχεται από ασβεστοαργιλική σκωρία προερχόμενη από αναγωγική τήξη ελληνικών βωξιτικών καταλοίπων. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση κύριων υδρομεταλλουργικών παραγόντων στην ανάκτηση του Sc και, δευτερευόντως συμπεριφορά των υπόλοιπων μετάλλων που περιέχονται στην πρώτη ύλη.

Για την υλοποίηση των παραπάνω στόχων η πειραματική μεθοδολογία χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιούνται πρότυπα πειράματα εκχύλισης υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2SO_4 ώστε να προσδιοριστεί η συμπεριφορά του μεταλλουργικού αυτού συστήματος. Τα πειράματα αυτού του σταδίου είναι κινητικής φύσεως. Τα αποτελέσματα του σταδίου αυτού έδωσαν το κίνητρο για το επόμενο στάδιο πειραμάτων. Στο δεύτερο στάδιο της παρούσας εργασίας, εξετάζεται η επίδραση των σημαντικότερων υδρομεταλλουργικών παραγόντων με τη χρήση παραγοντικού στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων. Τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτό το στάδιο ολοκληρώνουν τη συγκεκριμένη εργασία.

Πιο αναλυτικά, στο πρώτο στάδιο της πειραματικής εργασίας εξετάζεται η συμπεριφορά της κύριας μεταβλητής απόκρισης (ανάκτηση Sc) υπό την επίδραση διαφορετικών επιπέδων συγκέντρωσης του οξέος H_2SO_4 , με τις υπόλοιπες παραμέτρους να παραμένουν σταθερές. Τα επίπεδα όλων των παραμέτρων επιλέγονται εξ αρχής με βάση κριτήρια που επεξηγούνται επαρκώς στο στάδιο του σχεδιασμού.

Εκτός της κύριας μεταβλητής απόκρισης εξετάζεται πάντα δευτερευόντως η απόκριση της ανάκτησης των μετάλλων Fe, Al, Ti, Si, Ca. Οι μεταβλητές αυτές αποτελούν σημαντικό παράγοντα σχεδιασμού για επόμενα στάδια κατεργασίας και θα

μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως παράγοντες ενόχλησης (nuisance factors) σε μία μελλοντική στατιστικά σχεδιασμένη μεθοδολογία πειραματισμού.

Το δεύτερο στάδιο της πειραματικής εργασίας αφορά στην εφαρμογή ενός στατιστικού (παραγοντικού) σχεδιασμού πειραμάτων. Η μεθοδολογία του στατιστικού πειραματισμού αποτελεί έναν κλάδο της εφαρμοσμένης στατιστικής που ασχολείται με τον σχεδιασμό, την εκτέλεση, την ανάλυση και την ερμηνεία ελεγχόμενων δοκιμών ώστε να ερμηνευτούν οι παράγοντες που ελέγχουν την τιμή ενός ή περισσότερων παραμέτρων (μεταβλητές απόκρισης). Ως κύρια μεταβλητή απόκρισης είναι η ανάκτηση του Sc, ενώ μελετώνται και η ανάκτηση άλλων μετάλλων Fe, Al, Ti, Si, Ca, Na ως παράγοντες ενόχλησης. Οι παράμετροι που εξετάζονται είναι η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και ο χρόνος της εκχύλισης και τα όρια των τιμών που λαμβάνουν επιλέγονται βάσει βιβλιογραφίας και άλλων κριτηρίων που επεξηγούνται στη συνέχεια.

5.3.2. Σχεδιασμός εργαστηριακών δοκιμών των πρότυπων δοκιμών εκχύλισης

Σε αυτό το τμήμα της εργασίας εξετάζονται οι αποφάσεις που λαμβάνονται για τον σχεδιασμό των δοκιμών του πρώτου σταδίου. Πιο συγκεκριμένα, περιγράφεται η επιλογή των παραγόντων σχεδιασμού και των πιθανών παραγόντων ενόχλησης, αιτιολογείται το εύρος των επιπέδων (τιμών) που εξετάζονται σε κάθε παράγοντα και παρουσιάζεται ο προγραμματισμός των εργαστηριακών δοκιμών για την πρώτη πειραματική μεθοδολογία που αναφέρθηκε.

Επιλογή παραγόντων σχεδιασμού

Οι παράγοντες σχεδιασμού μπορούν σε αδρές γραμμές να οριστούν σε παράγοντες που σχετίζονται άμεσα από τον εξοπλισμό (διαστάσεις και γεωμετρία αντιδραστήρα, υλικά κατασκευής, μηχανική της ανάδευσης κλπ.) και παράγοντες που αφορούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της διεργασίας (φυσικές και χημικές ιδιότητες διαλυμάτων ή/και στερεών, εντατικές ή/και εκτατικές ιδιότητες του προς μελέτη συστήματος κλπ.).

Οι παράγοντες σχεδιασμού του εξοπλισμού δεν μεταβάλλονται στην διάρκεια της πειραματικής εργασίας που περιγράφεται για την συγκεκριμένη πειραματική μεθοδολογία. Επομένως, μπορούν να θεωρηθούν σταθεροί και τα όποια σφάλματα συνδέονται με αυτούς θα πρέπει να θεωρηθεί ότι έχουν την ίδια επίδραση σε όλη τη

χρονική έκταση των πειραμάτων. Για αυτόν τον λόγο και δεν γίνεται προσπάθεια ξεχωριστής αποτίμησης των σφαλμάτων αυτών στην μεταβλητή απόκρισης αλλά θεωρείται ότι συνεισφέρουν στα σφάλματα μέτρησης.

Οι παράγοντες σχεδιασμού που υπεισέρχονται στη μελέτη ενός οποιουδήποτε υδρομεταλλουργικού συστήματος είναι οι εξής:

- Μέγεθος κόκκου του προς εκχύλιση στερεού και το πορώδες του
- Φύση και ισχύς του διαλύτη
- Χρόνος επαφής
- Θερμοκρασία
- Ανάδευση
- Πυκνότητα πολφού
- Πίεση

Συνεπώς, το ζήτημα του σχεδιασμού της πειραματικής διαδικασίας ανάγεται σε μία διαδικασία επιλογής ποιοι από τους παραπάνω παράγοντες θα μεταβληθούν στην πειραματική διαδικασία και ποιοι θα παραμείνουν σταθεροί.

Πίνακας 9. Διάκριση Παραγόντων σχεδιασμού πειραματικής διεργασίας

Παράγοντας	Τιμή	Αιτιολόγηση
Πίεση	1atm	Σχεδιασμός αντιδραστήρα και διεργασίας
Θερμοκρασία	85°C	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού
Τρόπος Λειτουργίας	Ασυνεχής	Σχεδιασμός αντιδραστήρα
Χρόνος Εκχύλισης	4h	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού
Χρόνος Λήψης Κινητικών Δειγμάτων	0,5h, 1h, 2h	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού
Ρυθμός Ανάδευσης	360rpm	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού
Φύση του Διαλύτη	H ₂ SO ₄	Σχεδιασμός διεργασίας
Ισχύς του Διαλύτη	Μεταβάλλεται	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού
Πυκνότητα Πολφού	10% S/L	Απόφαση πειραματικού σχεδιασμού

Στον πίνακα 9 αποτυπώνονται οι σταθεροί και μεταβλητοί παράγοντες σχεδιασμού. Η επιλογή των παραγόντων που παραμένουν σταθεροί αιτιολογούνται ως εξής:

- Πίεση και τρόπος λειτουργίας: Η εκχύλιση υπό πίεση δεν εξετάζεται σε αυτήν την πειραματική διαδικασία καθώς ο εξοπλισμός που παρέχεται είναι αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας που λειτουργεί σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.
- Χρόνος παραμονής και λήψη κινητικών δειγμάτων: Βάσει προηγούμενων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σε βωξιτικά κατάλοιπα, κατά την όξινη εκχύλισή τους για την ανάκτηση των REEs, η ανάκτηση των μετάλλων αυτών φτάνει σε ένα πλατό μετά από λίγες ώρες με αποτέλεσμα η διάρκεια των 4h που έχει επιλεγεί για την συγκεκριμένη μελέτη να κρίνεται ικανοποιητική για μια αρχική μελέτη του συστήματος. Με στόχο την εξαγωγή συγκρίσιμων αποτελεσμάτων κατά την εξέταση της συγκέντρωσης του οξέος στην κινητική της ανάκτησης του Sc, η λήψη των κινητικών δειγμάτων πρέπει να πραγματοποιείται σε όλα τα πειράματα σε ίδιους χρόνους. Εφόσον βάσει βιβλιογραφίας η κινητική της εκχύλισης κατά την έναρξή της είναι υψηλή και σταδιακά μειώνεται έως ένα σημείο ισορροπίας, το 1^ο δείγμα λαμβάνεται σε χρόνο 0,5h και τα υπόλοιπα σε διπλάσιους χρόνους από το αμέσως προηγούμενό τους (1h, 2h και 4h).
- Φύση του διαλύτη: Το θειικό οξύ H₂SO₄ αποτελεί οικονομικό εκχυλιστικό μέσο. Επομένως, η χρήση του είναι προτιμητέα σε βιομηχανικό επίπεδο. Έτσι, επιλέχθηκε ως μέσο εκχύλισης στο σύστημα που εξετάζει η παρούσα διπλωματική εργασία,
- Πυκνότητα πολφού: Η πυκνότητα του πολφού διατηρείται στο 10% για όλα τα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Εύρος και επίπεδα εξεταζόμενης μεταβλητής

Όπως αναφέρθηκε, στόχος της συγκεκριμένης πειραματικής διεργασίας είναι η αναγνώριση της επίδρασης της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου στην διάλυση και ανάκτηση του Sc. Για τον λόγο αυτό, η συγκεκριμένη παράμετρος (ισχύς του διαλύτη) μεταβάλλεται. Το εύρος στο οποίο εξετάζεται η ισχύς του διαλύτη είναι από 1M έως 2,5M H₂SO₄. Η μελέτη εστιάζει σε τρία επίπεδα με τιμές 1M, 1,5M και

2,5M. Η επιλογή των τιμών συγκέντρωσης των τριών επιπέδων έγινε βάσει της περίσσειας H_2SO_4 . Σύμφωνα με την χημική και ορυκτολογική ανάλυση της πρώτης ύλης υπολογίζεται η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα H_2SO_4 έτσι ώστε αυτό να αντιδράσει με όλα τα συστατικά της GM, για τα οποία η βιβλιογραφία δείχνει ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μπορούν να αντιδράσουν με το συγκεκριμένο οξύ και να παράγουν συγκεκριμένα προϊόντα. Από τον υπολογισμό αυτόν προκύπτει η συγκέντρωση 1.5M H_2SO_4 (συγκέντρωση στοιχειομετρίας).

Σε αυτό το αρχικό στάδιο, η μελέτη της εκχύλισης σε ακραίες τιμές συγκέντρωσης οξέος δεν εξετάζεται, παρότι μια τέτοια μελέτη θα παρουσίαζε ερευνητικό ενδιαφέρον. Επομένως, τα άλλα δύο επίπεδα της μεταβλητής επιλέγονται για συγκέντρωση 80% της στοιχειομετρικής που αντιστοιχεί σε 1M H_2SO_4 και για περίσσεια 20% της στοιχειομετρικής, η οποία υπολογίζεται για συγκέντρωση 2.5M H_2SO_4 .

5.3.3. Σχεδιασμός εργαστηριακών δοκιμών του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού

Ο σχεδιασμός του Παραγοντικού Πειραματικού Σχεδιασμού εκτελείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, πριν την εκτέλεση των παραγοντικών πειραμάτων εξετάζεται η υδροδυναμική του συστήματος ώστε να προσδιοριστεί αν η ικανότητα επιτυχούς διήθησης του πολφού μετά το πείραμα εξαρτάται από την ταχύτητα ανάδευσης σε δεδομένες συνθήκες. Αφού προσδιορίστηκε μια κατάλληλη ταχύτητα ανάδευσης, αυτή ακολούθως χρησιμοποιήθηκε ως σταθερή παράμετρος στα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού.

Βελτιστοποίηση της υδροδυναμικής του συστήματος

Αξιολογώντας τα αποτελέσματα των πρότυπων πειραμάτων συγκέντρωσης οξέος παρατηρήθηκε δυσκολία κατά τον διαχωρισμό στερεών – υγρών, όπως αναλύεται περαιτέρω στο επόμενο κεφάλαιο. Έτσι, πριν την εκτέλεση του παραγοντικού πειραματικού σχεδιασμού πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σε τρία διαφορετικά επίπεδα ανάδευσης (260rpm, 360rpm και 460rpm) με στόχο την αξιολόγηση της ικανότητας διήθησης του παραγόμενου πολφού. Η χαμηλότερη τιμή ανάδευσης επιλέχθηκε μέσω παρατήρησης του πολφού έτσι ώστε να μην παραμένει

ακίνητο στερεό στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, ενώ η μέγιστη τιμή επιλέχθηκε σύμφωνα με τις δυνατότητες του αντιδραστήρα, εφόσον υψηλότερες τιμές προκαλούσαν ζητήματα ευστάθειας της πειραματικής διάταξης λόγω των υψηλών ταλαντώσεών της.

Παραγοντικός Πειραματικός Σχεδιασμός

Ο Παραγοντικός Πειραματικός Σχεδιασμός καθορίστηκε με την βοήθεια του λογισμικού JMP Proν.16 του οίκου SAS Inc. Στόχο έχει την αποκάλυψη της επίδρασης των επιλεγμένων υδρομεταλλουργικών παραγόντων στην μεταβλητή απόκριση, δηλαδή πρωτίστως στην ανάκτηση του Sc και δευτερευόντως στην συνδιάλυση και άλλων μετάλλων – ακαθαρσιών.

Πίνακας 10. Χαρακτηριστικά των μεταβλητών κάθε πειράματος του Παραγοντικού Σχεδιασμού

Αριθμός πειράματος	Συγκέντρωση οξέος H ₂ SO ₄ (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος εκχύλισης (h)
1	1	90	3,5
2	1	70	6
3	1,75	70	3,5
4	2,5	50	3,5
5	2,5	90	3,5
6	1,75	70	3,5
7	1	70	1
8	2,5	70	1
9	1,75	90	6
10	1,75	70	3,5
11	1,75	50	6
12	1	50	3,5
13	1,75	50	1
14	1,75	90	1
15	2,5	70	6

Οι εξεταζόμενες παράμετροι είναι η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης, με κάθε παράμετρο να έχει τρία επίπεδα τιμών. Πρόκειται συνεπώς για ένα 3x3 παραγοντικό σχεδιασμό που εκτελείται σε 15 πειράματα. Οι αμετάβλητες παράμετροι είναι οι εξής:

- Όγκος διαλύματος εκχύλισης = 400mL
- Πυκνότητα πολφού = 10% w/v
- Ρυθμός ανάδευσης = 460rpm

Βάσει του σχεδιασμού τα χαρακτηριστικά των πειραμάτων είναι αυτά που περιέχει ο Πίνακας 10. Όπως φαίνεται, οι τιμές κάθε μεταβλητής χωρίζονται σε τρία επίπεδα (χαμηλή, ουδέτερη και υψηλή) και κάθε μεταβλητή ορίστηκε στο λογισμικό ως συνεχείς αριθμητικές τιμές. Αναφορικά με την συγκέντρωση του οξέος οι τιμές αυτές είναι 1M, 1,75M και 2,5M H₂SO₄. Η θερμοκρασία μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 50°C, 70°C και 90°C. Τέλος, ο χρόνος εκχύλισης κυμαίνεται στις τιμές 1h, 3,5h και 6h.

Θερμοκρασίες κάτω των 50°C δεν μελετήθηκαν σε αυτό το υδρομεταλλουργικό σύστημα για διάφορους λόγους. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7 αλλά και στο γράφημα 19, για θερμοκρασίες κάτω των 40°C η γύψος είναι θερμοδυναμικά σταθερή φάση στο σύστημα CaSO₄-H₂O και στο σύστημα CaSO₄-H₂SO₄-H₂O αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό θα αποτελούσε τροχοπέδη στον εργαστηριακό εξοπλισμό για τον διαχωρισμό στερεών-υγρών. Πέραν αυτού, ως υγροσκοπική φάση, η γύψος θα απορροφούσε μεγάλες ποσότητες διαλύματος, δημιουργώντας έναν παχύρευστο πολφό και όπως προαναφέρθηκε, θα απορροφούσε επιπλέον ιόντα REEs από το μεταλλοφόρο διάλυμα, που θα δρούσαν ως υποκαταστάτες του Ca στην δομή της.

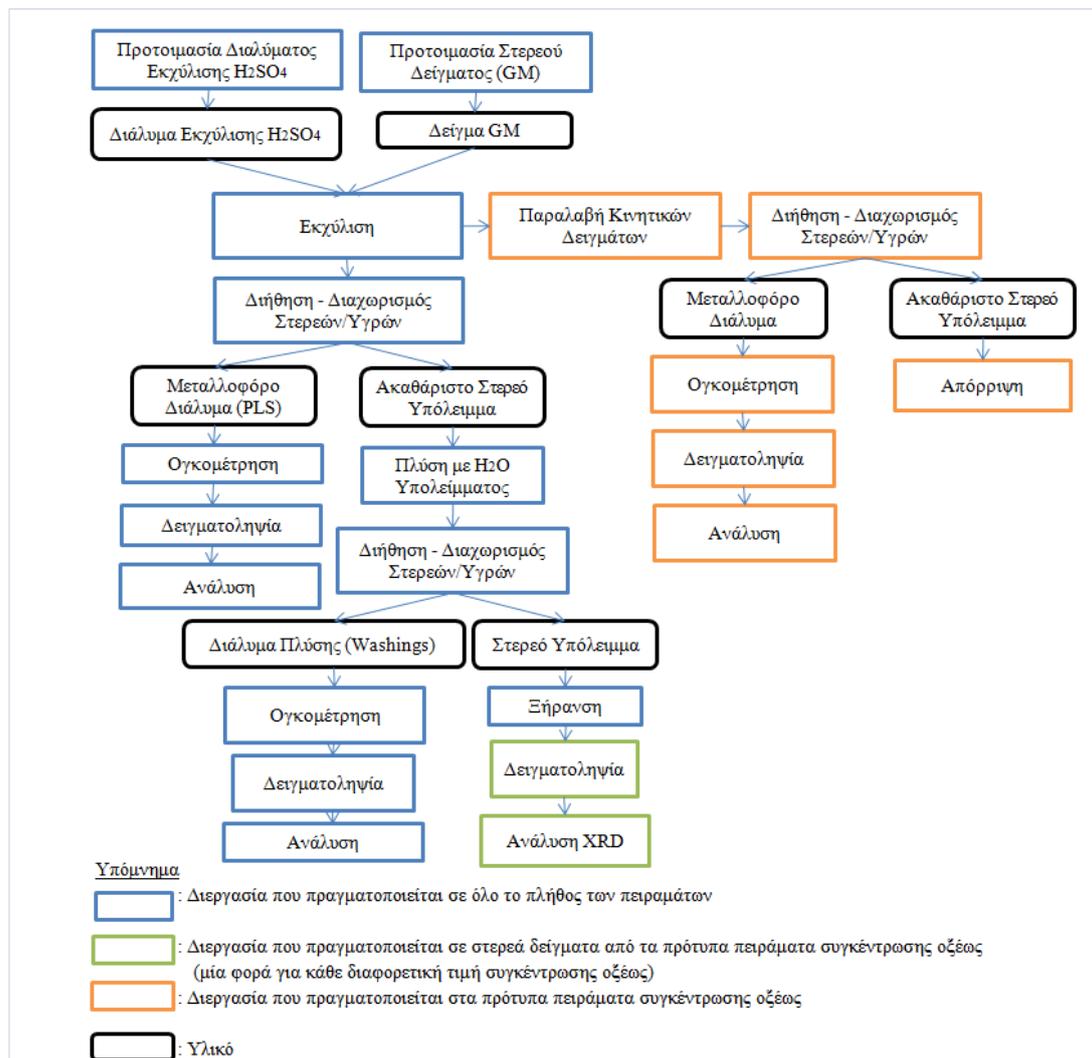
Το εύρος των τιμών της συγκέντρωσης του οξέος περιορίζεται σε μέτριες συγκεντρώσεις για τον προφανή λόγο ότι στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι η εκτίμηση της απόκρισης της ανάκτησης του Sc και των ακαθαρσιών υπό την επίδραση λογικών ευρών τιμών. Η χαμηλότερη τιμή αντιστοιχεί σε ποσότητα οξέος ελαφρώς χαμηλότερη της στοιχειομετρικής (για την πλήρη διάλυση όλων των μετάλλων της GM). Αντίστοιχα, η υψηλότερη τιμή συγκέντρωσης οξέος πρόκειται για περίσσεια οξέος αναφορικά με την στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα. Στην πραγματικότητα οι τιμές της συγκεκριμένης μεταβλητής βρίσκονται εντός του ίδιου εύρους με τις αντίστοιχες τιμές της στα πρότυπα πειράματα, όποτε και θα μπορούσε δυνητικά στο στάδιο της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων να αξιολογηθεί και η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης (που διαφοροποιείται ανάμεσα στα δύο στάδια της πειραματικής μεθοδολογίας) σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων.

Τέλος, η διάρκεια της εκχύλισης επιλέχθηκε βάσει της ανάλυσης της απόκρισης του συστήματος στο Κεφάλαιο 4. Η κύρια ενέργεια που αναμένεται στο

συγκεκριμένο σύστημα είναι ο σχηματισμός CaSO_4 . Ως διεργασία καταβύθισης πρόκειται να επηρεάσει την διάχυση των χημικών ειδών μέσα στο σύστημα. Έτσι είναι αναγκαία η μελέτη παρατεταμένης διάρκειας εκχύλισης ώστε να καθοριστεί η συνεισφορά αυτού του φαινομένου στα ποσοστά ανάκτησης των μεταλλικών αξιών.

5.4. Πειραματική διαδικασία και εκτίμηση αποτελεσμάτων

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε (Εικόνα 10).



Εικόνα 10. Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

Η μεταβλητή ενδιαφέροντος στη συγκεκριμένη μελέτη είναι η εκχύλιση του Sc από την GM. Για την εκτίμηση αυτής της μεταβλητής, εκτιμάται η περιεκτικότητα σε Sc των εκάστοτε μεταλλοφόρων διαλυμάτων. Από την εκτίμηση της περιεκτικότητας αυτής υπολογίζεται τόσο η εκτιμώμενη συγκέντρωση Sc στο

διάλυμα εκχύλισης, όσο και η μάζα του Sc που περιέχεται στον δεδομένο όγκο μεταλλοφόρου διαλύματος.

Από τη μάζα του Sc που βρίσκεται εν διαλύσει μπορεί να εκτιμηθεί η επί τοις εκατό ανάκτηση Sc από το δείγμα της GM, σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Sc yield (\%)} = \frac{m_{\text{Sc dissolved}}}{m_{\text{Sc solid}}} \times 100 \quad 5.1$$

Όπου:

- $m_{\text{Sc dissolved}}$ είναι η μάζα Sc που περιέχεται στο μεταλλοφόρο διάλυμα
- $m_{\text{Sc solid}}$ είναι η μάζα Sc που περιέχεται στο δείγμα της GM που υποβάλλεται σε εκχύλιση

Παρόμοιοι είναι οι υπολογισμοί που γίνονται για την εκτίμηση της συνδιάλυσης των υπόλοιπων μετάλλων που εξετάζονται ως εν δυνάμει παράγοντες όχλησης.

6. Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών

Με στόχο την εξέταση του συστήματος εκχύλισης της παραπάνω GM με θειικό οξύ H_2SO_4 πραγματοποιήθηκε η εξής πειραματική προσέγγιση. Ως πρώτο στάδιο, όπως ήδη αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5, ορίστηκαν κάποια πρότυπα πειράματα για την εξέταση της επίδρασης της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχυλισιμότητα του Sc, εφόσον πρόκειται για την σπάνια γαία με την μεγαλύτερη ποσοστιαία συγκέντρωση εντός της GM, με κινητική προσέγγιση. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε ένας παραγοντικός πειραματικός σχεδιασμός. Ο συγκεκριμένος αποτελείται από δύο σκέλη. Το πρώτο σκέλος αφορά πειράματα για την υδροδυναμική βελτιστοποίηση του συστήματος και το δεύτερο την εκτέλεση των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού.

Η επιλογή της πρώτης σειράς πειραμάτων έγινε εξαιτίας της σημαντικής επίδρασης της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση του Sc όπως έχει υπογραμμιστεί από την βιβλιογραφία. Η βέλτιστη συγκέντρωση οξέος είναι επιθυμητό να συνδυάζει τόσο την μέγιστη ανάκτηση του Sc αλλά και την χαμηλή συνδιάλυση ακαθαρσιών. Επομένως, κατά την πραγματοποίηση των παραπάνω πειραμάτων παρατηρήθηκε και η συμπεριφορά των ακαθαρσιών, οι οποίες μάλιστα αποτελούν τους κύριους καταναλωτές του οξέος. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων σημειώθηκαν περιπτώσεις μη διηθήσιμης πάστας μετά το πέρας της εκχύλισης, γεγονός που δυσχεραίνει την ανάκτηση σε Sc αλλά και την διαχείριση του υπολείμματος της εκχύλισης. Έτσι, πριν την πραγματοποίηση της δεύτερης σειράς πειραμάτων, του παραγοντικού σχεδιασμού, έγινε η υδροδυναμική βελτιστοποίηση του συστήματος ώστε να προκύπτει διηθήσιμος πολφός κατά την εκχύλιση. Τέλος, τα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού επιλέχθηκαν ώστε να είναι δυνατή η χαρτογράφηση του συστήματος σε μεγαλύτερο εύρος συνθηκών, κάτι που με την εφαρμογή κάποιας άλλης πειραματικής μεθόδου θα απαιτούσε πολλαπλάσιο όγκο πειραμάτων και άρα πόρων.

6.1. Πρότυπα πειράματα αναφορικά με την συγκέντρωση του οξέος με κινητική προσέγγιση

Τα συγκεκριμένα πειράματα έχουν ως στόχο την εξέταση της επίδρασης ενός παράγοντα στο επιθυμητό αποτέλεσμα, ενώ οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν σταθερές. Στο σύστημα εκχύλισης της GM με H_2SO_4 μελετάται ως μεταβλητός

παράγοντας η συγκέντρωση του οξέος, παίρνοντας τιμές 1M, 1,5M και 2,5M αναφορικά με την εκχυλισσιμότητα του Sc και των ακαθαρσιών. Οι υπόλοιπες παράμετροι, οι οποίες είναι αμετάβλητες είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία 85°C
- Ανάδευση 360rpm
- Πυκνότηταπολοφού 10% w/v (pulp density, p.d.)
- Χρόνος εκχύλισης 4h
- Κινητικά δείγματα σε χρόνους 0,5h, 1h και 2h

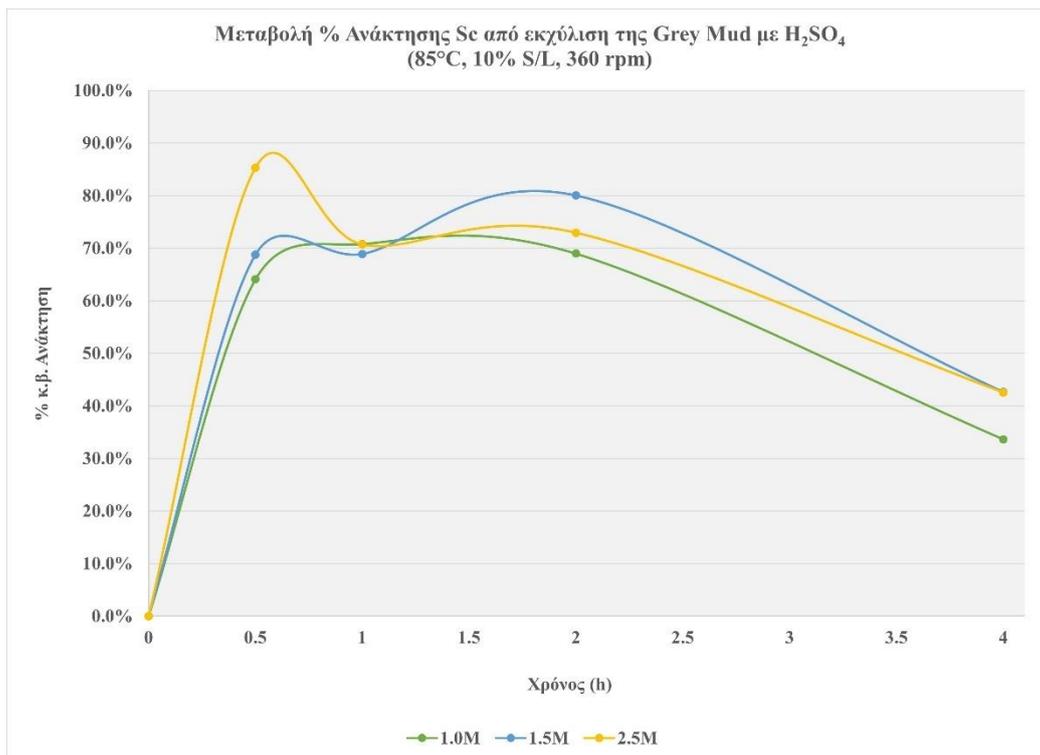
Τα στοιχεία που μετρούνται κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι το Sc, ως το κύριο στοιχείο ενδιαφέροντος αλλά και οι κύριες ακαθαρσίες Fe, Al, Ti, Si, Ca. Επιπλέον, εξετάζονται ποιοτικά τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης. Όλα τα πειράματα επαναλήφθηκαν δύο φορές για επιτευχθεί η ελάχιστη δυνατή επαναληψιμότητα. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 11. Πίνακας πειραμάτων πρότυπων δοκιμών συγκέντρωσης οξέος H₂SO₄

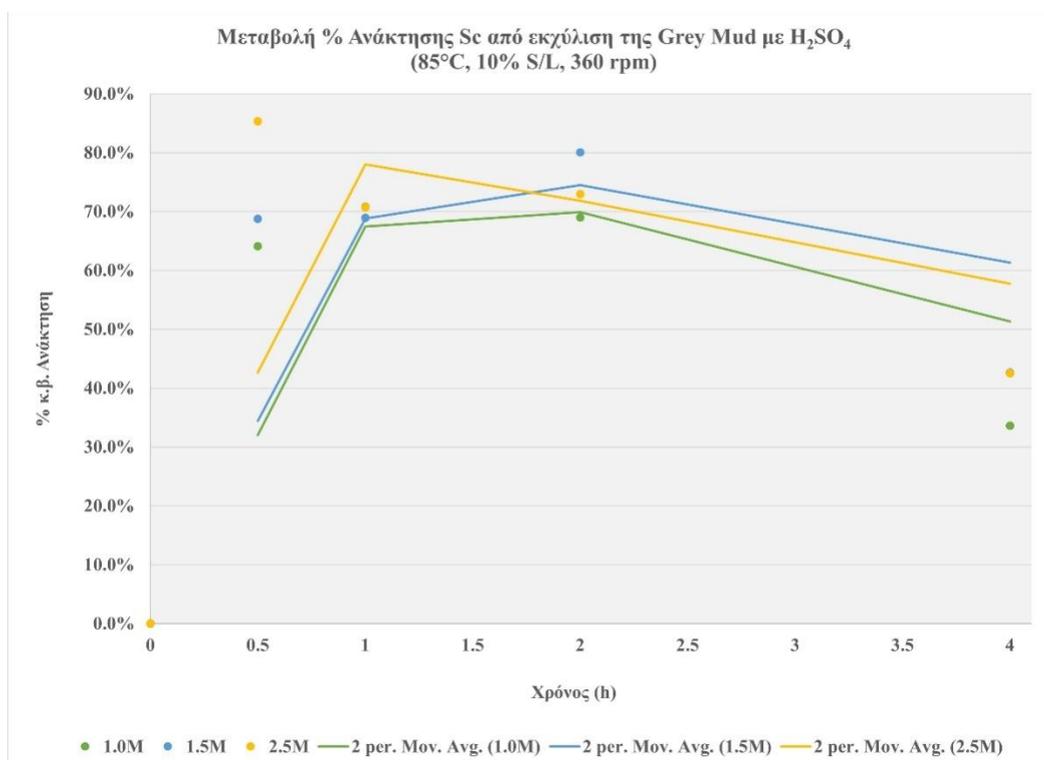
Πείραμα	Μεταβλητή	Τιμές Μεταβλητής	Σταθερές Παράμετροι
1	Συγκέντρωση H ₂ SO ₄	1M	85°C, 360rpm, 10%p.d., 4h (κινητικά δείγματα 0,5h, 1h, 2h)
2		1,5M	
3		2,5M	

6.1.1. Ανάκτηση μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα

Μετά την αξιολόγηση των αναλύσεων των δειγμάτων από τα παραπάνω πειράματα, η επί τοις εκατό (%) ανάκτηση του Sc για διαφορετικές συγκεντρώσεις H₂SO₄ συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης παρουσιάζεται στο Γράφημα 22. Καθώς το Sc βρίσκεται σε συγκεντρώσεις της τάξης του ppm (mg/L) είναι εύλογο να παρουσιάζονται υψηλές διακυμάνσεις ανάμεσα στις δειγματοληψίες.



Γράφημα 22. Διάγραμμα % ανάκτησης Sc ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος 1M, 1.5M και 2.5M H₂SO₄.



Γράφημα 23. Καμπύλες κινούμενου μέσου όρου για την ανάκτηση του Sc από τα δεδομένα του γραφήματος 22. Επιλέχθηκε συχνότητα λήψης δεδομένων ίση με 2 εξαιτίας του μικρού αριθμού δειγματοληψιών που διενεργήθηκαν.

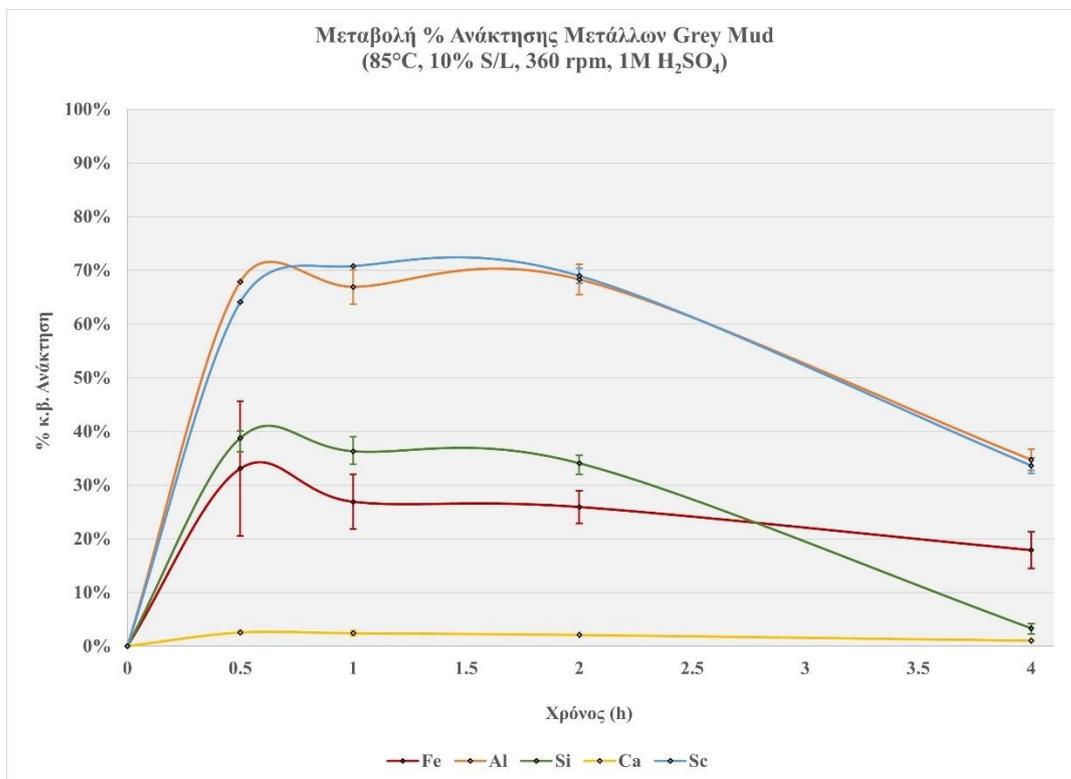
Για αυτό το λόγο στο γράφημα 23 παρουσιάζονται οι καμπύλες κινούμενου μέσου όρου της ανάκτησης, προκειμένου να εξομαλυνθούν οι διακυμάνσεις των καμπυλών και να αναδειχθεί η γενικότερη τάση της ανάκτησης του Sc.

Από το γράφημα 23 είναι ευδιάκριτη η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του οξέος από το 1.5M στα 2.5M για την πρώτη ώρα της εκχύλισης, με την ανάκτηση του Sc να αυξάνει από το ~70 στο ~80%. Η επίδραση αυτή φαίνεται να ατονεί με την αύξηση του χρόνου της εκχύλισης και είναι χαρακτηριστικό ότι μετά από 4h η ανάκτηση του Sc για 1.5M και 2.5M συγκέντρωση οξέος είναι παραπλήσιες. Συνολικά, η ανάκτηση του Sc στο μεταλλοφόρο διάλυμα φαίνεται να μειώνεται στο τελικό μεταλλοφόρο διάλυμα, ένα φαινόμενο που θα εξηγηθεί ακολούθως αφού μελετηθεί και συμπεριφορά άλλων μετάλλων στο σύστημα.

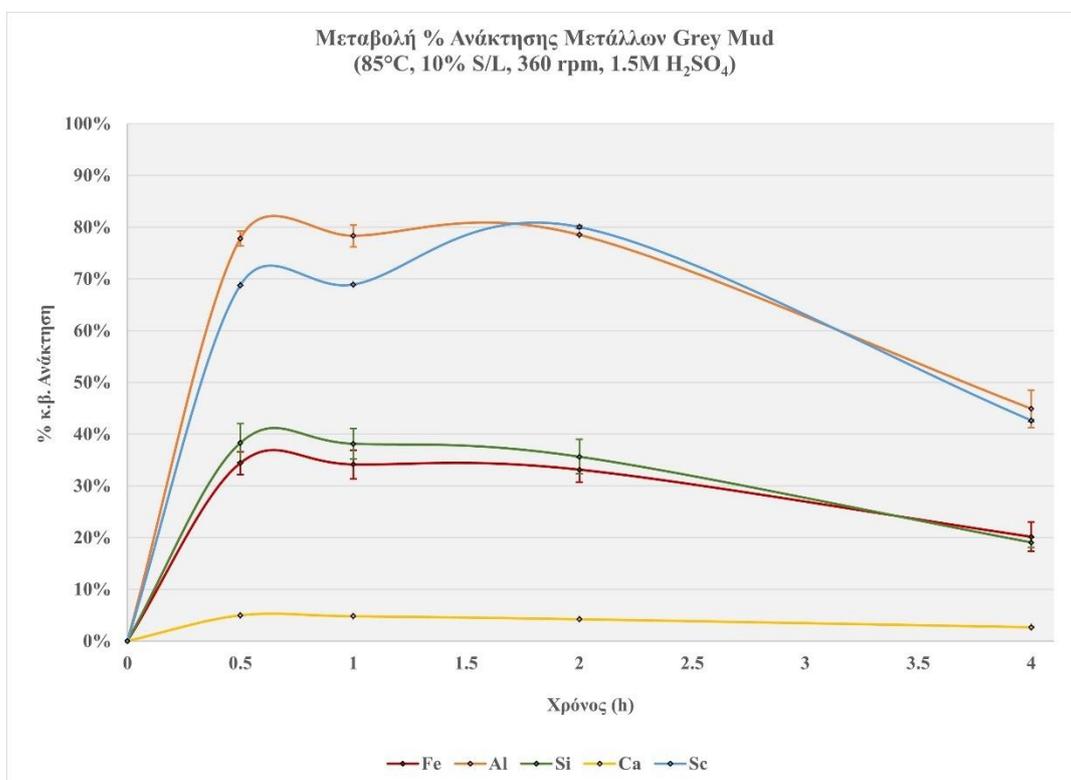
Στο Γράφημα 24 (α έως γ) παρουσιάζεται η επί τοις εκατό (%) ανάκτηση των μετάλλων Fe, Al, Si και Ca για διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2SO_4 συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης (συμπεριλαμβάνεται ξανά και η καμπύλη ανάκτησης του Sc για λόγους πληρότητας). Είναι ευδιάκριτο ότι η εκχύλιση της GM, ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του οξέος έχει ορισμένα ενιαία χαρακτηριστικά. Πιο συγκεκριμένα διακρίνονται τρεις ομάδες μετάλλων με κοινή συμπεριφορά. Η πρώτη εξ αυτών η ομάδα του Sc και του Al. Οι καμπύλες ανάκτησης αυτών των μετάλλων έχουν την ίδια τάση και τα αντίστοιχα μέταλλα παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης στο μεταλλοφόρο διάλυμα, καθόλη τη διάρκεια της εκχύλισης. Αυτό επιβεβαιώνει την αρχική υπόθεση για την εκχυλισιμότητα τους που στηρίχτηκε στην ανάλυση SEM-EDS που έδειχνε το Sc να βρίσκεται διάσπαρτο στο ασβεστοαργιλικό πλέγμα. Η λύση του πλέγματος από το διάλυμα του οξέος οδηγεί στην απελευθέρωση των ιόντων Al^{3+} και Sc^{3+} στο διάλυμα και σχετίζεται με τη συμπεριφορά του Ca που σχηματίζει μόνο του τη δεύτερη ομάδα μετάλλων

Η προαναφερθείσα λύση του πλέγματος οφείλεται, όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, στο σχηματισμό των διαφόρων ενώσεων του $CaSO_4$ που αναμένονται. Μια πρώτη ένδειξη ότι λαμβάνει χώρα αυτή η δράση είναι η χαμηλή διαλυτότητα του Ca στο διάλυμα σε όλες τις συγκεντρώσεις οξέος και σε όλη τη διάρκεια της εκχύλισης, όπως ακριβώς αναμενόταν. Η συγκέντρωσή του φαίνεται να αυξάνεται ελαφρά με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, όπως φαίνεται και στο Γράφημα 25. Θα πρέπει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι όλα τα μεταλλοφόρα διαλύματα θα πρέπει να θεωρούνται υπέρκορα σε Ca καθώς, όπως αναφέρθηκε, η διαλυτότητα των ενώσεων του $CaSO_4$ εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία και

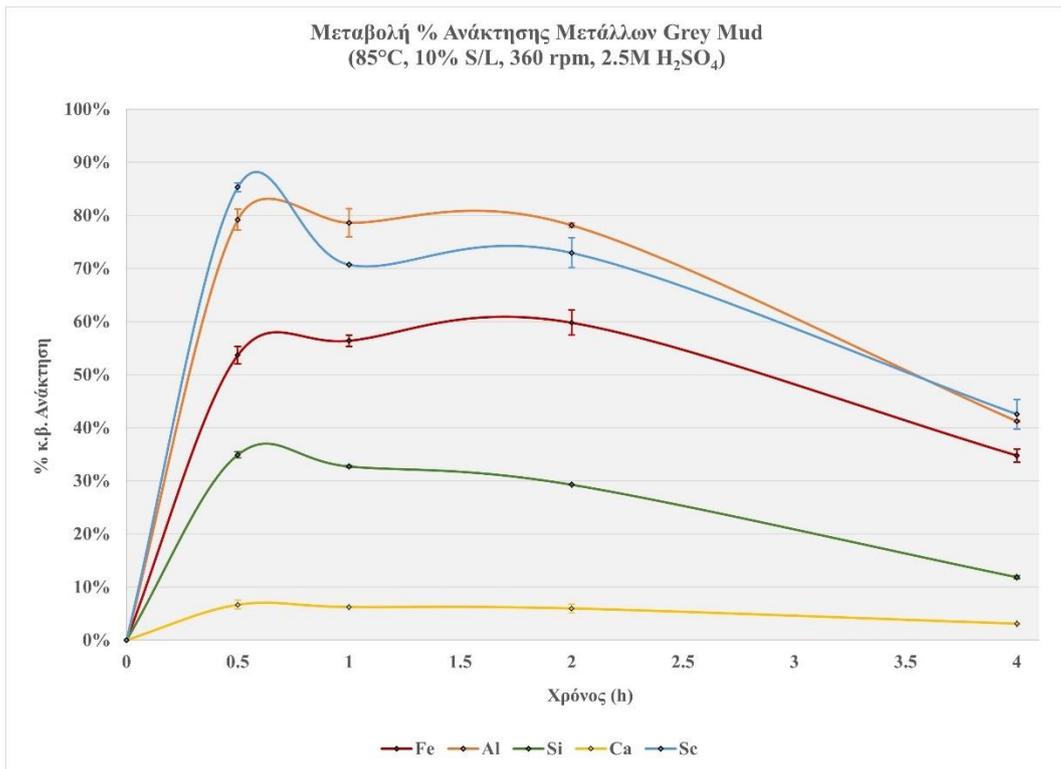
αναμένεται ότι σταδιακά, σε μεταγενέστερο χρόνο και καθώς η θερμοκρασία θα ελαττώνεται, θα καταβυθίζονται $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



(α)

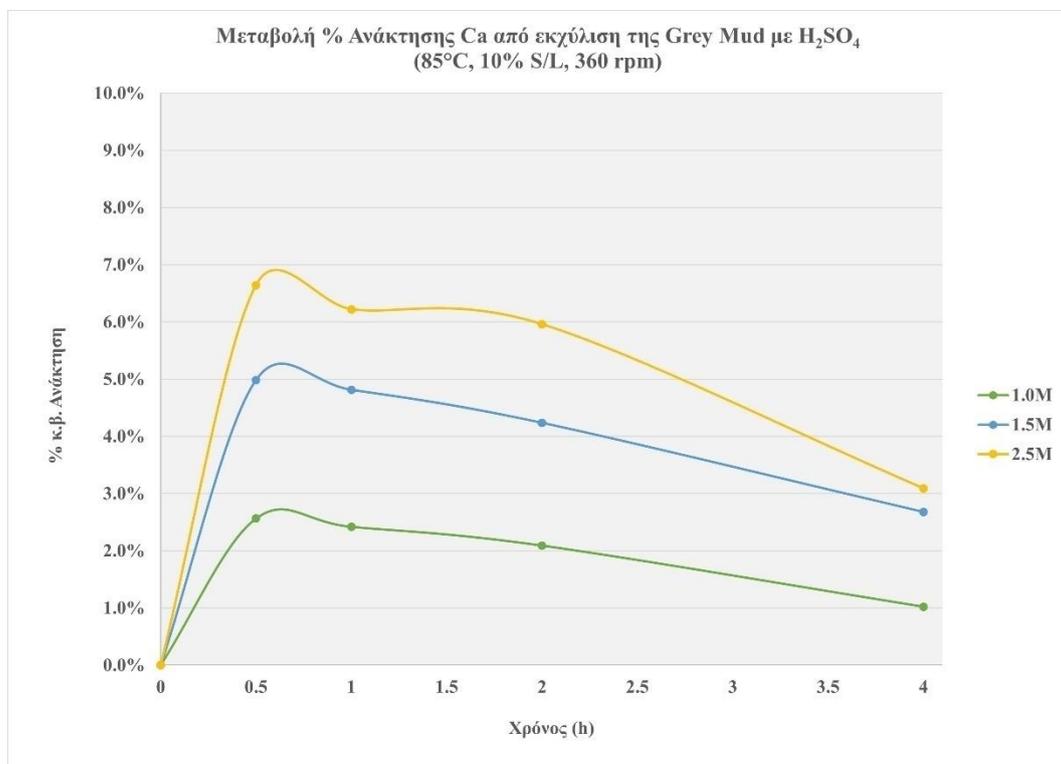


(β)



(γ)

Γράφημα 24. Διάγραμμα % ανάκτησης Fe, Al, Si, Ca και Sc ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος: (α) 1M, (β) 1.5M και (γ) 2.5M



Γράφημα 25. Διάγραμμα % ανάκτησης Ca ως προς τον χρόνο για συγκέντρωση οξέος 1M, 1.5M και 2.5M H₂SO₄.

Τέλος, μια παρόμοια συμπεριφορά και παραπλήσιες ανακτήσεις, αλλά για διαφορετικούς λόγους, έχουν τα μέταλλα Si και Fe. Αρχικά η ανάκτηση του Si παρουσιάζεται ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του οξέος. Η συμπεριφορά του Si σε υδατικά διαλύματα οξέων είναι γνωστό ότι οδηγεί συνήθως σε καταβύθιση του, είτε με τη μορφή κρυσταλλικής πυριτίας, είτε με τη μορφή γέλης (silica gel). Εκτιμάται ότι μια παρόμοια συμπεριφορά θα παρουσιάζει και στο συγκεκριμένο σύστημα αλλά η διερεύνηση αυτή ξεπερνά τα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Από την άλλη πλευρά η ανάκτηση του Fe αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης οξέος αλλά για το μελετώμενο εύρος συγκεντρώσεων παραμένει χαμηλή. Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι η παρουσία των δύο συγκεκριμένων μετάλλων στο διάλυμα, και ιδιαίτερα του Fe, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δημιουργεί προβλήματα στις μετέπειτα διεργασίες εξευγενισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος καθώς έχει ανταγωνιστική χημική συμπεριφορά με το Sc.

6.1.2. Αποτελέσματα και παρατηρήσεις στερεών υπολειμμάτων

Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, μια από τις κύριες δυσκολίες του Ca σε υδρομεταλλουργικά συστήματα με H_2SO_4 είναι η δυσχέρεια διαχωρισμού του μεταλλοφόρου διαλύματος από τα στερεά υπολείμματα που αποτελούνται κατά κόρον από γύψο. Κατά το στάδιο των πρότυπων δοκιμών εκχύλισης τέτοιου είδους προβλήματα έκαναν την εμφάνιση τους.

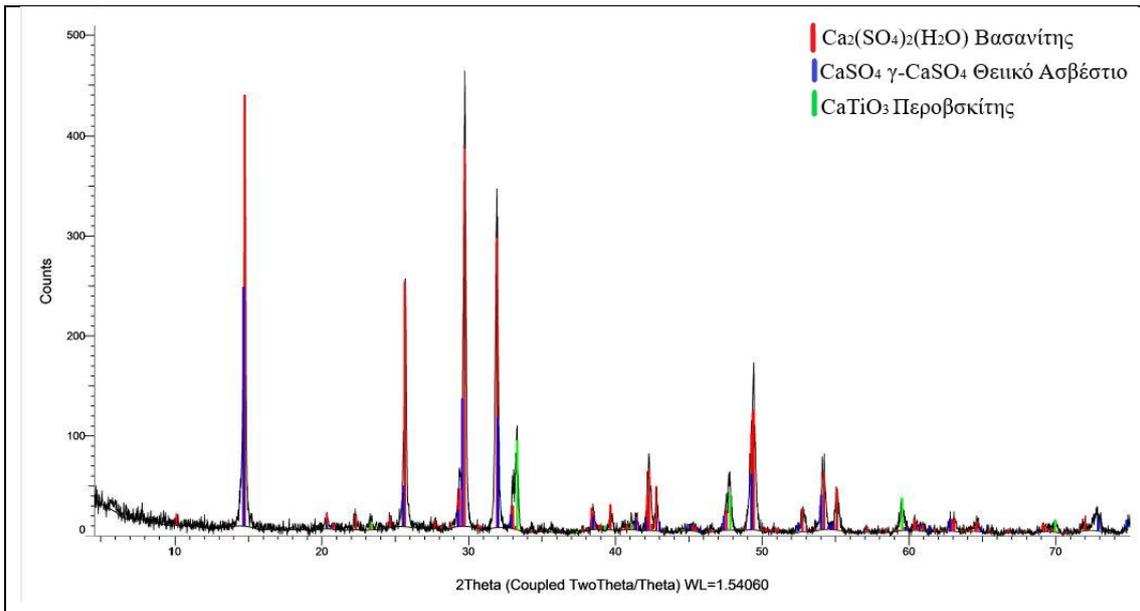
Πίνακας 12. Ποιοτικός χαρακτηρισμός στερεών υπολειμμάτων αναφορικά με την ευκολία διήθησής τους για καθένα πείραμα.

Πείραμα	Επανάληψη	Χαρακτηριστικά στερεού	Όγκος Μεταλλοφόρου Διαλύματος (mL)	Λήψη Διαλύματος Έκπλυσης
1M	1	Εύκολη διήθηση	210	Ναι
	2	Δυσκατέργαστο υλικό	83	Όχι
1.5M	1	Εύκολη διήθηση	244	Ναι
	2	Εύκολη διήθηση	144	Ναι
2.5M	1	Εύκολη διήθηση	168	Ναι
	2	Δυσκατέργαστο υλικό	150	Ναι

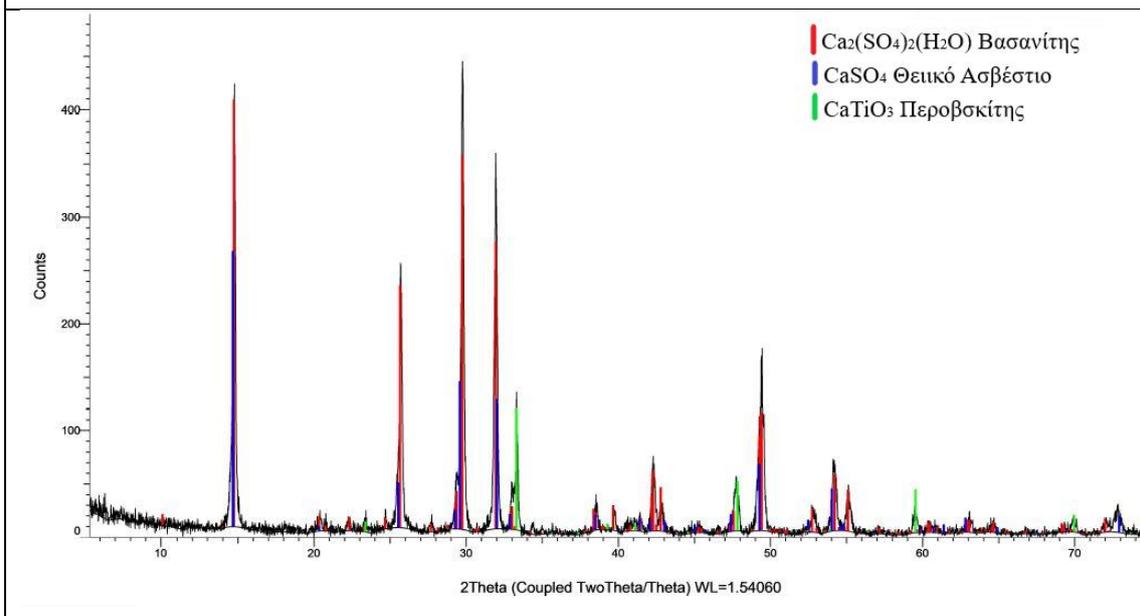
Στον Πίνακα 12 συνοψίζονται το πλήθος των πειραμάτων και ο χαρακτηρισμός τους ως διηθήσιμα ή όχι παραγόμενα στερεά. Επίσης αναφέρεται ο όγκος του μεταλλοφόρου διαλύματος που κατέστη εφικτό να ανακτηθεί μετά το πέρας της διήθησης, καθώς και σε ποιες περιπτώσεις ήταν δυνατή η πλύση του

πολού και η μετέπειτα ανάλυση των διαλυμάτων πλύσης για συγκέντρωση των μετάλλων ενδιαφέροντος.

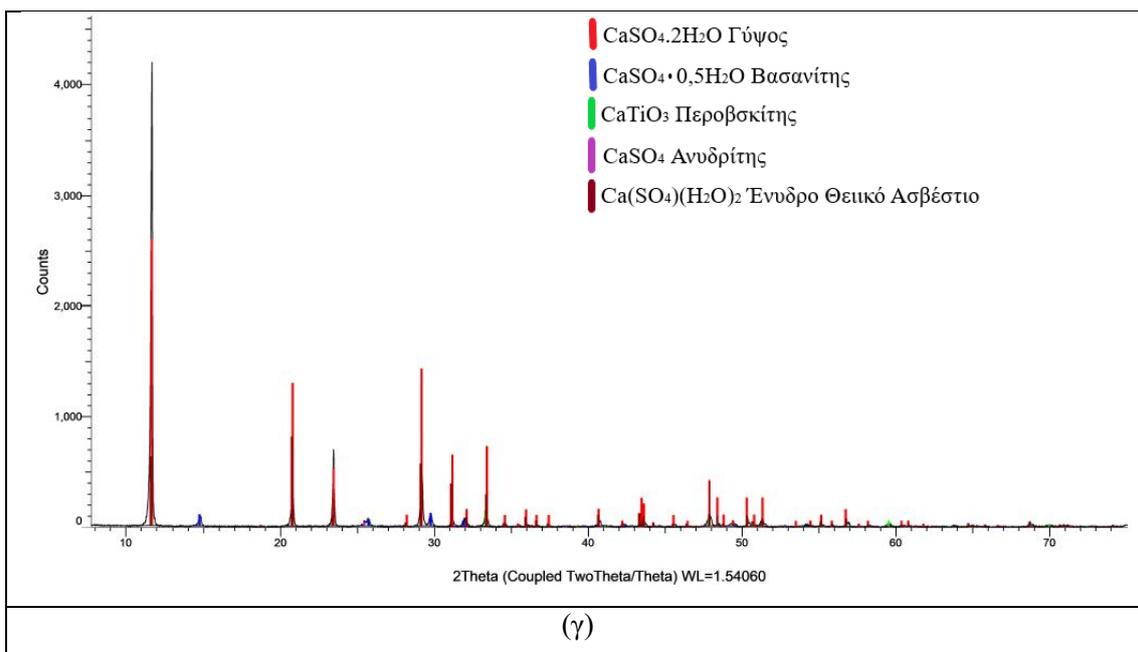
Εφόσον η συγκράτηση του διαλύματος στην παραγόμενη πάστα σχετίζεται με τις εκάστοτε ορυκτολογικές φάσεις που έχουν σχηματιστεί, πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των ξηρών υπολειμμάτων της εκχύλισης XRD. Για τον σκοπό αυτό εξετάστηκε ένα στερεό δείγμα από κάθε διαφορετική συνθήκη των πειραμάτων (1M, 1,5M και 2,5M). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης παρατίθενται στις Εικόνες 11 (α) έως (γ).



(α)



(β)



Εικόνα 11. Αποτελέσματα της ανάλυσης XRD από στερεά υπολείμματα των πρότυπων πειραμάτων συγκέντρωσης οξέος για συγκέντρωση H₂SO₄ 1M (α), 1.5M (β) και 2.5M (γ).

Τα διαγράμματα περίθλασης των φάσεων που παράγονται από τα πρότυπα πειράματα σε 1M και 1.5M H₂SO₄, δείχνουν ότι κυριαρχεί η φάση του βασανίτη. Καθώς τα υπολείμματα των εκχυλίσεων ξηραίνονται στους 105°C, και ο βασανίτης είναι προϊόν της θέρμανσης της γύψου σε θερμοκρασίες άνω των 40°C, δεν είναι εύκολο να διακριθεί αν υπήρξε ταυτόχρονη παραγωγή και γύψου και βασανίτη στις συνθήκες των πειραμάτων. Παρολ' αυτά, αυτό θα ήταν αναμενόμενο καθώς σύμφωνα με το διάγραμμα μετασχηματισμών φάσεων του συστήματος CaSO₄-H₂SO₄-H₂O (Γράφημα 19), τα πρότυπα πειράματα διενεργούνται στην περιοχή όπου η γύψος είναι μετασταθής. Κάποιος ανυδρίτης θα πρέπει να έχει σχηματιστεί σε αυτές τις συνθήκες που βοήθησε ενδεχομένως στην διήθηση των περισσότερων πολφών, αν και η σταθερότητα του αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος άνω των 4.7molal (Γράφημα 19).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι η κυρίαρχη φάση στο διάγραμμα περίθλασης της πρότυπης εκχύλισης με 2.5M H₂SO₄ είναι η γύψος. Η μόνη δυνατή εξήγηση για αυτό το φαινόμενο είναι ότι το δείγμα επιμολύνθηκε με υγρασία σε θερμοκρασία χαμηλότερη από τους 40°C και συνεπώς έλαβε χώρα η ενυδάτωση του βασανίτη και του ανυδρίτη που θα είχαν σχηματισθεί κατά την

ξήρανση. Υπό αυτό το πρίσμα, τα αποτελέσματα της Εικόνας 11γ δεν μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του οξέος η φάση του περοβσκίτη εμφανίζεται σε όλα τα υπολείμματα γεγονός που επιβεβαιώνει την χαμηλή δραστικότητα του σε διαλύματα οξέων, όπως είχε αναφερθεί και νωρίτερα στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας.

Συμπερασματικά, τα πρότυπα πειράματα ανέδειξαν ότι η GM είναι ένα εν δυνάμει αξιοποιήσιμο υλικό για την ανάκτηση Sc. Μαζί με το Sc σημαντικά ποσοστά ανάκτησης στο μεταλλοφόρο διάλυμα έχει και το Al. Από την άλλη πλευρά, το Si και ο Fe, πρέπει να θεωρούνται οι δύο πιο σημαντικές ακαθαρσίες σε αυτό το μεταλλουργικό σύστημα και η συμπεριφορά τους πρέπει να μελετηθεί. Τέλος, όπως και σε άλλα μεταλλουργικά συστήματα εκχύλισης με H_2SO_4 η παραγωγή γύψου συνιστά μια πρόκληση καθώς οδηγεί σε ανεπιτυχή διαχωρισμό στερεών/υγρών μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε αποτυχία αυτού του σταδίου. Ακόμη δε και αν επιτευχθεί κάποιος διαχωρισμός, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού πλύσης για να εξαχθούν από τη πάστα τα χρήσιμα διαλυτά συστατικά. Όλοι οι παραπάνω παράγοντες καθιστούν τη μέθοδο αντικοινωνική αν δεν αντιμετωπιστούν.

6.2. Αποτελέσματα πειραμάτων παραγοντικού σχεδιασμού

Κατά τον στατιστικό πειραματικό σχεδιασμό το πλήθος των πειραμάτων είναι ανάλογο των μεταβλητών παραμέτρων που επιλέγονται να εξεταστούν. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι κύριες παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση του Sc από παρόμοιες πρώτες ύλες με την GM είναι η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες ως μεταβλητές για τον στατιστικό σχεδιασμό των πειραμάτων.

Με βάση την 1^η σειρά των πρότυπων πειραμάτων και παρατηρώντας την δυσκολία στην διήθηση ορισμένων παραγόμενων στερεών αποφασίστηκε να πραγματοποιηθεί αρχικά μία σύντομη σειρά πειραμάτων για την εξέταση της υδροδυναμικής του συστήματος με στόχο την επιλογή της βέλτιστης ανάδευσης. Η αύξηση των στροφών ανά λεπτό επηρεάζει την διηθησιμότητα των στερεών υπολειμμάτων επομένως, με την επιλογή της ανάδευσης για την πιο κατεργάσιμη πάστα είναι δυνατή η εστίαση του παραγοντικού σχεδιασμού στις παραμέτρους που επηρεάζουν καθαρά την ανάκτηση του μετάλλου ενδιαφέροντος.

Επομένως, το συγκεκριμένο κομμάτι της μελέτης αποτελείται από δύο σκέλη, αρχικά την εξέταση της υδροδυναμικής του συστήματος και έπειτα την πραγματοποίηση των πειραμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού.

6.2.1. Εξέταση υδροδυναμικής του συστήματος για βέλτιστη κατεργασιμότητα πολφών

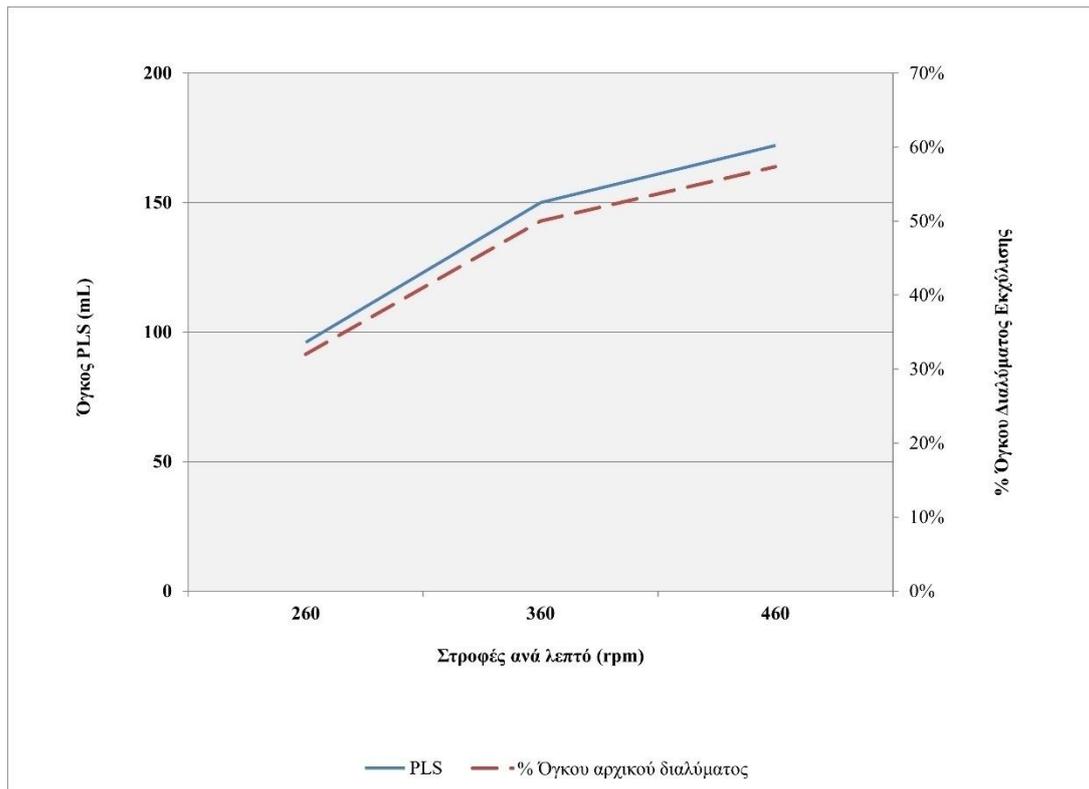
Για την εξέταση της υδροδυναμικής του συστήματος δεν μεταβάλλεται ο τρόπος της ανάδευσης του πολφού αλλά οι στροφές ανάδευσης ανά λεπτό (rounds per minute, rpm). Αυτό που εξετάζεται είναι η κατεργασιμότητα του παραγόμενου πολφού αναφορικά με την διήθησή του στην μέγιστη συγκέντρωση οξέος που έχει μελετηθεί προηγουμένως. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιούνται τρία πειράματα (δίχως επαναλήψεις) με μεταβλητή παράμετρο τις στροφές ανάδευσης στις τιμές 260rpm, 360rpm και 460rpm και σταθερές τις υπόλοιπες συνθήκες:

- Θερμοκρασία 85°C
- Πυκνότητα πολφού 10% w/v
- Όγκος 0.3L
- Χρόνος 2h
- Συγκέντρωση οξέος 2.5M H₂SO₄

Πίνακας 13. Κατεργασιμότητα πολφού αναφορικά με την εκχύλιση με διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης.

Στροφές ανά λεπτό (rpm)	Κατεργάσιμος πολφός
260	ΟΧΙ
360	ΝΑΙ
460	ΝΑΙ

Στο Πίνακα 13 καταγράφονται τα αποτελέσματα της ικανότητας διήθησης των πολφών μετά το πέρας της κάθε εκχύλισης. Στο Γράφημα 26 παρουσιάζεται ο όγκος του ανακτηθέντος μεταλλοφόρου διαλύματος σαν συνάρτηση του ρυθμού ανάδευσης του πολφού. Επιπλέον ο όγκος αυτός εκφράζεται σαν επί τοις εκατό ποσοστό του όγκου του διαλύματος εκχύλισης. Καθώς, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, ενώσεις της γύψου απορροφούν ποσότητες διαλύματος, η τελευταία παράμετρος αποτελεί και μια ένδειξη της συνεκτικότητας των ενώσεων αυτών που θεωρείται ότι δυσχεραίνουν περαιτέρω την διήθηση.



Γράφημα 26. Διάγραμμα ανακτηθέντος όγκου του μεταλλοφόρου διαλύματος μετά τη διήθηση σε ταχύτητες ανάδευσης και έκφραση του ως % του όγκου του αρχικού διαλύματος εκχύλισης

Η συμπεριφορά ενός μη κατεργάσιμου πολφού φαίνεται στην Εικόνα 12. Παρατηρείται ότι μετά την λήξη του πειράματος ο πολφός δεν είναι ομοιογενής αλλά υπάρχει μία επιφάνεια επαφής μεταξύ ρευστού με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και ρευστού με χαμηλότερη πυκνότητα. Κατά την υποβολή του πολφού σε διήθηση μικρή ποσότητα του διαλύματος διηθείται με αργό ρυθμό και μεγάλο μέρος του παραμένει αδιαχώριστο από τα στερεά, δημιουργώντας εκ νέου μια διαχωριστική επιφάνεια ρευστού με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά και ρευστού με χαμηλή περιεκτικότητα σε στερεά.

Από τα δεδομένα του Γραφήματος 26 είναι εμφανές ότι στις 460rpm ο διαχωρισμός στερεών και υγρών είναι σημαντικά βελτιωμένος εφόσον ανακτάται και μεγαλύτερος όγκος του κυοφορούντος διαλύματος. Ο πολφός που παράγεται στην συγκεκριμένη ανάδευση είναι ο κατεξοχήν κατεργάσιμος πολφός σε σύγκριση με τις δύο συνθήκες χαμηλότερου ρυθμού ανάδευσης και επομένως επιλέγεται ως η βέλτιστη τιμή για την εκτέλεση των πειραμάτων του στατιστικού σχεδιασμού.



(α)



(β)

Εικόνα 12. Φωτογραφίες μη διηθήσιμου πολφού. Υλικό στον αντιδραστήρα μετά την λήξη του πειράματος (α) και υλικό στην διάταξη της διήθησης (β).

6.2.2. Αποτελέσματα ανάκτησης μετάλλων στο μεταλλοφόρο διάλυμα και επεξεργασία αυτών

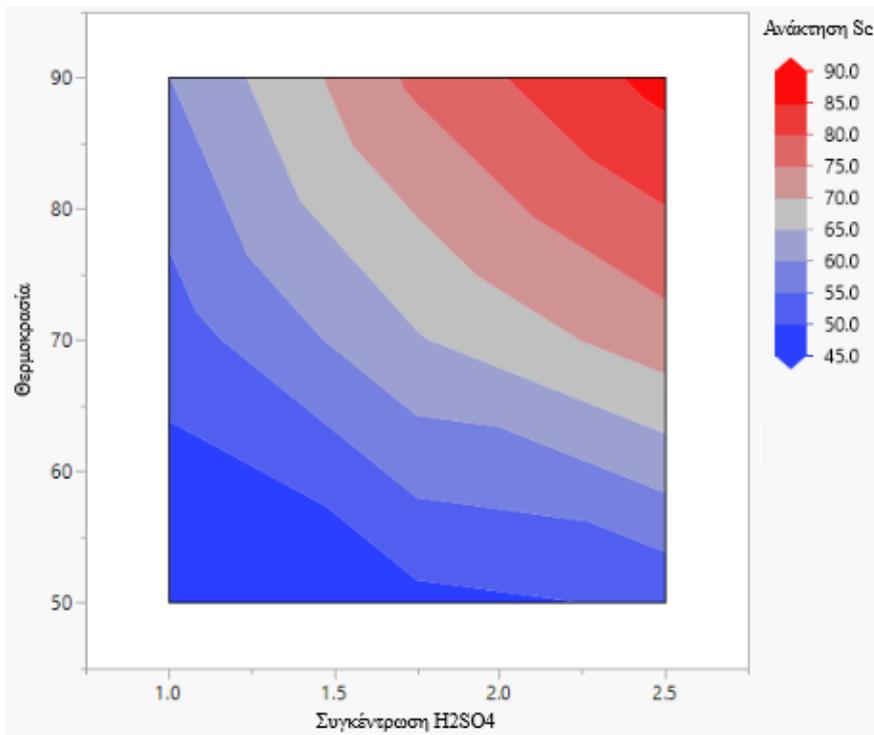
Ο παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων που παρουσιάστηκε στον Πίνακα 10 πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε στην Εικόνα 10. Τα αποτελέσματα ανακτήσεων για τα μέταλλα που εξετάστηκαν, αναγράφονται στον Πίνακα 14. Σημειώνεται ότι κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε μία μόνο φορά.

Όπως ήταν αναμενόμενο, βάσει όσων αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4, αλλά και σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πρότυπων δοκιμών εκχύλισης που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα η ανάκτηση του Ca στο μεταλλοφόρο διάλυμα είναι χαμηλή λόγω της καταβύθισής του σε φάσεις CaSO_4 , η οποία πραγματοποιείται για όλες τις συνθήκες που εξετάζονται. Επιπλέον, το Al χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές ανάκτησης για όλα τα πειράματα που εκτελέστηκαν, με μοναδική εξαίρεση τον συνδυασμό μικρής διάρκειας εκχύλισης και χαμηλής θερμοκρασίας (πειράματα 7 και 13). Η διάλυση του Si κυμαίνεται μεταξύ 30-55%. Η ανάκτηση του Sc είναι μέτρια έως υψηλή σε όλες τις συνθήκες, ακολουθώντας την τάση της εκχύλισης του Al, γεγονός που αιτιολογείται λόγω του συσχετισμού του Sc στο κρυσταλλικό πλέγμα των ασβεστοαργλικών φάσεων.

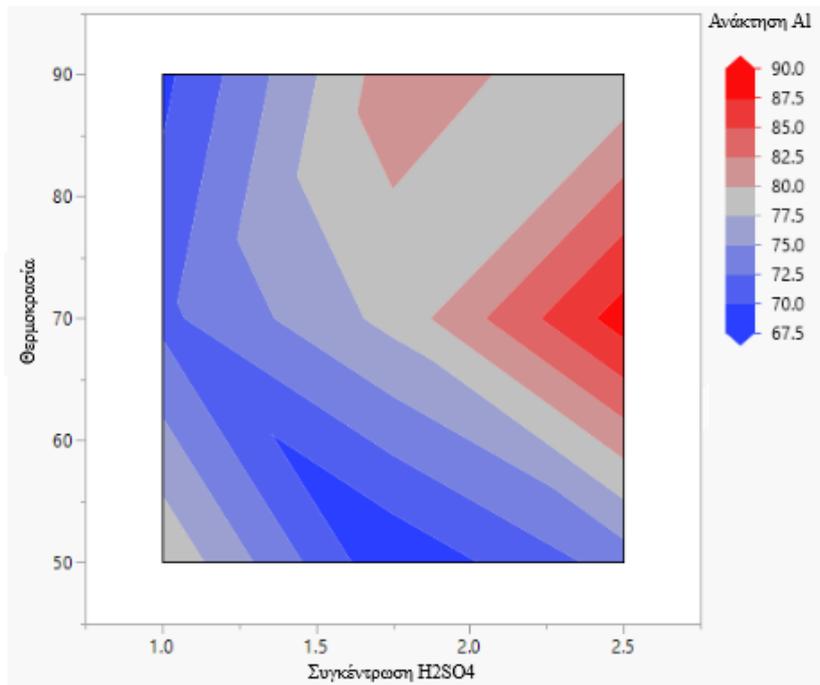
Πίνακας 14. Αποτελέσματα ανάκτησης επί τοις εκατό για το Sc και τις κύριες ακαθαρσίες για καθένα από τα πειράματα Παραγοντικού Σχεδιασμού

Παραγοντικός σχεδιασμός				% Ανάκτηση						
Δοκιμή	H ₂ SO ₄ (M)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)	Sc (%)	Fe(%)	Al (%)	Ti (%)	Si (%)	Ca (%)	Na (%)
1	1	90	3.5	59.87	42.29	69.28	0.34	7.35	1.95	85.60
2	1	70	6	58.41	37.42	82.54	3.90	44.66	1.90	78.40
3	1.75	70	3.5	63.46	43.65	72.93	13.25	41.13	4.29	83.44
4	2.5	50	3.5	50.71	37.40	73.52	10.17	39.37	3.30	75.54
5	2.5	90	3.5	86.84	76.97	78.04	30.65	24.56	7.28	89.46
6	1.75	70	3.5	66.01	42.69	71.75	14.41	39.19	4.12	85.93
7	1	70	1	46.34	24.61	61.19	5.58	46.76	2.36	82.73
8	2.5	70	1	67.57	61.46	88.00	14.13	39.15	4.12	78.29
9	1.75	90	6	83.96	45.96	82.18	27.44	30.69	6.17	89.22
10	1.75	70	3.5	64.22	62.00	90.22	13.87	41.60	3.86	84.50
11	1.75	50	6	53.52	28.14	70.80	9.90	43.54	3.02	75.16
12	1	50	3.5	44.62	48.86	79.66	4.39	55.27	1.88	79.84
13	1.75	50	1	43.68	22.44	65.04	6.79	45.63	3.23	73.37
14	1.75	90	1	68.35	45.56	80.82	14.30	39.20	6.43	83.08
15	2.5	70	6	78.12	74.24	89.48	18.81	34.55	4.39	79.85

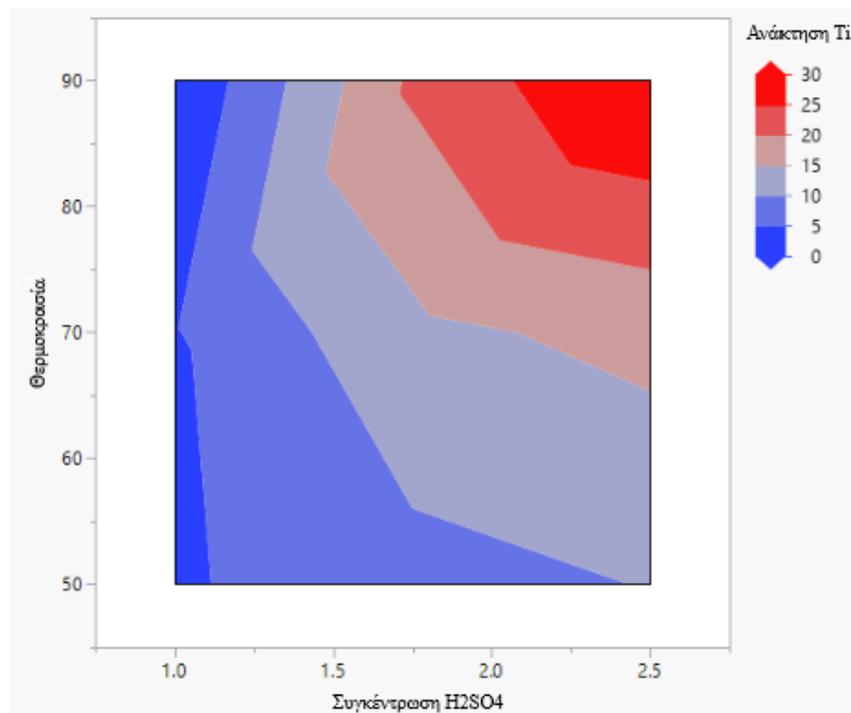
Τα Γραφήματα 28 έως 30 απεικονίζουν επιφάνειες ανάκτησης για τον δειγματικό χώρο του παρόντος συστήματος που ορίζεται μεταξύ των μέγιστων και ελάχιστων τιμών των μελετώμενων παραμέτρων. Ο υπολογισμός και απεικόνιση των επιφανειών πραγματοποιείται αυτόματα από το λογισμικό JMP.



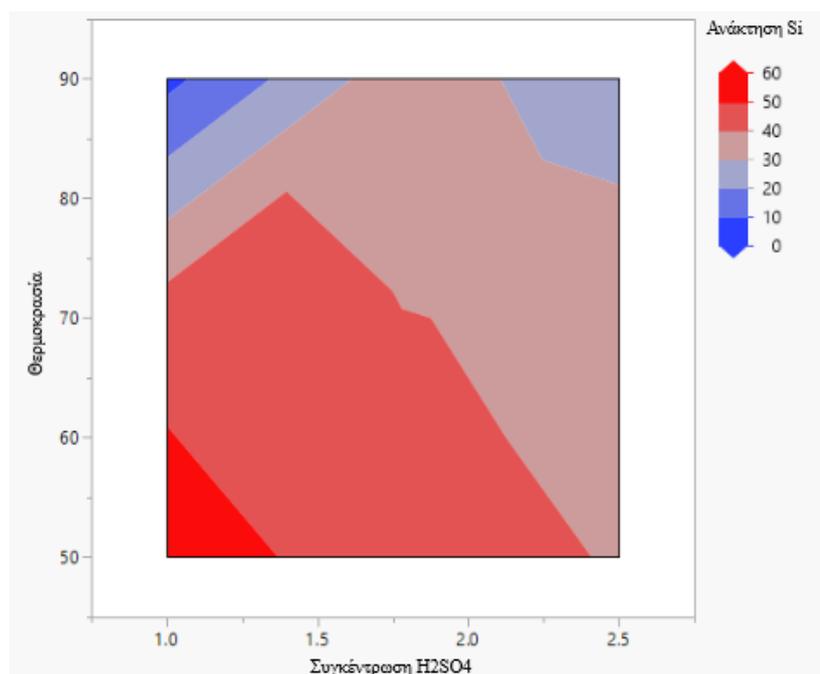
Γράφημα 27. Διάγραμμα της ανάκτησης του Se συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας



Γράφημα 28. Διάγραμμα της ανάκτησης του Al συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας



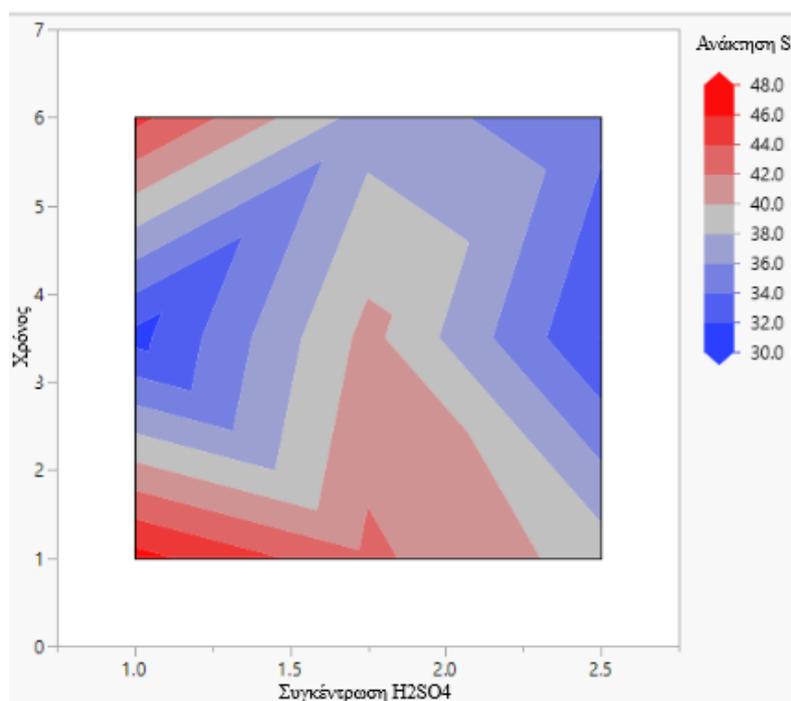
Γράφημα 29. Διάγραμμα της ανάκτησης του Ti συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας



Γράφημα 30. Διάγραμμα της ανάκτησης του Si συναρτήσει της συγκέντρωσης οξέος και της θερμοκρασίας

Η ανάλυση των παραπάνω γραφημάτων αναδεικνύει ότι οι ανακτήσεις του Sc και του Ti ευνοούνται από την υψηλή συγκέντρωση οξέος και την υψηλή θερμοκρασία. Βέβαια, η εκχύλιση του Ti, όπως ήταν αναμενόμενο, παραμένει σε χαμηλά επίπεδα εξαιτίας της χαμηλής εκχυλισιμότητας της φάσης του περοβσκίτη,

στην οποία και περιέχεται. Αντιθέτως, το Si χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ανάκτηση για χαμηλές τιμές συγκέντρωσης H_2SO_4 με μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Επιπλέον, παρατηρώντας το Γράφημα 32, η καταβύθιση του Si έχει περίπλοκη συσχέτιση με την διάρκεια της εκχύλισης, έχοντας περιοχές χαμηλής ανάκτησης σε διάφορες συνθήκες.



Γράφημα 31. Διάγραμμα της ανάκτησης του Si συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξέος και του χρόνου της εκχύλισης

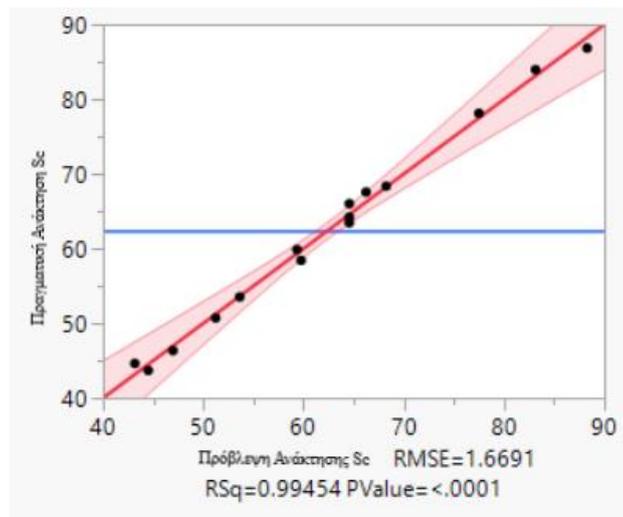
Προσαρμόζοντας τα παραγόμενα δεδομένα σε ένα γραμμικό μοντέλο παλινδρόμησης μέσω της μεθοδολογίας των ελαχίστων τετραγώνων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για την εκχύλιση της GM με H_2SO_4 , η παράμετρος με την εντονότερη επίδραση (δηλαδή με την υψηλότερη τιμή LogWorth, η οποία αποτελεί μέτρο της συσχέτισης μεταξύ των δεδομένων) για την ανάκτηση του Sc είναι η θερμοκρασία. Με μικρή διαφορά ακολουθεί η συγκέντρωση του οξέος ως παράμετρος με την δεύτερη μεγαλύτερη επίδραση. Ο Πίνακας 15 αποτυπώνει την επίδραση κάθε παράγοντα ή συνδυασμού παραγόντων στην ανάκτηση του Sc.

Τέλος, σημειώνεται ότι το μοντέλο γραμμικής παλινδρόμησης που παράχθηκε για την δυνατότητα εξαγωγής του Sc έρχεται σε συνάφεια με τις μετρήσεις ($R_{sq}=0.998$, Γράφημα 33). Το μοντέλο αυτό θα μπορεί να επεκταθεί για περαιτέρω

βελτιστοποίηση της διαδικασίας της εκχύλισης έχοντας ως μοναδική παράμετρο την εκχυλισιμότητα του Sc.

Πίνακας 15. Εκτίμηση της επίδρασης κάθε παράγοντα στην εξαγωγή του Sc μέσω της εκχύλισης της GM μεθειικό οξύ H_2SO_4

Παράγοντας	LogWorth	PValue
Θερμοκρασία (50-90°C)	5,497	0,00000
Συγκέντρωση H_2SO_4 (1-2,5M)	4,716	0,00002
Χρόνος (1-6h)	3,805	0,00016
Συγκέντρωση $H_2SO_4 \times$ Θερμοκρασία	2,815	0,00153
Θερμοκρασία \times Θερμοκρασία	1,246	0,05674
Συγκέντρωση $H_2SO_4 \times$ Συγκέντρωση H_2SO_4	1,101	0,07916
Θερμοκρασία \times Χρόνος	0,840	0,14448
Συγκέντρωση $H_2SO_4 \times$ Χρόνος	0,175	0,66797
Χρόνος \times Χρόνος	0,017	0,96251



Γράφημα 32. Διάγραμμα της πρόβλεψης με γραμμική παλινδρόμηση της ανάκτησης του Sc μέσω της εκχύλισης GM με H_2SO_4

6.3. Σύνοψη αποτελεσμάτων και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η εκχύλιση με H_2SO_4 της Γκρίζας Ιλύος (Grey Mud) που προέρχεται από το στάδιο εκχύλισης ασβεστοαργιλικών σκωριών της μεθόδου Pedersen, μελετήθηκε τόσο σε πρότυπα πειράματα εκχύλισης, για αρχικό προσδιορισμό της εκχυλισιμότητας του Sc, αλλά και με παραγοντικό σχεδιασμό πειραμάτων προκειμένου να αναδειχθούν πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διάφορων υδρομεταλλουργικών παραμέτρων στην ανάκτηση του Sc. Παράλληλα μελετήθηκε

και η συμπεριφορά της ανάκτησης των υπόλοιπων μετάλλων που περιέχονται στο υλικό αυτό. Οι σημαντικότερες παρατηρήσεις είναι οι ακόλουθες:

1. Η εκχύλιση καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την καταβύθιση φάσεων CaSO_4 . Η καταβύθιση της γύψου συγκεκριμένα δυσκολεύει την διήθηση του πολφού και ταυτόχρονα δεσμεύει μεταλλοφόρο διάλυμα στη δομή της.
2. Η ανάκτηση του Sc στο μεταλλοφόρο διάλυμα είναι σημαντική (Γραφήματα 22 και 23) και έχει προοπτικές αξιοποίησης αρκεί να επιλυθούν τα ζητήματα κατεργασίας του πολφού που αναφέρθηκαν πιο πάνω.
3. Οι υψηλοί ρυθμοί ανάδευσης σε εργαστηριακή κλίμακα βοηθούν ώστε ο πολφός να διηθείται πιο εύκολα αλλά δεν αποτρέπουν την προσρόφηση μεταλλοφόρου διαλύματος όπως αποδεικνύεται από το Γράφημα 26.
4. Η φάση του περοβσκίτη με την οποία συνδέεται και η μεγαλύτερη ποσότητα του Ti παρατηρείται σε όλα τα υπολείμματα των εκχυλίσεων και ευθύνεται για τις χαμηλές ανακτήσεις Ti που παρατηρούνται.
5. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του παραγοντικού σχεδιασμού ανέδειξε τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του οξέος ως τις μεταβλητές με τη μεγαλύτερη επίδραση στην ανάκτηση του Sc (Πίνακας 15 και Γράφημα 28). Υπενθυμίζεται ότι υψηλές συγκεντρώσεις οξέος και υψηλές θερμοκρασίες καθιστούν τη γύψο μετασταθή φάση και αυτό το γεγονός ίσως συνεισφέρει στη βελτίωση της διήθησης και στην προσρόφηση μικρότερης ποσότητας μεταλλοφόρου διαλύματος από το υπόλειμμα.

Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα οι επόμενες ερευνητικές προσπάθειες πρέπει να εστιαστούν στην μελέτη της καταβύθισης κατάλληλων φάσεων CaSO_4 οι οποίες θα επιτρέπουν την διήθηση του πολφού και θα περιορίζουν τις απώλειες του μεταλλοφόρου διαλύματος. Σύμφωνα με το γράφημα 19 οι υψηλές συγκεντρώσεις H_2SO_4 ακόμη και σε μέτριες θερμοκρασίες αυξάνουν τη σταθερότητα του ανυδρίτη που είναι η πλέον επιθυμητή φάση καθώς πληροί τα χαρακτηριστικά που τέθηκαν. Παράλληλα, σε περίπτωση που επιτευχθεί η παραγωγή ανυδρίτη, η αύξηση της παραγωγικότητας της μεθόδου θα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω, σε συνδυασμό με την μελέτη αντιμετώπισης των ακαθαρσιών.

Βιβλιογραφία

- [1] J. E. A. N. L. G. B. Ünzli, S. Federal, and L. Epfl, "Rare Earth Elements," 2018.
- [2] L. Li, *Rare earth extraction and separation*. 2011.
- [3] N. Krishnamurthy and C. K. Gupta, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. CRC Press, 2005.
- [4] C. Sonich-Mullin, "Rare Earth Elements : A Review of Production , Processing , Recycling , and Associated Environmental Issues Rare Earth Elements : A Review of Production , Processing , Recycling , and Associated Environmental Issues," United States of America, 2012.
- [5] B. Zhou, Z. Li, and C. Chen, "Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies," *Minerals*, vol. 7, no. 11, 2017, doi: 10.3390/min7110203.
- [6] J. Wang, M. Guo, M. Liu, and X. Wei, "Long-term outlook for global rare earth production," *Resour. Policy*, vol. 65, no. December 2019, p. 101569, 2020, doi: 10.1016/j.resourpol.2019.101569.
- [7] C. Cox and J. Kynicky, "The rapid evolution of speculative investment in the REE market before, during, and after the rare earth crisis of 2010–2012," *Extr. Ind. Soc.*, vol. 5, no. 1, pp. 8–17, 2018, doi: 10.1016/j.exis.2017.09.002.
- [8] G. G. Zaines, B. J. Hubler, S. Wang, and V. Khanna, "Environmental life cycle perspective on rare earth oxide production," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 237–244, 2015, doi: 10.1021/sc500573b.
- [9] M. Victoria, R. García, A. Krzemie, M. Ángel, M. Menéndez, and M. Richard, "Rare earth elements mining investment : It is not all about China," *Resour. Policy*, vol. 53, no. June, pp. 66–76, 2017, doi: 10.1016/j.resourpol.2017.05.004.
- [10] S. Massari and M. Ruberti, "Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies," *Resour. Policy*, vol. 38, no. 1, pp. 36–43, 2013, doi: 10.1016/j.resourpol.2012.07.001.
- [11] European Commission, *Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Final Report*. 2020.
- [12] "https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en."
- [13] P. Tam, W. Yin, B. Xakalasse, B. Friedrich, and D. Panias, "Carbothermic Reduction of Bauxite Residue for Iron Recovery and Subsequent Aluminium Recovery from Slag Leaching," *35th Int. ICSOBA Conf. Hamburg, Ger. 2 – 5 October, 2017*, no. 636876, pp. 603–614, 2017.
- [14] T. P. Hignett, "PILOT PLANTS: Production of Alumina from Clay by a Modified Pedersen Process," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 39, no. 8, pp. 1052–1060, 1947, doi: 10.1021/ie50452a028.
- [15] J. Ding, S. Ma, S. Shen, Z. Xie, S. Zheng, and Y. Zhang, "Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 375–387, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.06.009.
- [16] J. Safarian and ; Leiv Kolbeinsen, "Sustainability in alumina production from bauxite," *Sustain. Ind. Process. Summit SIPS 2016*, vol. 5, pp. 75–82, 2016.
- [17] F. M. Kaußen and B. Friedrich, "Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue ('red mud') in different alkaline

- processes optimized for aluminum recovery,” *Hydrometallurgy*, vol. 176, pp. 49–61, 2018, doi: 10.1016/j.hydromet.2018.01.006.
- [18] J. Safarian and L. Kolbeinsen, “Smelting-reduction of Bauxite for Sustainable Alumina Production,” *Sustain. Ind. Process. Summit*, vol. 5, pp. 149–158, 2016.
- [19] E. Nedkvitne and J. Safarian, “Leaching and Precipitation Experiments Related to the Pedersen Process,” Norwegian University of Science and Technology, 2019.
- [20] F. I. Azof, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, “The Leachability of Calcium Aluminate Phases in Slags for the Extraction of Alumina,” *Trav. 46, Proc. 35th Int. ICSOBA Conf.*, vol. 42, pp. 243–253, 2017, [Online]. Available: [https://icsoba.org/sites/default/files/2017papers/Alumina Papers/AA13 - The Leachability of Calcium Aluminate Phases in Slags for the Extraction of Alumina.pdf](https://icsoba.org/sites/default/files/2017papers/Alumina%20Papers/AA13%20-%20The%20Leachability%20of%20Calcium%20Aluminate%20Phases%20in%20Slags%20for%20the%20Extraction%20of%20Alumina.pdf).
- [21] Baudet.G, *a Documentary Study on Alumina Extraction Processes*, no. 38. 1977.
- [22] P. Vafeias, Michail; Marinos, Danai; Panias, Dimitrios; Safarian, Jafar; van Der Eijk, Casper; Solhem, Ingeborg; Balomenos, Efthymios; Ksiazek, Michal; Davris, “From Red To Grey: Revisiting the Pedersen Process To Achieve Holistic Bauxite Ore Utilisation,” *Proc. 2nd Int. Bauxite Residue Valoris. Best Pract. Conf.*, no. May, pp. 111–117, 2018.
- [23] V. A. DeCarlo, F. G. Seeley, R. M. Canon, W. J. McDowell, and K. B. Brown, “Evaluation of Potential Processes for the Recovery of Resource Materials from Coal Residues: Fly Ash,” *Chem. Technol. Div.*, 1978.
- [24] F. I. Azof, Y. Yang, D. Panias, L. Kolbeinsen, and J. Safarian, “Leaching characteristics and mechanism of the synthetic calcium-aluminate slags for alumina recovery,” *Hydrometallurgy*, vol. 185, no. November 2018, pp. 273–290, 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.03.006.
- [25] F. M. Kaußen and B. Friedrich, “Methods for Alkaline Recovery of Aluminum from Bauxite Residue,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 353–364, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0059-3.
- [26] M. Vafeias, M. Bagani, B. Xakalashie, and E. Balomenos, “Alkaline alumina recovery from bauxite residue slags,” 2020.
- [27] F. I. Azof, M. Vafeias, D. Panias, and J. Safarian, “The leachability of a ternary CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag produced from smelting-reduction of low-grade bauxite for alumina recovery,” *Hydrometallurgy*, vol. 191, no. October 2019, p. 105184, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105184.
- [28] W. Bo, L. Jiajia, S. Huilan, Z. Yubing, and L. Dongdong, “Synergistic effect of C12A7 and CA on alumina leaching property under low calcium/aluminum ratio,” *Light Met. 2015*, pp. 59–62, 2015, doi: 10.1002/9781119093435.ch11.
- [29] S. Huilan, W. Bo, Z. Jianxin, and Z. Shufeng, “Decomposition Property of γ -2CaO·SiO₂ during Leaching Process of Calcium Aluminate Slag,” *Light Met. 2014*, vol. 9781118889, pp. 81–85, 2014, doi: 10.1002/9781118888438.ch14.
- [30] M. Ochsenkuehn-petropoulou, L. Tsakanika, T. Lymperopoulou, K. Ochsenkuehn, K. Hatzilyberis, and P. Georgiou, “Efficiency of Sulfuric Acid on Selective Scandium Leachability from Bauxite Residue,” *Met. MDPI*, 2018, doi: 10.3390/met8110915.
- [31] P. Davris, E. Balomenos, D. Panias, and I. Paspaliaris, “THE USE OF IONIC LIQUIDS FOR RARE EARTH ELEMENT,” no. April 2016, pp. 323–330, 2015.

- [32] J. Vind *et al.*, “Rare Earth Element Phases in Bauxite Residue,” *Miner. MDPI*, 2018, doi: 10.3390/min8020077.
- [33] R. Marin, B. Xakalashe, G. Ounoughene, K. Binnemans, B. Friedrich, and T. Van Gerven, “Hydrometallurgy Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue,” *Hydrometallurgy*, vol. 184, no. January, pp. 162–174, 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.01.005.
- [34] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery,” *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 1, pp. 28–37, 2016, doi: 10.1007/s40831-015-0026-4.
- [35] C. Rao, J. Mermans, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation , roasting and leaching,” *Miner. Eng.*, vol. 92, pp. 151–159, 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2016.03.002.
- [36] R. Marin, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans, and T. Van Gerven, “Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching,” *Miner. Eng.*, vol. 119, no. October 2017, pp. 82–92, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.01.023.
- [37] C. Rao, B. Bart, B. Yiannis, and P. Koen, “Recovery of Rare Earths and Major Metals from Bauxite Residue (Red Mud) by Alkali Roasting , Smelting , and Leaching,” *J. Sustain. Metall.*, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0103-3.
- [38] P. Davris, E. Balomenos, and D. Pantias, “LEACHING OF RARE EARTHS FROM BAUXITE RESIDUES USING IMIDAZOLIUM BASED IONIC LIQUIDS .,” Athens, Greece, 2014. doi: 10.13140/2.1.3345.0246.
- [39] E. Balomenos, M. Taxiarchou, D. Pantias, and I. Paspaliaris, “Current and Alternative Routes in the Production of Rare,” Athens, Greece, 2017. doi: 10.1007/s00501-017-0610-y.
- [40] E. Community, “Recovering REEs and Scandium from Grey Mud,” 2020.
- [41] H. Muller, “Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [42] L. Oca, J. M. Campillo-robles, and M. M. Bou-ali, “Review and Analysis of Thermophysical Properties of a Sulfuric Acid – Water Electrolyte,” *J. Chem. Eng. Data*, 2018, doi: 10.1021/acs.jced.8b00466.
- [43] T. R. Bump and W. L. Sibbit, “Heat Transfer Design Data - Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 1665, no. August, pp. 1665–1670, 1955.
- [44] M. Pourbaix and A. Pourbaix, “Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, no. 8, pp. 3157–3178, 1992, doi: 10.1016/0016-7037(92)90295-T.
- [45] F. Wirsching and G. K. W. Gipswerke, “Calcium Sulfate.” In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, General Republic of Germany, Iphofen, 2000.
- [46] G. Azimi and V. G. Papangelakis, “The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250 °C,” *Hydrometallurgy*, vol. 102, no. 1–4, pp. 1–13, 2010, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.12.009.
- [47] G. Azimi, V. G. Papangelakis, and J. E. Dutrizac, “Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions,” *Fluid*

- Phase Equilib.*, vol. 260, no. 2, pp. 300–315, 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2007.07.069.
- [48] O. Helmboldt *et al.*, “Aluminium Compounds Inorganic.” In Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007.