



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Συγκριτική αξιολόγηση ρητινών για ανάκτηση σκανδίου
από διαλύματα θειικού οξέος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Όνοματεπώνυμο συγγραφέα : Μπεσής Γεώργιος

Επιβλέπων : Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

Αθήνα, Οκτώβριος 2022

(Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή)

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

Διπλωματική Εργασία

«Συγκριτική Αξιολόγηση Ρητινών για Ανάκτηση Σκανδίου από Διαλύματα
Θειικού Οξέως»

Μπεσής Γεώργιος

Επιβλέπων: Πάνιας Δημήτριος

Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 24/10/2022

Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής,

(Υπογραφή)

Ξενίδης Άνθιμος, Καθηγητής,

(Υπογραφή)

Χαλικιά Ηλιάννα, Καθηγήτρια,

(Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΜΒΡΙΟΣ 2022

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής μου Εργασίας ,που σηματοδοτεί και την ολοκλήρωση των σπουδών μου στην Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση της αλλά και στους ανθρώπους που από τα προηγούμενα χρόνια των σπουδών μου, μου έδιναν ώθηση ,κίνητρο και αρωγή για να ολοκληρώσω το ταξίδι αυτο.

Πρώτα από όλους, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πάνια Δημήτριο, ο οποίος στάθηκε δίπλα μου καθ'όλη τη διάρκεια όχι μόνο της Διπλωματικής αλλά και των σπουδών μου, καθώς με το ενδιαφέρον που έδειξε και τον χρόνο που επένδυσε στις ακαδημαϊκές μου ανυσηχίες ,με βοήθησε να ξεπεράσω ανυσηχίες προβλήματα που ο φοιτητής συχνά συναντά κατά τη διάρκεια των σπουδών του.

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην Υποψήφια Διδάκτορα κ. Έλενα Μικέλη, Ερευνήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για τις πολλές ώρες που αφιέρωσε στην προσπάθειά της να μου μεταδώσει μέρος των γνώσεων της στο εργαστήριο και τα πειράματα, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο. Η υπομονή της και η βοήθειά που μου προσέφερε ήταν τέτοια,που θα ήταν σοβαρή έλλειψη να μην αναφερθούν.

Ευχαριστώ επίσης όλο το προσωπικό του εργαστηρίου που με δέχτηκε με θέρμη και έκανε ότι ήταν δυνατό για να αποκτήσω μια πολύ καλή εμπειρία από το χώρο και τη συναναστροφή μου μαζί τους.

Τελειώνοντας τον κύκλο μου στη Σχολή θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους συμφοιτητές και καθηγητές οι οποίοι με το δικό τους τρόπο και συμμετοχή , σμίλευσαν, εντός και εκτός Σχολής ,τά χρόνια αυτά που πέρασα ως φοιτητής.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Μαρία και Γιάννη καθώς και τους παππούδες μου Ευγενία , Σταμάτη και Κωνσταντίνα για την αμέριστη προσοχή που μου δίνουν όλα αυτά τα χρόνια και την πίστη τους στις δυνατότητές μου.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	10
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
2. ΤΟ ΣΚΑΝΔΙΟ	12
2.1. ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	12
2.2. ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ	14
2.3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	16
2.4. ΜΕΓΕΘΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	19
3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	23
3.1. ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	23
3.2. ΈΡΕΥΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΑΓΩΓΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ	26
3.2.1. Εξαγωγή σκανδίου από κατάλοιπα βωξίτη	26
3.2.2. Εξαγωγή σκανδίου από άλλες πηγές	29
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΘΕΠΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	33
4.1. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ	33
4.1.1. Όξινοι Διαλύτες	33
4.1.2. Βασικοί Διαλύτες	33
4.1.3. Διαλυτοποιητικοί παράγοντες	34
4.1.4. Συνεργητικές Μέθοδοι	34
5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	36
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	37
6.2. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ	37
6.2.1. Ρητίνες Ιοντοεναλλαγής	37
6.2.2. Διάλυμα Εκχύλισης του Βωξιτικού Καταλοίπου (ΚΔΕ)	40
6.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ	40
6.3.1. Προετοιμασία διαλύματος για πείραμα	40
6.3.2. Πείραμα φόρτισης ρητίνης	42
6.3.3. Χημική ανάλυση διαλυμάτων	43
6.3.4. Υπολογισμοί για αξιολόγηση αποτελεσμάτων	46
7. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	48
7.1. IRC 747	48

7.2.	LSC 730	49
7.3.	LSC 790	54
7.4.	IRC 120	58
7.5.	TP260	59
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	61
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2-1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του σκανδίου [1]	14
Πίνακας 2-2: Σειρές κραμάτων αλουμινίου με και χωρίς προσθήκη σκανδίου[20]	18
Πίνακας 2-3: Τιμές οξειδίων σπανίων γαιών 2019[49]	20
Πίνακας 3-1: Συστάσεις ερυθράς ιλύος[8]	27
Πίνακας 6-1: Ιδιότητες των ρητινών που χρησιμοποιήθηκαν	38
Πίνακας 6-2: Τυπική σύσταση του βωξιτικού καταλοίπου	40
Πίνακας 6-3: Πληροφορίες παρασκευής διαλυμάτος φόρτισης	41
Πίνακας 6-4: Χημική ανάλυση των διαλυμάτων για φόρτιση	42
Πίνακας 6-5: Συνθήκες πειράματος φόρτισης	42
Πίνακας 7-1: Αποτελέσματα πειράματος I (Κατεργασία 1)	48
Πίνακας 7-2: Αποτελέσματα πειράματος II (Κατεργασία 1)	49
Πίνακας 7-3: Αποτελέσματα πειράματος IV (Κατεργασία 2)	50
Πίνακας 7-4: Αποτελέσματα πειράματος VII (Κατεργασία 1)	51
Πίνακας 7-5: Αποτελέσματα πειράματος IX (Κατεργασία 2)	52
Πίνακας 7-6: Αποτελέσματα πειράματος V (Κατεργασία 1)	54
Πίνακας 7-7: Αποτελέσματα πειράματος VIII (Κατεργασία 1)	55
Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα πειράματος X (Κατεργασία 2)	57
Πίνακας 7-9 :Αποτελέσματα πειράματος VI (Κατεργασία 1)	58
Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα πειράματος III (Κατεργασία 1)	59

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2-1: Μεταλλικό σκάνδιο	13
Εικόνα 2-2: Τύποι κοιτασμάτων Σκανδίου ανά τον κόσμο	15
Εικόνα 2-3: Ορυχείο σπάνιων γαιών στην Zheltye Voda, Ουκρανία [18].....	16
Εικόνα 2-4: Ορυχείο Seula, όρος Camoscio, Ιταλία [20].....	16
Εικόνα 2-5: Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου[19]	17
Εικόνα 2-6: Αεροσκάφος Mig-29. Η σειρά των μαχητικών Mig αποτέλεσε την πρώτη εκτεταμένη εφαρμογή του κράματος Al-Sc και συνέβαλλε στην ανάδειξη αυτών.[11]	18
Εικόνα 2-7: Πρώτες ύλες και κίνδυνος διακοπής τροφοδοσίας τους για το 2020 στην Ε.Ε.[35]	22
Εικόνα 3-1: Απατίτης με σκάνδιο,Κοντορ, Ρωσία[36]	23
Εικόνα 3-2: Σωρός απόθεσης θωξιτικού καταλοίπου στην Γκάνα	27
Εικόνα 6-1: Χημικό δίκτυο με χαρακτηριστικές ανιονικές ομάδες.[7]	38
Εικόνα 6-2: Μοριακό μοντέλο της γέλης οξειδίου του πυριτίου.[50]	41
Εικόνα 6-3: Συνοπτικό διάγραμμα ροής.....	43
Εικόνα 6-4: Διάταξη του αναλυτικού οργάνου.[57]	45

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 7-1: Ανακτήσεις πειράματος I.....	48
Σχήμα 7-2: Φόρτιση πειράματος I.....	49
Σχήμα 7-3: Ανακτήσεις πειράματος II.....	50
Σχήμα 7-4: Φόρτιση πειράματος II.....	50
Σχήμα 7-5: Ανακτήσεις πειράματος IV.....	51
Σχήμα 7-6: Φόρτιση πειράματος IV.....	51
Σχήμα 7-7: Ανακτήσεις πειράματος VII.....	52
Σχήμα 7-8: Φόρτιση πειράματος VII.....	52
Σχήμα 7-9: Ανακτήσεις πειράματος IX.....	53
Σχήμα 7-10: Φόρτιση πειράματος IX.....	54
Σχήμα 7-11: Ανακτήσεις πειράματος V.....	55
Σχήμα 7-12: Ανακτήσεις πειράματος V.....	55
Σχήμα 7-13: Ανακτήσεις πειράματος VIII.....	56
Σχήμα 7-14: Φόρτιση πειράματος VIII.....	56
Σχήμα 7-15: Ανακτήσεις πειράματος X.....	57
Σχήμα 7-16: Ανακτήσεις πειράματος X.....	57
Σχήμα 7-17: Ανακτήσεις πειράματος VI.....	58
Σχήμα 7-18: Φόρτιση πειράματος VI.....	59
Σχήμα 7-19: Ανακτήσεις πειράματος III.....	60
Σχήμα 7-20: Φόρτιση πειράματος III.....	60

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αφορά την ανάκτηση σκανδίου από το βωξιτικό απόβλητο που προέρχεται από τη διεργασία Bayer. Το διάλυμα με το οποίο ασχολείται η Διπλωματική Εργασία λαμβάνεται ως το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης (ΚΔΕ) του βωξιτικού καταλοίπου με θειικό οξύ, από πιλοτική μονάδα του εργοστασίου «Αλουμίνιον της Ελλάδος», με τη χρήση πέντε συνθετικών ρητινών ιοντοεναλλαγής. Ακόμα μελετώνται και οι συμπεριφορές του σιδήρου και του τιτανίου που είναι και αυτά μέταλλα ενδιαφέροντος, ενώ εξετάζονται και δυο τρόποι προετοιμασίας του διαλύματος και ελέγχεται η επίδραση τους επιλεκτικά σε ορισμένες από τις ρητίνες.

Το περιεχόμενο της Διπλωματικής Εργασίας διακρίνεται σε δύο κύρια μέρη: στο Θεωρητικό και στο Πειραματικό μέρος.

Στο Θεωρητικό μέρος περιλαμβάνονται βιβλιογραφικές αναφορές για το σκάνδιο και την σημαντικότητά του στην σημερινή εποχή, τους τρόπους παραγωγής του αλλά και μελλοντικές προοπτικές εκμετάλλευσης.

Στο Πειραματικό μέρος περιγράφονται τα πειράματα που διεξήχθησαν και στη συνέχεια αξιολογούνται με παρουσίαση διαγραμμάτων ανάκτησης των μετάλλων και φόρτισης των ρητινών.

Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών του Ε.Μ.Π. υπό την επίβλεψη του κ. Δημητρίου Πάνια, Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών

ABSTRACT

This Diploma Thesis concerns the recovery of scandium from the bauxite residue of the Bayer process. The solution with which this Diploma Thesis is occupied is obtained, as a pregnant leach solution of the bauxite residue leach and sulfuric acid, from a pilot unit of the "Aluminium of Greece" plant, using five synthetic ion exchange resins. The behaviors of iron and titanium, which are also of interest, are also studied, while two methods of preparing the solution for the experiment are examined and their effect on selected resins is examined.

The content of the Diploma Thesis is divided into two main parts: the Theoretical and the Experimental part.

The Theoretical part includes bibliographic references on scandium and its importance in today's times, its production methods and future exploitation prospects .

In the Experimental part, the experiments carried out are described and then evaluated by presenting diagrams of recovery of the metals and loading of the resins.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει θέμα την “Συγκριτική αξιολόγηση ρητινών για ανάκτηση Σκανδίου από διαλύματα θεικού οξέος” και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος της Χημείας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

2. ΤΟ ΣΚΑΝΔΙΟ

2.1. Ανακάλυψη και Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Σκανδίου

Το 1869, ο Ρώσος χημικός D. Mendeleev, μελετώντας τον υπό δημιουργία περιοδικό πίνακα, παρατήρησε ότι υπήρχε ένα κενό στα ατομικά βάρη μεταξύ του ασβεστίου (40) και του τιτανίου (48) και προέβλεψε ότι υπήρχε ένα μη ανακαλυφθέν στοιχείο ενδιάμεσου ατομικού βάρους. Προέβλεψε επίσης, ότι το οξείδιο του θα είχε τύπο X_2O_3 . Το στοιχείο, ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Lars Frederik Nilson του Πανεπιστημίου της Ουψάλα στη Σουηδία. Το εξήγαγε από τον ευξενίτη, ένα σύνθετο ορυκτό που περιέχει οκτώ οξείδια μετάλλων. Στην προσπάθεια του να απομονώσει το υττέρβιο που περιείχε το ορυκτό, ανακάλυψε πως στα δείγματα του περιέχονταν μικρές ποσότητες από ένα ελαφρύτερο στοιχείο, το ατομικό φάσμα του οποίου έδειξε ότι ήταν ένα άγνωστο μέταλλο. Αυτό ήταν το μέταλλο που είχε προβλέψει ο Mendeleev και το οξείδιο ήταν το Sc_2O_3 [1]. Ο Nilson ονόμασε το στοιχείο “σκάνδιο” από τη λατινική λέξη «Scanda» που σημαίνει Σκανδιναβία, επειδή το στοιχείο βρίσκεται σε σπάνια ορυκτά που βρίσκονται εκεί[2]. Η πρώτη παραγωγή του μεταλλικού σκανδίου πραγματοποιήθηκε από τον Fischer το 1937 με ηλεκτρόλυση τήγματος χλωριδίων σκανδίου, λιθίου και καλίου χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο τηγμένο ψευδάργυρο και καλώδια βολφραμίου[3],[4].

Το μέταλλο έχει ανοιχτή ασημένια όψη είναι σχετικά μαλακό, αντιδρά με το οξυγόνο και αμαυρώνεται σαν σχηματιστεί το οξείδιο του [4]. Το σκάνδιο αντιδρά εύκολα με τα αραιά διαλύματα οξέων, όπως επίσης και τα αλογονίδια του εκτός από αυτό του φθορίου-το οποίο σχηματίζει ένα στρώμα παθητικοποίησης- και γενικά οι ιδιότητες του είναι παρόμοιες με το ύτριο, για αυτό και συχνά κατηγοριοποιείται ως λανθανίδα ενώ το οξείδιο του είναι επίσης επαμφοτερίζουσα ένωση.[5]



Εικόνα 2-1: Μεταλλικό σκάνδιο

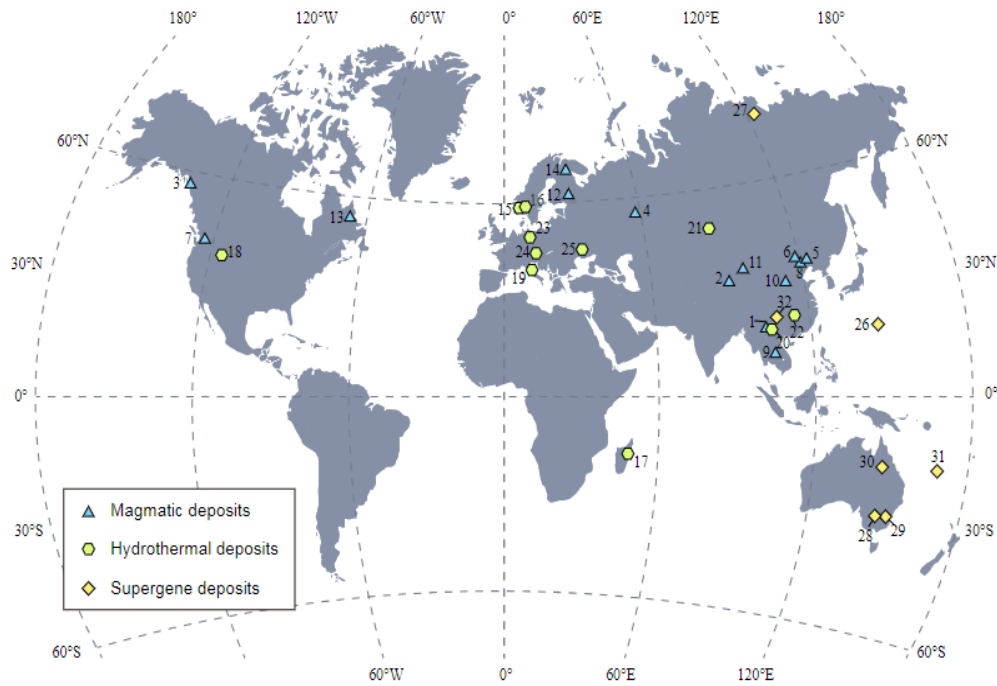
Το σκάνδιο θεωρείται μη τοξικό χωρίς ωστόσο να έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες σε θέματα υγείας και ασφάλειας γύρω από αυτό. Από την άλλη το χλωρίδιο του σκανδίου ScCl_3 πρέπει να διαχειρίζεται με προσοχή καθώς η έκθεση σε μεγάλες δόσεις είναι θανατηφόρα[4]. Η σταθερή οξειδωτική βαθμίδα του σκανδίου στα υδατικά διαλύματα είναι Sc(III) [6], ενώ στις οργανομεταλλικές ενώσεις του έχει και κατώτερες βαθμίδες οξείδωσης: 0, +1, +2 [5]. Σε pH χαμηλότερα του 4 τα ιόντα του σκανδίου είναι σταθερά ενώ υδρολύονται σε διαστήματα pH από 4 έως 7 σε μορφή Sc(OH)^{+2} . Σε υψηλότερες τιμές pH έως και 11 το σκάνδιο σχηματίζει αδιάλυτα υδροξείδια Sc(OH)_3 και αυτό εξηγεί γιατί δεν συμβαίνει διαλυτοποίηση του κατά την διεργασία Bayer με αποτέλεσμα να καταλήγει στο βωξιτικό κατάλοιπο. Σε pH μεγαλύτερα από τις τιμές αυτές σχηματίζονται τα ανιόντα Sc(OH)_4^- [6]. Το σκάνδιο έχει 13 ραδιενεργά ισότοπα από τα οποία τα πιο σταθερά είναι τα ^{46}Sc , ^{47}Sc , ^{44}Sc και ^{48}Sc με χρόνους ημιζωής 83,8 ημέρες, 3,35 ημέρες, 4 ώρες και 43,7 ώρες αντίστοιχα [3]. Το σκάνδιο είναι παραμαγνητικό από 0 K (-273°C) έως το σημείο τήξεώς του (1.541°C). Γίνεται υπεραγώγιμο στους $-273,1^\circ\text{C}$ σε πιέσεις που υπερβαίνουν τα 186 kbar. Το σκάνδιο κρυσταλλώνεται σε δύο αλλοτροπικές μορφές. Η α-φάση είναι κλειστή εξαγωνική με $a = 3,3088 \text{ \AA}$ και $c = 5,2680 \text{ \AA}$ σε θερμοκρασία δωματίου έως την β-φάση που είναι κυβική με $a = 3,73 \text{ \AA}$ από τους 1.337°C έως την τήξη.[7]

Πίνακας 2-1: Φυσικοχημικές ιδιότητες του σκανδίου [1]

Ομάδα	3	Σημείο τήξης	1541 ⁰ C
Περίοδος	4	Σημείο βρασμού	2836 ⁰ C
Τομέας	d	Σχετική ατομική μάζα	44,956
Ατομικός αριθμός	21	Κύρια ισότοπα	⁴⁵ Sc
Κατάσταση στους 20° C	Στερεό	Πυκνότητα	2,99 g/cm ³
Διάταξη ηλεκτρονίων	[Ar]3d ¹ 4s ²	Αριθμός CAS	7440-20-2

2.2. Εμφάνιση στη φύση και πηγές

Το σκάνδιο είναι το 31ο σε αφθονία στοιχείο στον φλοιό της Γης με μέση περιεκτικότητα φλοιού στα 22 ppm. Επειδή υποκαθίσταται εύκολα από κύρια στοιχεία όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο, το σκάνδιο σπάνια εμφανίζεται σε συγκεντρωμένες ποσότητες, αλλά κατανέμεται αραιά ως ίχνη σε πετρώματα που αποτελούνται από σιδηρομαγνητικά ορυκτά με συγκεντρώσεις 5–100 ppm. Τα ορυκτά του σκανδίου που περιέχουν αξιόλογες ποσότητες του μετάλλου είναι ο θορτβεϊτίτης (Y,Sc)₂Si₂O₇, ο οποίος μπορεί να περιέχει έως και 45% Sc₂O₃, ο κομπλεκίτης (ScPO₄)₂H₂O, ο ευξενίτης (Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)₂O₆ και ο γαδολινίτης (Ce,La,Nd,Y)₂FeBe₂Si₂O₁₀ τα οποία ορυκτά είναι αρκετά σπάνια. Συναντάται επίσης σε συχνά αλλά με χαμηλή περιεκτικότητα σε μεταλλεύματα του αλουμινίου, κοβαλτίου, σιδήρου, μολυβδαίνιου, νικελίου, φωσφορικών αλάτων, τανταλίου, κασσίτερου, τιτανίου, βολφραμίου, ουράνιου, ψευδάργυρου και ζirkονίου. Μεταλλεύματα με περιεκτικότητα σε σκάνδιο 0,002–0,005% μπορεί να θεωρηθούν ως πόρος σκανδίου και αξίζουν εκμετάλλευσης. Οι χώρες με τους κυριότερους πόρους σκανδίου είναι η Αμερική, η Αυστραλία, η Κίνα, το Καζακστάν, η Μαδαγασκάρη, η Νορβηγία, η Ρωσία και η Ουκρανία. Στην Αμερική, το σκάνδιο βρίσκεται κυρίως σε μεταλλεύματα ουρανίου, τανταλίου, αλουμινίου και ζirkονίου, ενώ στην Αυστραλία σε μεταλλεύματα νικελιούχου λατερίτη, στην Κίνα σε μεταλλεύματα σιδήρου, κασσίτερου και βολφραμίου, στο Καζακστάν σε μεταλλεύματα ουρανίου, στη Μαδαγασκάρη και τη Νορβηγία σε πηγματιτικά πετρώματα και στη Ρωσία και την Ουκρανία στα σιδηρομεταλλεύματα. [8]



Εικόνα 2-2: Τύποι κοιτασμάτων Σκανδίου ανά τον κόσμο

Στις ΗΠΑ, τα κατάλοιπα φθορίτη από το κοιτάσμα Crystal Mountain είναι γνωστό ότι περιέχουν θορτβεΐτη και άλλα ορυκτά που είναι εμπλουτισμένα με σκάνδιο. Μικρότεροι πόροι σκανδίου περιέχονται σε ορυκτά βολφραμίου, μολυβδαινίου και τιτανίου από το κοιτάσμα μολυβδαινίου Climax στο Κολοράντο. Το σκάνδιο στην Αυστραλία περιέχεται σε πόρους νικελίου και κοβαλτίου στη Νέα Νότια Ουαλία. Οι πόροι της Κίνας βρίσκονται σε κοιτάσματα κασσίτερου, βολφραμίου και σιδήρου στις επαρχίες Jiangxi, Guangxi, Guangdong, Fujian και Zhejiang. Στη Ρωσία και το Καζακστάν συναντάται σε ορισμένα κοιτάσματα ουρανίου και σε απατίτες στη χερσόνησο Κόλα . Στην Ουκρανία, το σκάνδιο είχε εντοπιστεί ως παραπροϊόν της επεξεργασίας σιδηρομεταλλεύματος στο Zheltye Voda.



Εικόνα 2-3: Ορυχείο σπάνιων γαιών στην Zheltye Voda, Ουκρανία [18]

Στη Μαδαγασκάρη και στη Νορβηγία βρίσκεται συνήθως σε πηγματιτικούς σχηματισμούς που περιέχουν θορτβεϊτίτη.[17] Σχηματισμοί που περιλαμβάνουν ορυκτά σκανίου έχουν επίσης εντοπιστεί στην Ιταλία και το Μεξικό, αλλά οι ποσότητες σε σκάνδιο είναι ελάχιστες και δεν έχουν ερευνηθεί περαιτέρω .[20]

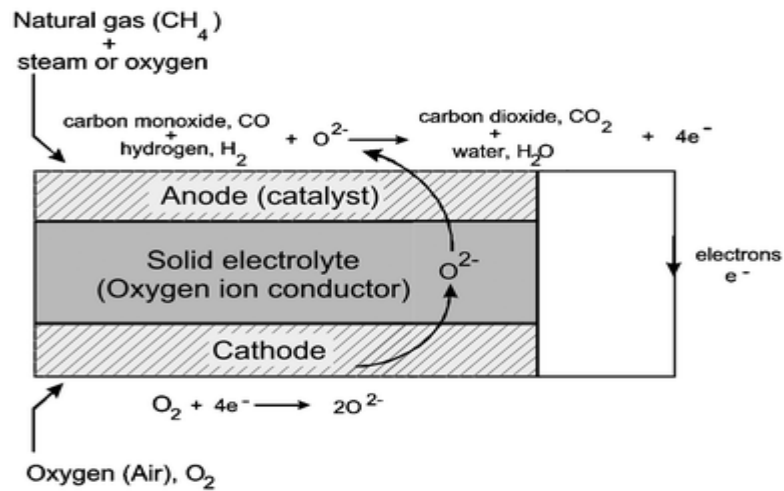


Εικόνα 2-4: Ορυχείο Seula, όρος Camoscio, Ιταλία [20]

2.3. Τεχνολογικές εφαρμογές του σκανδίου

Η χρήση σκανδίου τυπικά εμπίπτει σε τρεις κατηγορίες: την ενίσχυση κραμάτων, την χρήση του στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου(SOFC), όπου λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων

και της αντίστασης στη θερμότητα που προσδίδει, βελτιώνει την αγωγιμότητα και μειώνει την θερμοκρασία κανονικής λειτουργίας της διάταξης και ύστερα στις τεχνολογίες λαμπτήρων, ιατρικών και στρατιωτικών λέιζερ ,καθώς και στους κρυστάλλους των οθόνων βίντεο. Εάν το μέταλλο προσφερόταν σε πιο λογική τιμή, ως άμεσο αποτέλεσμα της αυξάνουσας ζήτησης, θα μπορούσε να αξιοποιηθεί σε πολλές ακόμα εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των μεταφορών και της ενεργειακής βιομηχανίας[9]. Ακόμα, χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης σε δυλιστήρια αργού πετρελαίου [10].



Εικόνα 2-5: Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου[19]

Η χρήση του σκανδίου στις σύγχρονες τεχνολογίες βρίσκεται κυρίως στα ελαφρά κράματα αλουμινίου-σκανδίου, στα οποία το σκάνδιο χρησιμοποιείται ως προσθήκη ενδυνάμωσης, ενίσχυσης και μείωσης του βάρους των κραμάτων για την αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική βιομηχανία[10]. Υπάρχουν περίπου 15 εμπορικά κράματα Al-Sc που έχουν αναπτυχθεί στη Ρωσία και από τις πιο αξιολογούμενες τους χρήσεις βρίσκονται στα μαχητικά αεροσκάφη Mig-21 και Mig-29[11].



Εικόνα 2-6: Αεροσκάφος MiG-29. Η σειρά των μαχητικών MiG αποτέλεσε την πρώτη εκτεταμένη εφαρμογή του κράματος Al-Sc και συνέβαλλε στην ανάδειξη αυτών.[11]

Τα κράματα αλουμινίου που έχουν ενισχυθεί με σκάνδιο αντιπροσωπεύουν μια νέα γενιά κραμάτων υψηλής απόδοσης που εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των απλών κραμάτων αλουμινίου υψηλής αντοχής. Τα ενισχυμένα με σκάνδιο κράματα είναι πολύ ισχυρότερα από άλλα κράματα υψηλής αντοχής, παρουσιάζουν σημαντική τελειοποίηση κόκκων, καλύτερη συγκολλησιμότητα και εξάλειψη της θερμής ρωγμής κατά την συγκόλληση. Αυτά τα κράματα παρουσιάζουν επίσης καλή αντοχή σε διάβρωση, ενώ ανασκόπηση των μηχανικών και μικροδομικών χαρακτηριστικών της διάβρωσης δείχνει ότι τα εν λόγω κράματα είναι όντως από τα καταλληλότερα για να χρησιμοποιηθούν στην αεροδιαστημική, τον αθλητισμό, τη μεταφορά και τις δευτερογενείς βιομηχανίες.[12]

Πίνακας 2-2: Σειρές κραμάτων αλουμινίου με και χωρίς προσθήκη σκανδίου[20]

Τύπος κράματος	Sc w/w%	Yield Strength(MPa)	Άυξηση %
Al-Li-(Cu)	0.1-0.2%	350	30%
Al-Li-(Cu)	0	270	
Al-Zn-Mg-(Cu)	0.1-0.26%	689	6%
Al-Zn-Mg-(Cu)	0	649	
Al-Si-Mg	0.05-0.1%	300	50%
Al-Si-Mg	0	200	
Al-Mn	0.1-0.26%	168	93%
Al-Mn	0	87	
Al-Cu	0.01-0.06%	340	31%
Al-Cu	0	260	

Al	0.05-0.4%	240	1500%
Al	0	15	

Η χρήση των κραμάτων Al-Mg-Sc για την αεροδιαστημική εγγυάται χαμηλή πυκνότητα 2,65 g cm⁻³ (τρεις φορές μικρότερη του χάλυβα), υψηλή αντοχή σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών από -253 έως +150°C καθώς και ελάττωση του βάρους μια κατασκευής ,ως και 15-30% ,σε σύγκριση με τα κοινά κράματα που χρησιμοποιούνται σήμερα ,διασφαλίζοντας ταυτόχρονα καλύτερες επιδόσεις στο επίπεδο της προστασίας από διάβρωση.[13]

Επιπλέον, η NASA σε δοκιμές κραμάτων Al-Sc ως υλικό για δεξαμενές καυσίμου στις οποίες το βάρος και η συμβατότητα με το υπεροξείδιο του υδρογόνου είναι κρίσιμες. Η προσθήκη σκανδίου και ζirkονίου σε κράματα αλουμινίου οδήγησε σε βελτίωση τόσο των μηχανικών ιδιοτήτων όσο και στη χημική τους σταθερότητα,έτσι κατέστησε αυτά τα κράματα κατάλληλα για αποθήκευση H₂O₂.[13]

2.4. Μεγέθη παραγωγής και οικονομικά στοιχεία του σκανδίου

Η υπόθεση της παραγωγής του σκανδίου είναι σχετικά νέα. Το μέταλλο παρήχθη για πρώτη φορά σε βιομηχανική κλίμακα τη δεκαετία του 1970 όταν η Σοβιετική Ένωση αποφάσισε να χρησιμοποιήσει κράματα Al-Sc στην ,αναδυόμενη τότε, σειρά μαχητικών αεροσκαφών Mig-29.[8]Η εμπορική χρήση του μετάλλου άρχισε το 1990, όταν η αμερικανική εταιρεία Ashurst Technology συνεργάστηκε με την ουκρανική εξορυκτική εταιρεία που διαχειριζόταν το ορυχείο σιδηρομεταλλευμάτων και ουρανίου στην περιοχή Zhovti Vody.[23]

Το σκάνδιο είναι ένα σπάνιο και ακριβό μέταλλο ,το 2017, οι τιμές του οξειδίου του σκανδίου (Sc₂O₃) ανάλογα την καθαρότητα βρίσκονταν ανάμεσα στις 2.000-4.000USD/kg, αντίστοιχα, ενώ η τιμή του καθαρού μετάλλου κυμαίνεται από 4.000 έως 20.000 USD/kg ανάλογα με την καθαρότητα και την ποσότητα που αγοράζεται. Αντίστοιχα η τιμή για το αεροπορικό κράμα Al-Sc με 2% Sc κυμαίνεται γύρω από τα 300 USD [25]. Το 2019,η ετήσια παραγωγή του σκανδίου ανέρχεται στους 15-20 τόννους εκ των οποίων ο κύριος παραγωγός είναι η Κίνα (66%), ακολουθούμενη από τη Ρωσία (26%) και την Ουκρανία (7%).Το υπόλοιπο 1% αθροίζεται απο μικρής τάξης παραγωγή που προέρχεται απο τις Η.Π.Α., τον Καναδα και την Ιαπωνία[8][22]. Το 2020 η παραγωγή του μετάλλου συνεχίζει να κυμαίνεται στις ίδιες ποσότητες ,ωστόσο με το Ουκρανικό ορυχείο της Zhovti Vody να

είναι πλέον εκτός λειτουργίας από το 2019. Πρέπει να σημειωθεί πως οι παραγωγοί σκανδίου δεν δηλώνουν τις ακριβείς ποσότητες που διακινούνται και αυτό δυσχαιρένει την αντίληψη που έχουμε για την πραγματικότητα της αγοράς,για παράδειγμα το 2021 η Ρωσία ανακοίνωσε πως η συνολική παραγωγή της σε σκάνδιο για το 2021 ανήλθε στα 450kg και το 95% αυτών αγοράστηκε από τις ΗΠΑ,ενώ και άλλες χρονιές φαίνεται πως οι δεύτεροι προμηθεύονται σχεδόν όλη τη ρωσική παραγωγή ανεξαρτήτως ποσότητας[43].Εν όψη του 2023 το ορυχείο El Creek στο Colorado των Η.Π.Α. φαίνεται να ξεκινά την εμπορική του λειτουργία με διάθεση της παραγωγής από την εκμετάλλευση του δεύτερου μεγαλύτερου κοιτάσματος σπανίων γαιών στις Η.Π.Α.,ενώ το 2022 ανακοίνωσε πως σκοπεύει σε βάθος 30 ετών να παράγει 102 τόνους Sc_2O_3 ετησιώς [24].Σε ίδια κατάσταση βρίσκεται και η επιχείρηση RioTinto η οποία θα επιχειρήσει μέσα στα επόμενα χρόνια να φτάσει στην ετήσια παραγωγή των 3 τόνων οξειδίου του σκανδίου, άνω όριο για το οποία σχεδιάστηκε η παραγωγική της μονάδα.[28]Είναι φυσικό πως η απουσία αξιόπιστης και μακροπρόθεσμα σταθερής παραγωγής του μετάλλου σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή του έχει παίξει ρόλο τόσο στον περιορισμό των εμπορικών εφαρμογών του όσο και στην ικανότητα εκτίμησης της πραγματικής παραγωγής. [14]

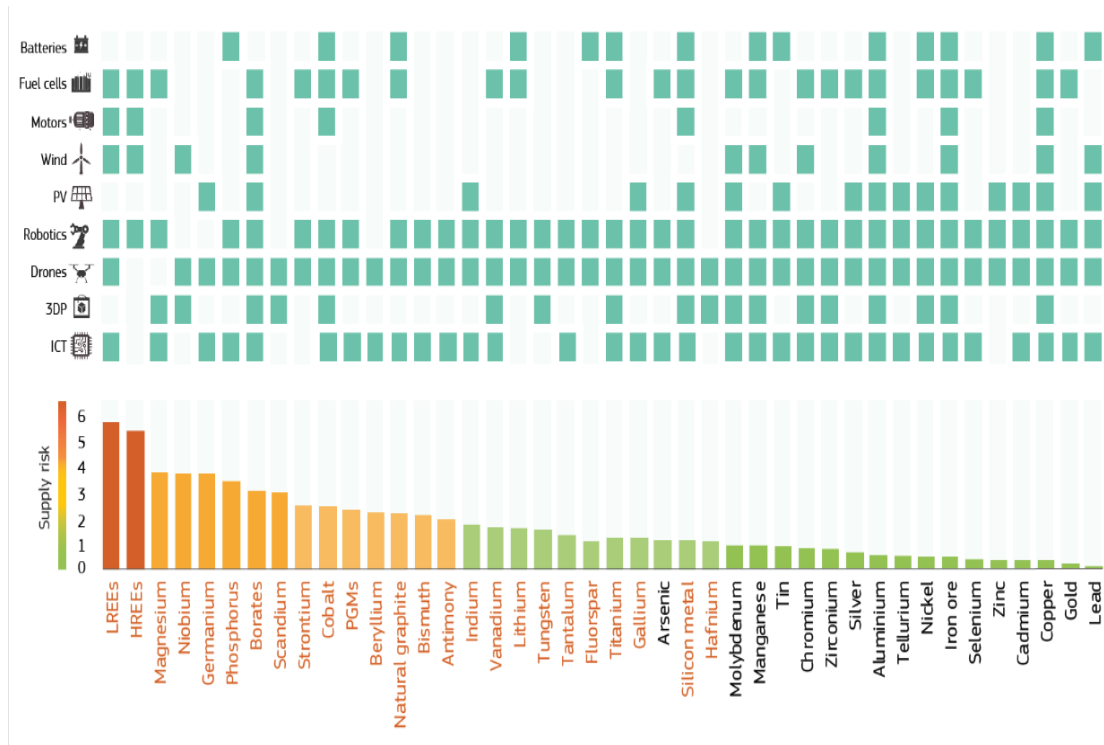
Πίνακας 2-3: Τιμές οξειδίων σπανίων γαιών 2019[49]

Compound	Price(US\$/kg)
CeO ₂ (99%)	2
La ₂ O ₃ (99%)	2
Nd (99%)	65
Pr(99.5%)	105
Pr ₆ O ₁₁ (99.5%)	55
Sm ₂ O ₃ (99%)	6
Gd ₂ O ₃ (99%)	24
Dy ₂ O ₃ (99%)	280
Sc ₂ O ₃ (99,99%)	1050
Sc(99,999%)	5900
Y ₂ O ₃ (99,9%)	3
Y(99,9%)	31

Η υψηλή τιμή του σε σύγκριση με άλλες σπάνιες γαίες οφείλεται στο γεγονός ότι εάν και εντοπίζεται σε υψηλά ποσοστά στη λιθόσφαιρα (υψηλότερα από το ασήμι, κοβάλτιο, μόλυβδο και κασσίτερο) είναι τόσο διασκορπισμένο ώστε καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη η εξαγωγή σε εμπορικές ποσότητες με αποτέλεσμα χαμηλή διαθεσιμότητα και υψηλό κόστος[14].

Ακόμα, το Υπουργείο Εμπορίου των ΗΠΑ και η Επιτροπή Διεθνούς Εμπορίου δεν έχουν συγκεκριμένα στοιχεία για τις συναλλαγές για το μέταλλο καθώς δεν υπάρχει επίσημη πλατφόρμα αγοράς/πώλησης του μετάλλου σήμερα. Η τιμή του σκανδίου και των προϊόντων του δεν καθορίζεται στο χρηματιστήριο των μετάλλων όπως αυτή του χρυσού ή του χαλκού και δεν υπάρχουν τερματικές αγορές ή αγορές μελλοντικής εκπλήρωσης, αντίθετα, η τιμή καθορίζεται μεταξύ ιδιωτών, συνήθως σε τιμές που δεν δημοσιοποιούνται και σε μη γνωστές ποσότητες. Επομένως, η εξακρίβωση του όγκου παραγωγής και του κόστους του σκανδίου είναι μια εργασία που δεν αποφέρει πάντα ακριβή αποτελέσματα. Οι εκτιμήσεις της παραγωγής βασίζονται στα επίπεδα δραστηριότητας των βιομηχανιών, καθώς και στη γνώση ότι ορισμένοι έμποροι ασχολούνται με το σκάνδιο σε πολύ μικρές ποσότητες[10]. Τέλος, να σημειωθεί πως επειδή το σκάνδιο παράγεται από τα προϊόντα της επεξεργασίας άλλων μετάλλων, η παραγωγή του εξαρτάται και από αυτά προσθέτοντας έναν ακόμη παράγοντα εξάρτησης[18].

Λόγω της σπανιότητας των αποθεμάτων που περιέχουν υψηλή συγκέντρωση σκανδίου, της απουσίας εξόρυξης και παραγωγής του στην επικράτεια της ΕΕ και με την ανακύκλωση από προϊόντα στο τέλος του κύκλου ζωής τους να είναι ανύπαρκτη, το σκάνδιο χαρακτηρίζεται πως έχει υψηλό κίνδυνο εφοδιασμού στην ΕΕ. Όσον αφορά την αντικατάσταση του μετάλλου, υπάρχουν ορισμένες επιλογές όπως για παράδειγμα το ύτριο στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου και από το τιτάνιο και το λίθιο στα κράματα Sc-Al. Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι το ύτριο, το τιτάνιο και το λίθιο ανήκουν επίσης στις κρίσιμες πρώτες ύλες στον σχεδιασμό της ΕΕ.[16]



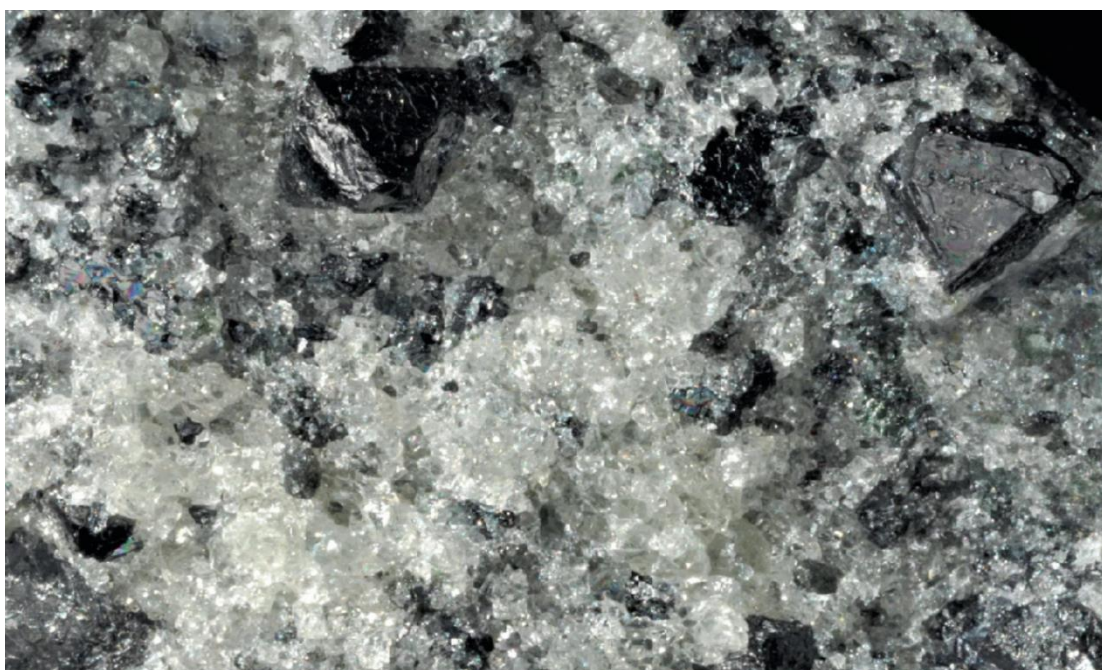
Εικόνα 2-7: Πρώτες ύλες και κίνδυνος διακοπής τροφοδοσίας τους για το 2020 στην Ε.Ε.[35]

Τόσο η ανάπτυξη που γνωρίζει η βιομηχανία του αλουμινίου και των κυψέλων καυσίμου, όσο και οι μεγάλες εξορυκτικές επενδύσεις που έχουν γίνει στις ΗΠΑ και την Αυστραλία στον τομέα των σπανίων γαιών, συνθέτουν ένα κλίμα ανάγκης για την περαιτέρω μελέτη και διερεύνηση των πόρων του σκανδίου και της εκμετάλλευσής του, ώστε να διασφαστεί η κάλυψη της ζήτησης των αγαθών στα οποία συμμετέχει[27][25][23][28]. Συγκεκριμένα, για το διάστημα 2022-2028 διάφορες οικονομικές προβλέψεις για τα μεγέθη των κεφαλαίων της αγοράς του σκανδίου και του οξειδίου του, συγκλίνουν στο ότι θα υπάρξει μεγέθυνση τους. Για το μεταλλικό σκάνδιο από 178 εκατομμύρια USD αξίας το 2022, το δίκτυο θα αναδιαρθρωθεί σε 360.7 εκατομμύρια USD με ετήσιο ρυθμό αύξησης 12,5%. Αντίστοιχα για το οξείδιο του σκανδίου η αγορά θα αυξήσει το κεφάλαιο της από 69 εκατομμύρια USD το 2022 σε 85 εκατομμύρια USD το 2028 με ετήσιο ρυθμό αύξησης 3,6% για το διάστημα αυτο.[29][30]

3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ

3.1. Μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής σκανδίου

Το πρωτογενές σκάνδιο το 2020 παραγόταν παγκοσμίως σε τρία σημεία, στη Ρωσία στο ορυχείο μαγνητίτη Fe_3O_4 -απατίτη $Ca_5[PO_4]_3(OH,F,Cl)$ -ζιργκονίας ZrO_2 στο Kovdor , στο ορυχείο νιοβίου και σπανίων γαιών στο Tomtor και στην Κίνα στο ορυχείο μπαστανζίτη $(La,Ce,Y)CO_3F$ -μοναζίτη $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$ του Bayan Obo,όπου το 2022 παράγεται το 90% του Sc παγκοσμίως [22][36]



Εικόνα 3-1: Απατίτης με σκάνδιο,Kovdor, Ρωσία[36]

Δευτερογενώς, σαν παραπροϊόν δηλαδή, το Sc παράγεται στη Ρωσία από τα κατάλοιπα των διεργασιών επεξεργασίας του ουρανίου στο Dalur και του βωξίτη της εταιρείας Rusal (ερυθρά ιλύς), στην Κίνα και στην Ιαπωνία γίνεται ανάκτηση του απο την επεξεργασία της τιτανίας TiO_2 και της ζιργκονίας ZrO_2 ..[22]

Η καταβύθιση είναι μια από τις μεθόδους για τον διαχωρισμό και την συμπύκνωση του σκανδίου ωστόσο, ένα σύνηθες φαινόμενο είναι μαζί με το σκάνδιο να συγκαταβυθίζονται και άλλα στοιχεία . Για το λόγο αυτό η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες, η ιοντοεναλλαγή και η τεχνολογία υγρών μεμβρανών χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή του σκναδίου από διάφορα υδατικά διαλύματα. Ειδικότερα , η εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες έχει το

ξεχωριστό πλονέκτημα της εφαρμογής σε μεγάλη κλίμακα και ταυτόχρονα τη δυνατότητα υψηλής εκχυλιστικής ικανότητας. Αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν τη μέθοδο κυρίαρχη για την ανάκτηση του σκανδίου από διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση σε ακαθαρσίες.[45]

Η ανάκτηση του σκανδίου αλλά και άλλων σπανίων γαιών από τα ορυκτά του μπαστανζίτη και του μοναζίτη, στα οποία βρίσκετα σε περιεκτικότητα 20-50 ppm ξεκινά με έκθεση του μεταλλεύματος σε πυκνό θειικό οξύ στους 250-300 C, και στην συνέχεια εκχύλιση σε νερό στην οποία το παραγόμενο διάλυμα περνούν και ανεπιθύμητα στοιχεία όπως σίδηρος,φθόριο,φώσφορος και θόριο. Το σκάνδιο στη συνέχεια μπορεί να διαχωριστεί με χρήση όξινων οργανοφωσφορικών παραγόντων με τους οποίους σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι δι-(2-αιθυλεξυλο) φωσφορικό οξύ (HDEHP) και ο 2-αιθυλεξυλο όξινο φωσφορικός 2-μονοαιθυλεξυλικός εστέρας (HEHEHP, PC-88A). Ο πρώτος επιτυγχάνει ανάκτηση του σκανδίου με μόλις 20% ταυτόχρονη εξαγωγή σιδήρου και ο δεύτερος ανακτά έως 90% σκάνδιο με απομόνωση του απο τις περιεχόμενες λανθανίδες και το ύττριο[8]

Στα ιοντο-προσροφητικά κοιτάσματα σπανίων γαιών της Κίνας που οι περιεκτικότητες σε σκάνδιο είναι χαμηλότερες, έως και 10ppm , το μέταλλο είναι διαθέσιμο για απευθείας εκχύλιση με διάλυμα που έχει προσθήκη θεικών αλάτων όπως το $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και την συνέχεια,αφού προστεθεί οξαλικό οξύ, καταβυθίζεται ως οξαλικό άλας μαζί με τα στοιχεία Y και Ln. Τα άλατα των Sc,Y,Ln παίρνουν από φρύξη και μετατρέπονται στα οξείδια τους ,τα οποία στη συνέχεια διαλύονται σε HCL. Στο τελικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας, το σκάνδιο διαχωρίζεται απο τα άλλα δύο μέταλλα σε κύκλους εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες όπου χρησιμοποιείται οργανικό διάλυμα ναφθαινικού οξέος, ισο-οκτανόλης και θειούχο κηροζίνη. Στο δεύτερο κύκλωμα της διεργασίας περιλαμβάνεται ακόμα ένα κατ'αντιροή σύστημα έκπλυσης με αραιό HCL. Το τελικό προϊόν σκανδίουπου λαμβάνεται έχει καθαρότητα 99.99-99.999%.[8][37]

Όσον αφορά την ανάκτηση σκανδίου από την επεξεργασία της τιτανίας,το αρχικό μέταλλευμα εκχυλίζεται σε HCL και στην συνέχεια το TiCl_4 που σχηματίζεται ατμοποιείται και το σκάνδιο μένει στο στερεό υπόλειμα της διεργασίας ή σαν σκόνη ScCl_3 . Το υπόλειμα αυτό μετά από λειοτρίβιση και πύρωση στους 900C παρουσία Na_2CO_3 , θα εκχυλιστεί εν θερμώ με HCl. Από το χλωριούχο διάλυμα σχεδόν όλο το σκάνδιο και μικρό μέρος σιδήρου θα εξαχθούν με τη μέθοδο των οργανικών διαλυτων με χρήση του HDEHP σε κηροζίνη. Ο σίδηρος θα απομακρυνθεί με HCl ενώ το σκάνδιο μετά απο προσθήκη NaOH θα

καταβυθιστεί ως $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Το υδροξείδιο που σχηματίστηκε προηγουμένως θα διαλυθεί με HCl και θα ξανακαταβυθιστεί με χρήση οξαλικού οξέως. Τέλος, μετά από φύξη στους 900C θα σχηματιστεί Sc_2O_3 με καθαρότητα 99%.[8]

Στη Ρωσία η εκμετάλλευση του βωξιτικού καταλοίπου προς εξαγωγή σκανδίου είχε ξεκινήσει επι Ψυχρού Πολέμου με αρχική εκχύλιση με πυκνό και θερμοθειικό οξύ και εν συνεχεία εκχύλιση με πιο αραιά οξέα και στο τέλος ένα στάδιο εξαγωγής με οργανικούς διαλύτες. Στις μέρες μας, οι μηχανικοί της εταιρείας RUSAL έχουν αναπτύξει μια μέθοδο εξαγωγής σκανδίου η οποία διαφημίζεται πως στοχεύει ισόποσα στην ανάκτηση σκανδίου και ταυτόχρονα στην περιβαλλοντική προστασία. Ειδικότερα, χρησιμοποιεί, για εκχύλιση με ανθρακικές ενώσεις, ουσίες όπως το NaHCO_3 και το Na_2CO_3 σε pH πολφού : 9.5-11 το οποίο σταθεροποιείται γύρω από αυτές τις τιμές με εμφύσηση μίγματος αέρα- CO_2 . Το διάλυμα στη συνέχεια θερμαίνεται στους 100C και εξαγωγή του συμπηκνώματος σκανδίου γίνεται σε ένα στάδιο με προσθήκη NaOH και καταβύθιση του υδροξειδίου του.

Η RUSAL τονίζει πως δεν χρησιμοποιεί όξινα ή τοξικά μέσα για την παραγωγή του τελικού προϊόντος του μετάλλου. Προηγούμενες μέθοδοι βασισμένες στην ίδια οικογένεια χημικών ειδών έφερναν ανάκτηση σκανδίου της τάξης του 15% ενώ σήμερα η διεργασία έχει βελτιστοποιηθεί και έχει φτάσει σε ανάκτηση σκανδίου το 39%. Τέλος η εταιρεία δηλώνει πως ακόμα ένα προτέρημα της μεθόδου είναι πως το στερεό υπόλειμμα της διεργασίας δεν υπόκειται σε τέτοιο βαθμό αλλοίωσης που δεν μπορεί να ξαναεπεξεργαστεί για την εξαγωγή και άλλων αξιών αλλά και την απόθεση της καθώς η κατεργασία της μεθόδου μειώνει το pH και την τοξικότητα του αποβλήτου. [38][39]

Η παραγωγή σκανδίου από τον απατίτη προκύπτει από την συσσώρευση του στα κατάλοιπα της διεργασίας παραγωγής λιπασμάτων και αυτή τη στιγμή βίσκεται σε ημι-βιομηχανική κλίμακα. Το σκάνδιο βρίσκεται σε συμπυκνωμα βαδδελείτη το οποίο πυροσυσσωματώνεται στο οποίο στην συνέχεια προστίθεται HCl . Έτσι προκύπτει διάλυμα με $\text{Sc}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{TiO}_2, \text{Th}, \text{U}$ το οποίο μετά από προσθήκη $\text{NH}_3(\text{SO}_4)$ θα διαχωριστεί σε ένα χλωριούχο διάλυμα με Sc και Fe_2O_3 , ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα θα σχηματίσουν σουλφίδια και θα απομακρυνθούν με καταβύθιση. Τέλος με χρήση φωσφορικού τριβουτυλεσθέρα το σκάνδιο θα περάσει στην οργανική φάση και θα απομακρυνθεί από το σίδηρο.[40]

Στις ΗΠΑ το σκάνδιο παρήχθη στο παρελθόν από την εκχύλιση των αποβλήτων της επεξεργασίας τανταλίου, συγκεκριμένα σουλφιδίων του τανταλίου, με νερό και στη συνέχεια

με χρήση HDEHP και PC-88 το σκάνδιο εξήχθει πλήρως μαζί με πολλά άλλα στοιχεία όπως άφνιο, θόριο, ζιργκόνιο, ουράνιο και τιτάνιο.

Πρώτα, για την απομάκρυνση του θορίου χρησιμοποιήθηκε H_2SO_4 ενώ στην συνέχεια ακολούθησαν διαδοχικά στάδια έκπλυσης με HF ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υπόλοιπα στοιχεία με εξαίρεση το ουράνιο. Τελικά, η μέθοδος έπαψε να χρησιμοποιείται λόγω των μεγάλων όγκων HF που χρησιμοποιούνταν γεγονός που οδηγούσε σε περιβαλλοντικά ρίσκα. [8]

3.2. Έρευνες για την εξαγωγή σκανδίου

3.2.1. Εξαγωγή σκανδίου από κατάλοιπα βωξίτη

Το σκάνδιο συνδέεται συχνά με τα μεταλλεύματα αλουμινίου στη φύση: Τα ορυκτά του φωσφορικού αργιλίου μπορεί να περιέχουν 0,01–0,80% Sc_2O_3 , ενώ ο βωξίτης είναι το πιο κοινό μέταλλευμα αλουμινίου που περιέχει οξειδία και υδροξείδια αλουμινίου συχνά με ακαθαρσίες όπως τα οξειδία του σιδήρου. Στην παγκόσμια βιομηχανία αλουμινίου, η διεργασία Bayer είναι η κύρια διεργασία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία του βωξίτη, κατά την οποία ο λειοτριβημένος βωξίτης εκχυλίζεται υπο πίεση στους 140–300 °C σε καυστικό διάλυμα NaOH για τη διαλυτοποίηση του αλουμινίου. Για κάθε τόνο αλουμίνιας που παράγεται, αφήνεται περίπου ίση ποσότητα καταλοίπου της διεργασίας Bayer γνωστού ως ερυθρά ιλύς, έτσι η παγκόσμια ετήσια παραγωγή ερυθράς ιλύος ξεπερνά τους 150 εκατομμύρια τόνους [8][31]. Η ερυθρά ιλύς αποτελείται κυρίως από σίδηρο, ασβέστιο, αλουμίνιο, πυρίτιο, τιτάνιο και νάτριο και επίσης περιέχει μικρές ποσότητες στοιχείων οικονομικού ενδιαφέροντος όπως το βανάδιο, ζιρκόνιο, νιόβιο και στοιχεία σπανίων γαιών συμπεριλαμβανομένου του ύττριου, σκάνδιο και λανθανίδες. Από τις σπάνιες γαίες το σκάνδιο συγκεντρώνει το 95% της αξίας λόγω της υψηλής τιμής του. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η περίπτωση του Ελληνικού βωξίτη στο οποίο το κατάλοιπο το σκάνδιο βρίσκεται σε συγκέντρωση 130 ppm. Η σύνθεση της ερυθράς ιλύος αλλάζει ανάλογα με τις τοποθεσίες εξόρυξης του βωξίτη και τις μέθοδοι επεξεργασίας του μεταλλεύματος καθώς και την τεχνολογία Bayer.



Εικόνα 3-2: Σωρός απόθεσης βωξιτικού καταλοίπου στην Γκάνα

Δεχόμενοι ότι ο μέσος όρος της περιεκτικότητας σε Sc_2O_3 στην ερυθρά ιλύ είναι 50 ppm και το 80% του σκανδίου από τα 150 εκατομμύρια t ερυθράς ιλύος κατάφερε να ανακτηθεί, τότε η ποσότητα του Sc_2O_3 θα έφτανε τους 6.000 τόνους. Επομένως, τα κατάλοιπα της μεθόδου Bayer μπορεί να είναι μια εν δυνάμει μεγάλη πηγή σκανδίου. [8]

Πίνακας 3-1: Συστάσεις ερυθράς ιλύος[8]

ΧΩΡΑ	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	SiO_2	TiO_2	Na_2O	Sc_2O_3
Αυστραλία	28.5-56.9	15.6-24.0	2.3-5.3	3.0-30.0	3.1-8.0	2.2-8.6	-
Βραζιλία	45.6	15.1	1.2	15.6	4.3	7.5	-
Κίνα	3.0-6.2	5.0-8.6	34.0-39.5	19.0-20.8	2.1-3.6	2.1-4.5	41.2-92.5
Γερμανία	44.8	16.2	5.2	5.4	12.3	4.0	-
Ελλάδα	42.5	15.6	19.7	9.2	5.9	2.4	105-156
Ιταλία	15.2	24.7	4.2	18.6	6.2	11.7	-
Τζαμάικα	42.3	16.4	9.1	7.8	6.0	4.6	150-172
Ρωσσία	19.7-46.0	11.8-15.4	10.6-30.2	5.2-8.5	6	5	80-120

Ισπανία	35.7	21.2	5.5	4.4	11.5	3.6	-
ΗΠΑ	35.5	18.4	7.73	8.5	6.31	6.1	-

Έχει διαπιστωθεί πως το σκάνδιο στον κατάλοιπο του Ελληνικού Βωξίτη βρίσκεται στις μέσα ορυκτολογικές φάσεις του αιματίτη (55%) και του γκαιτίτη (25%), ενώ ένα μικρότερο ποσοστό (10%) συναντάται στο $ZrSiO_4$ και σε άλλες φάσεις όπως ο βοαιμίτης, το διάσπορο και άλλες φάσεις που περιέχουν τιτάνιο. Τα παραπάνω συμπεράσματα εξήχθησαν μετά από τις ααλύσεις πειραμάτων απευθείας εκχύλισης της ερυθράς ιλύος με όξινο θειικό 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο, το οποίο είναι ένα αντιδραστήριο της κατηγορίας των όξινων ιονικών ρευστών, όπου επιτεύχθηκε -ετεροχρονισμένη- εκχύλιση του Sc και του Ti σε ποσοστά 80% και 90% αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα διαλύθηκε και σχεδόν όλος ο Fe μαζί με το Sc και τέλος υπήρχε μικρή κατανάλωση του ιονικού ρευστού λόγω του ριεχόμενου Ca στο κατάλοιπο.[31]

Πλήθος δοκιμών εκχύλισης σκανδίου από την ερυθρά ιλύ έχουν γίνει για απευθείας εκχύλιση με θειικό οξύ διαφόρων συγκεντρώσεων και για πληθώρα πειραματικών παραμέτρων. Μεταξύ των διαφόρων ερευνών που πραγματοποιήθηκαν, σχεδιάστηκαν και πειράματα με βάση την Αρχή Σχεδιασμού Taguchi, η οποία με χρήση στατιστικής στοχεύει στο να μπορεί ένα υπό μελέτη σύστημα να αποδώσει αποτελέσματα πολυκριτηριακά χωρίς να είναι απαραίτητο να γίνουν αριθμητικά υπέρογκα πειράματα. Συγκεκριμένα η εν λόγω έρευνα κατέλειξε πως το σκάνδιο, αλλά και ο σίδηρος, διαλυτοποιούνται καλύτερα με χρήση ισχυρών οξέων, αυξημένη θερμοκρασία εκχύλισης και υψηλούς λόγους κλάσματος στερεών-υγρών. Για το σκάνδιο σημαντικότερος ήταν ο παράγοντας του κλάσματος (επιρροή στην εκχύλιση κατά 59%) ενώ για τον σίδηρο αυτός της θερμοκρασίας (επιρροή στην εκχύλιση κατά 81%). Εν τέλει η μέθοδος Taguchi προέβλεψε- και επαληθεύτηκε πειραματικά- πως για την εκχύλιση του σκανδίου οι βέλτιστες συνθήκες ανάκτησης βρίσκονται στο συνδυασμό 6M H_2SO_4 , 85 C και αναλογία στερεών/υγρών 30%. Αυτές οι συνθήκες προέκυψαν ωστόσο χωρίς να παραμετροποιηθούν στη παραπάνω μέθοδο οι ακαθαρσίες που εκχυλίζονται παράλληλα.[32]

Ένα από τα συνήθη προβλήματα που προκύπτουν στις υδρομεταλλουργικές κατεργασίες υλικών που περιέχουν διοξείδιο του πυριτίου, όπως το βωξιτικό κατάλοιπο που περιέχει 7% SiO_2 , είναι ο σχηματισμός πυριτικής γέλης (silica gel). Ο σχηματισμός της γέλης αυτής συναντάται σαν αποτέλεσμα του πολυμερισμού μονομερών από $Si(OH)_4$ σε μεγαλύτερη

αλυσίδα που ύστερα σχηματίζει κολλοειδές. Όταν συμβεί ο σχηματισμός του κολλοειδούς αυτού μπορεί να παγιδευτεί υγρό διάλυμα ενδιάμεσα (δημιουργία της γέλης), γεγονός που δυσχεραίνει τους χειρισμούς για την επεξεργασία του δείγματος καθώς και τον διαχωρισμό στερεών υγρών (διήθηση). Για την αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού μελετήθηκε σαν διάλυμα εκχύλισης ο συνδυασμός της ανάμιξης 2.5M H₂O₂ και 2.5M H₂SO₄ στους 90C και τελικά επιτεύχθηκε ανάκτηση σκανδίου και τιτανίου 68% και 91% αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα επιτεύχθηκε και καταστολή του σχηματισμού της γέλης πυριτίου.[33]

Ακόμα, στην εταιρεία “Αλουμίνιον της Ελλάδος” έχει αναπτυχθεί σε πιλοτική κλίμακα μονάδα επεξεργασίας του βωξιτικού αποβλήτου της εταιρείας προς ανάκτηση αξιών αναμεσαίτους και το σκάνδιο. Εκεί, το βωξιτικό απόβλητο εκχυλίζεται σε διάλυμα θεικού οξέος και στη συνέχεια κατεργάζεται από ιοντο-εκλεκτικές τεχνολογίες ρητίνης (Selective Ion-Exchange Resins, SIR) και τέλος περνά από ένα στάδιο καταβύθισης για την ανάκτηση του σκανδίου. Στα πλαίσια της προσπάθειας αυτής επιτεύχθηκε η λήψη συμπηκνώματος σκανδίου 22% w/w από το κατάλοιπο της εταιρείας που περιείχε 70-100 mg/kg σε σκάνδιο. Ταυτόχρονα μελετήθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες φόρτωσης της ρητίνης και η εκλεκτικότητα της στο σκάνδιο σε σχέση με το περιεχόμενο σίδηρο και τιτάνιο. Τέλος, μετά από την όξινη εκχύλιση του βωξιτικού κατάλοιπο, εξουδετερωμένο πια, βρέθηκε πως μπορεί να αξιοποιηθεί στην βιομηχανία του τσιμέντου, βελτιώνοντας έτσι την διεργασία από άποψη βιωσιμότητας.[42]

3.2.2. Εξαγωγή σκανδίου από άλλες πηγές

Στις Φιλιπίνες, η εξαγωγή σκανδίου από από λατεριτικά μεταλλεύματα νικελίου κοβαλτίου μελετάται με όξινη εκχύλιση σε υψηλή πίεση, όπου ύστερα τα διαλυμένα πολύτιμα μέταλλα, όπως Ni, Co και Sc, μπορούν να δεσμευθούν με εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες και ιοντοεναλλαγή. Ακαθαρσίες όπως Cr, Mn, Al, Ti, Zr, Th και U διαλύονται κατά την εκχύλιση με υψηλή πίεση και καθιστούν τη διαδικασία εκχύλισης του σκανδίου περίπλοκη. Στο πλαίσιο σχετικών ερευνών μελετήθηκαν, χημικά αντιδραστήρια όπως τα TOPO, Cyanex 272, Primene JM-T, DEHPA και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάκτηση σκανδίου. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης σκανδίου σε αυτά τα μεταλλεύματα και τις όμοιες χημικά συμπεριφορές των ακαθαρσιών και του σκανδίου, που προκάλεσαν μεγάλη κατανάλωση των αντιδραστηρίων, η συγκεκριμένη εφαρμογή της μεθόδου με εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες φαίνεται να είναι δύσκολη.

Ως εκ τούτου, έχει αποδειχθεί ότι η εφαρμογή της ανταλλαγής ιόντων μαζί, με την εκχύλιση με διαλύτη, βοηθά στην εκχύλιση και ανάκτηση του σκανδίου του συστήματος. Στην αναφερόμενη μελέτη, μετάλλευμα σε λατεριτική δομή εκχυλίστηκε με θειικό οξύ σε δοχείο πίεσης και συνθήκες υψηλής θερμοκρασία.. Το pH του μεταλλοφόρου διαλύματος που λήφθηκε από την εκχύλιση, ρυθμίστηκε μεταξύ 1,5 και 2,5 χρησιμοποιώντας ως παράγοντα εξουδετέρωσης το υδροξείδιο του νατρίου ή και το οξείδιο του ασβεστίου. Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας εξουδετέρωσης, καταβυθίστηκε ίζημα μετά την εξουδετέρωση. Σε αυτό το στάδιο, το ίζημα περιλαμβάνει ακαθαρσίες όπως αλουμίνιο και σίδηρο και το διάλυμα μετά την εξουδετέρωση περιλαμβάνει πολύτιμα στοιχεία όπως Ni, Co και Sc. Το ληφθέν αυτό διάλυμα εκτέθηκε σε θειωτική διεργασία χρησιμοποιώντας παράγοντα θείωσης για την εκχύλιση των μετάλλων Ni, Co και Zn. Μετά από αυτό, το διάλυμα, το οποίο περιλαμβάνει σκάνδιο, ακολούθησε διαδικασία ιοντοεναλλαγής. στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκε το Diaion CR11, το οποίο είναι μια χηλική ρητίνη με λειτουργική ομάδα ιμινοδιασσετικού οξέος. Το πλούσιο σε σκάνδιο διάλυμα που προέκυψε εκτέθηκε σε στάδιο συμπύκνωσης, εκχύλισης με οργανικό διαλύτη, στάδιο καταβυθίσεως και στη συνέχεια έψησης για περαιτέρω καθαρισμό. Ως αποτέλεσμα αυτών των βημάτων, ελήφθη οξείδιο σκανδίου υψηλής καθαρότητας με ανάκτηση περίπου 95%. [41]

Ο βολφραμίτης, ο οποίος είναι ορυκτός πόρος του βολφραμίου που περιέχει σίδηρο-μαγγάνιο, και ο σχελίτης, που είναι ορυκτό βολφραμίου με περιεχόμενο ασβέστιο, περιέχουν συχνά ίχνη σκάνδιο στις δομές τους. Το σκάνδιο αυτό εμπλουτίζεται στο κατάλοιπο που προκύπτει μετά την επεξεργασία των μεταλλευμάτων του βολφραμίου. Πειράματα για την ανάκτηση του σκανδίου σε απόβλητα μεταλλεύματος βολφραμίου έδειξαν ότι μπορεί να επιτευχθεί εξαγωγή του σκανδίου με τη χρήση ρητινών ιοντοεναλλαγής. Σε αυτό το πλαίσιο, στο προηγούμενος εκχυλισθέν διάλυμα καταλοίπου εφαρμόστηκε η διαδικασία ιοντοεναλλαγής με χρήση ρητίνης εμποτισμένης με HDEHP και στο αποτέλεσμα αυτής της μελέτης το σκάνδιο εξάγεται με ελάχιστες προσμίξεις και σχεδόν 100% ανάκτηση. Σε άλλη μελέτη, το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης που παρήχθη από εκχύλιση υπό πίεση με συμπυκνωμένο HCl, ήρθε σε επαφή σε ρητίνη εμποτισμένη με PC-88A σε διάταξη στήλης ιοντοεναλλαγής και στη συνέχεια σκάνδιο εκλούστηκε από τη ρητίνη στην οποία είχε ροφηθεί. Για τέτοιους τους τύπους μεταλλευμάτων, το κυριότερο λειτουργικά πρόβλημα στην ανάκτηση σκανδίου είναι το θόριο, το οποίο παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά με αυτή του σκανδίου. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί στοχευμένες διεργασίες ιοντοεναλλαγής για τον διαχωρισμό του σκανδίου και του θορίου. Στις μελέτες

αυτές, το διάλυμα που περιέχει σκάνδιο και θόριο ήρθε σε επαφή με ρητίνη ισχυρής κατιοντοεναλλαγής αφότου του pH ρυθμίστηκε περίπου στο 2. Ως ρητίνη ισχυρής κατιονεναλλαγής χρησιμοποιήθηκε η Amberlite IR 118, η οποία διαθέτει τη λειτουργική ομάδα του σουλφονικού οξέος. Μετά το στάδιο της φόρτωσης της ρητίνης, το σκάνδιο λήφθηκε χρησιμοποιώντας μικτό διάλυμα διγλυκολικού οξέος και HCl. Τέλος, το θόριο, το οποίο ήταν ακόμη φορτωμένο στην ρητίνη, εκχυλίστηκε με 6M HCl.[41]

Σε μια άλλη μελέτη, που πραγματοποιήθηκε εξαγωγή σκανδίου από απόβλητα μεταλλεύματος βολφραμίου που περιείχαν σίδηρο και μαγγάνιο, πριν από τη διαδικασία ιοντοεναλλαγής, τα Fe^{3+} και Mn^{4+} ανήχθησαν στη δισθενή μορφή τους χρησιμοποιώντας αναγωγικούς παράγοντες. Το κυοφορούν μεταλλοφόρο διάλυμα της εκχύλισης εισήχθη σε στήλες ιοντοεναλλαγής μετά από ρύθμιση του pH στο 2. Χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη Amberlite IRC 718, η οποία έχει μια λειτουργική ομάδα ιμινοδιασσετικού οξέος η οποία μετά το στάδιο φόρτωσης, εκπλύθηκε με αραιό οξύ για να απομακρυνθούν τα βασικά μέταλλα καθώς και τα στοιχεία σπάνιων γαιών εκτός του σκανδίου. Μετά από αυτό το στάδιο της έκπλυσης, το προσροφημένο σκάνδιο της ρητίνης εκλούστηκε με χρήση αραιού υδατικού διαλύματος διγλυκολικού οξέος. Τέλος, στο διάλυμα του σκανδίου πραγματοποιήθηκε καταβύθιση και ύστερα με διήθηση παραλήφθηκε ίζημα σκανδίου.[41]

Πηγή σκανδίου μπορεί επίσης να θεωρηθούν οι υπολογίσιμες ποσότητες σκανδίου πουχάνονται κατά τη διάρκεια της παραγωγής κραμάτων όπως Fe-Sc, Al-Sc και Mg-Sc, λόγω της υψηλής δραστηριότητας που έχει με το οξυγόνο το φθόριο και το χλώριο. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο κάτω από υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να συναντάμε συχνά στις σκωρίες (drosses) των κραμάτων Sc-Mg υψηλή περιεκτικότητα σε σκάνδιο, της τάξης του 15%. Από το υλικό αυτό σχεδόν το 100% του σκανδίου ανακτήθηκε και διαχωρίστηκε από το μαγνήσιο μετά από ένα στάδιο όξινης εκχύλισης με HCl και στη συνέχεια εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες με χρήση του παράγοντα HDEHP. Στο απόβλητο της τελευταίας διεργασίας παραμένει η ολότητα του μαγνησίου και το 90% του σιδήρου ο οποίος μπορεί να απομακρυνθεί από το οργανικό διάλυμα με εκπλύσεις από αραιό διάλυμα HCl. Το σκάνδιο από το οργανικό διάλυμα εξευγενίστηκε με χρήση διαλύματος NaOH έτσι ώστε να καταβυθιστεί ως $ScOH_3$ μετά από πύρωση παράγεται συμπύκνωμα οξειδίου του σκανδίου με περιεκτικότητα 65% σε σκάνδιο. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ανάκτηση σκανδίου από αντίστοιχα κράματα αλουμινίου και σιδήρου αντί μαγνησίου.[8]

Ακόμα έχουν γίνει έρευνες στην Β. Κορέα γύρω από την εκμετάλλευση των καταλοίπων του φεργκουσονίτη, ο οποίος είναι ορυκτό που περιέχει πληθώρα σπανίων γαιών κυρίως όμως νεοδύμιο. Η επεξεργασία του φεργκουσονίτη αφήνει ως κατάλοιπο της εκχύλισης του μια ημιρρευστη πάστα άλατος ΚΟΗ η οποία έχει υψηλή περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες, κάλιο, θόριο, ουράνιο και ασβέστιο. Ενώ το περιεχόμενο σε Sc βρέθηκε να είναι 0.94%. Η μέθοδος στη οποία κατέληξαν ήταν αρχική απομάκρυνση του καλίου με νερό και στη συνέχεια εκχύλιση του σκανδίου με ΗCl. Για τον διαχωρισμό του Sc από άλλα μέταλλα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με οργανικό διαλυτή την τριβουτυλική φωσφάτη (TBP). Τέλος το σκάνδιο καταβυθίστηκε με χρήση οξαλικού οξέος.[44]

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΘΕΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

4.1. Τεχνικές εξαγωγής με Οργανικούς Διαλύτες

4.1.1. Όξινοι Διαλύτες

Περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις του φωσφόρου, καρβοξυλικά και σουλφονικά οξέα με χαρακτηριστικές ομάδες -POOH, -COOH και -SO₃H. Γενικώς, για χαμηλές τιμές φόρτωσης της οργανικής φάσης σε μέταλλα, η εκχύλιση εκφράζεται από την αντίδραση :



Τα πιο ευρέως διαδεδομένα εκχυλιστικά μέσα του οργανικού φωσφόρου διακρίνονται σε φωσφορικά, φωσφονικά και φωσφινικά οξέα. Συγκεκριμένα, το δι-(2-αιθυλεξυλο) φωσφορικό οξύ, γνωστό στη βιβλιογραφία και ως HDEHP, είναι το πιο δημοφιλές μέσο της κατηγορίας των οργανικών διαλυτών όσον αφορά τον διαχωρισμό του Sc από άλλα μέταλλα.

Σε θεικά διαλύματα 1-5 M H₂SO₄ που περιείχαν Fe, Al, Mg, Th, Ce και λανθανίδες, με χρήση HEHEHP το σκάνδιο βρίσκεται σε προτεραιότητα στη σειρά εξαγωγής σε σχέση με τα Th, Ce ενώ μόλις το 20% του Fe εξήχθη μαζί με το Sc. Ακόμη, για τους οργανικούς διαλύτες Cyanex 272, Cyanex 302, Cyanex 301 μελετήθηκε σε όξινα θεικά διαλύματα η σειρά εξαγωγής μεταξύ Sc, Zr, Th, Fe και Lu και βρέθηκε πως σε χαμηλές οξύτητες το Sc έχει μεγάλη απόληψη (82%, 78% και 75% αντίστοιχα) και την προτεραιότητα στην σειρά εξαγωγής, πίσω μόνο από το Zr. Η απόληψη στα μέσα αυτά ήταν μικρότερη από αυτή του HDEHP αλλά η απομάκρυνση από το οργανικό μέσο ήταν ευκολότερη. Ο μηχανισμός εξαγωγής του σκανδίου από τα οργανοφωσφορικά αντιδραστήρια σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος γίνεται με απώλεια πρωτονίου από τον διαλύτη ώστε να σχηματιστεί σύμπλοκο με το ιόν του Sc⁺³. [45]

4.1.2. Βασικοί Διαλύτες

Τα βασικά εκχυλιστικά μέσα συνήθως περιλαμβάνουν πρωτοταγής, δευτεροταγής και τριτοταγής αμίνες καθώς και τετραδικά άλατα αμμωνίου συνδιασμένα με ιόντα αλογονιδίων. Η εξαγωγή του μετάλλου από τις αμίνες σχετίζεται άμεσα με την ικανότητα των μεταλλικών ιόντων να σχηματίσουν σύμπλοκα στην υδατική φάση τα οποία θα

εξαχθούν από τις αμίνες μέσω ιοντοεναλλαγής. Αποτελεσματικός παράγοντας για την ανάκτηση σκανδίου από απόβλητα ουρανίου ήταν η πρωτοταγής αμίνη PRIMENE JMT διαλυμένη σε κηροζίνη. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιτεύχθηκε πολύ καλός διαχωρισμός του σκανδίου από το σίδηρο με εξαίρεση κάποια ίχνη σιδήρου τα οποία απομακρύνθηκαν με χρήση ισχυρώς όξινου διαλύματος NaCl. Αντίστοιχα βασικές συνθήκες εξετάστηκαν αλλά ο σχηματισμός καταβυθισθέντος $\text{Sc}(\text{OH})_3$ δυσχαίρυνε την διαδικασία εξαγωγής. Η εξαγωγή σκανδίου από όξινα θειικά διαλύματα επιχειρήθηκε από την πρωτοταγής αμίνη N1923 με καλό συντελεστή διαχωρισμού σε $\text{pH}=2$. [45]

4.1.3. Διαλυτοποιητικοί παράγοντες

Τα αντιδραστήρια αυτά περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις που περιέχουν ομάδες όπως οι κετόνες οι αιθέρες και οι φωσφάτες. Ο μηχανισμός της εξαγωγής του μετάλλου στηρίζεται στην διαλυτοποίηση των ουδέτερων ανόργανων μορίων ή συμπλόκων. Τα CYANEX923 και CYANX925 (φωσφινικά οξείδια) μελετήθηκαν για την εξαγωγή σκανδίου από διαλύματα πυκνού θειικού οξέος. Το CYANEX923 απέδωσε καλύτερα στο εύρος 2 -7 M θειικού οξέος και στην ανάκτηση σκανδίου αλλά και στο διαχωρισμό του από το σίδηρο. Από την άλλη η CYANX925 επέτυχε καλό διαχωρισμό στο αυστηρότερο εύρος των 6-8 M θειικού οξέος. Να σημειωθεί ότι και τα δύο αντιδραστήρια σε χαμηλές συγκεντρώσεις εξάγουν ξανά σχεδόν όλο το σκάνδιο αλλά δεν υπάρχει διαχωρισμός από το σίδηρο. Το διάλυμα αποβλήτων από τη διεργασία παραγωγής του TiO_2 έχει οξύτητα της τάξης των 2 M θειικό οξύ και γι' αυτό προτείνεται η CYANEX923 ως καταλληλότερο αντιδραστήριο αντί για το TBP και το HDEHP για το διαχωρισμό του σκανδίου από τα Ti, Fe και Lu. Έχει παρατηρηθεί ότι η παραγωγή σκανδίου αυξάνεται με την οξύτητα μαρτυρώντας τον μηχανισμό διαλυτοποίησης για την εξαγωγή του.[45]

4.1.4. Συνεργητικές Μέθοδοι

Αρκετά πειράματα έχουν διεξαχθεί με στόχο την διερεύνηση των αποτελεσμάτων της συνέργειας δυο οργανικών διαλυτών για την ανάκτηση Sc από θειικά διαλύματα. Μια από τις περιπτώσεις αυτές είναι η χρήση Cyanex 272 και Cyanex 923 η οποία έδειξε πως ο συνδυασμός των δυο διαλυμάτων είναι αισθητά ισχυρότερος από την ανεξρτητη χρήση τους με συντελεστή συνέργειας ίσο με 5.40 σε ελαφρώς όξινες συνθήκες ,καθώς επίσης και πως το οξαλικό οξύ είναι το καλύτερο μέσο για να ληφθεί στη συνέχεια το Sc από το οργανικό διάλυμα.[46]

Στην προσπάθεια να σχεδιαστεί ένα σύστημα υψηλής εκλεκτικότητας και απόδοσης για την εξαγωγή Sc από τα θειικά απόβλητα της βιομηχανίας του Ti, συνδυάστηκε το D2EHPA και

η αμίνη N1923 με αποτέλεσμα η μέγιστη τιμή του συντελεστή συνέργειας να φτάσει το 12.5 σε διάλυμα με χαμηλή συγκέντρωση σε H₂SO₄. Ακόμα, το 90% του Sc εξευγενίστηκε από την οργανική φάση με χρήση νιτρικού οξέος.[47]

5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει σαν αντικείμενο τη μελέτη της ανάκτησης σκανδίου από όξινα διαλύματα εκχύλισης χρησιμοποιώντας την τεχνική της ιοντοεναλλαγής.

Συγκεκριμένα, στη Διπλωματική Εργασία μελετάται η ανάκτηση σκανδίου από κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης (ΚΔΕ) το οποίο έχει προκύψει έπειτα από όξινη εκχύλιση καταλοίπων βωξίτη με θειικό οξύ. Το διάλυμα αυτό έχει παραχθεί στη πιλοτική μονάδα του εργοστασίου “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ” της εταιρείας ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ. Στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας δοκιμάζονται πέντε διαφορετικές εμπορικές ρητίνες ιοντοεναλλαγής και συγκρίνεται η απόδοση τους ως προς την ικανότητα και εκλεκτικότητα τους στην εξαγωγή του σκανδίου.

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1. Εισαγωγή

Μελετάται πειραματικά η μεταφορά Sc από το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης (ΚΔΕ) του βωξιτικού καταλοίπου σε 5 εμπορικές ρητίνες. Μέσω των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν μελετώνται :

- Οι ανακτήσεις που κατάφερε η κάθε ρητίνη στα στοιχεία Fe,Ti,Sc.
- Η ικανότητα φόρτισης της κάθε ρητίνης (q_e) στα παραπάνω μέταλλα.

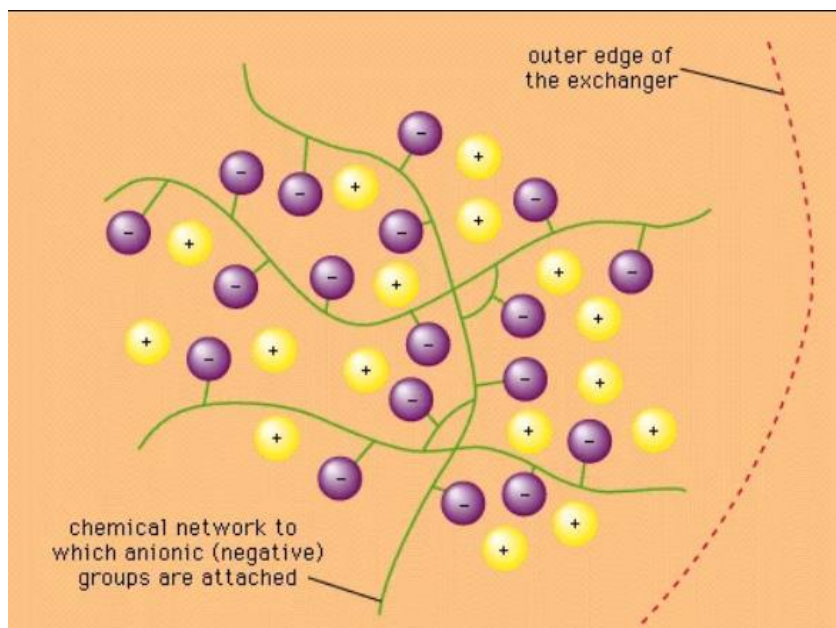
6.2. Πρώτες ύλες

6.2.1. Ρητίνες Ιοντοεναλλαγής

Ως αντίδραση της ιοντοεναλλαγής ,καλείται οποιαδήποτε αντίδραση μεταξύ δύο ουσιών που περιλαμβάνει ανταλλαγή ενός ή περισσότερων ιόντων.

Όταν μια ιοντική ουσία διαλύεται στο νερό, τα ιόντα απελευθερώνονται από τους περιορισμούς που τα συγκρατούσαν μέσα στην κρυσταλλική διάταξη και κινούνται μέσα στο διάλυμα με μια σχετική ελευθερία. Ορισμένα αδιάλυτα υλικά που φέρουν θετικά ή αρνητικά φορτία στις επιφάνειές τους αντιδρούν με τα ιοντικά διαλύματα για να αποσπάσουν ιόντα επιλεκτικά, αντικαθιστώντας τα με ιόντα άλλων ειδών.

Οι δύο προϋποθέσεις για την πραγματοποίηση της ιοντοεναλλαγής είναι α) σταθερές θέσεις ιοντικών φορτίων σε ένα υποστηρικτικό υλικό (δίκτυο) και β) διαπερατότητα του υλικού του δικτύου ως προς ένα διάλυμα. Τα σταθερά φορτία μπορεί να είναι αρνητικά ή θετικά και τα κινητά ιόντα πρέπει να έχουν αντίθετο φορτίο από τα σταθερά ιόντα. [7]



Εικόνα 6-1: Χημικό δίκτυο με χαρακτηριστικές ανιονικές ομάδες.[7]

Ρητίνη ιοντοεναλλαγής ονομάζεται οποιαδήποτε υλικό από μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων -συνθετικά πολυμερισμένων- και που περιέχει θετικά ή αρνητικά φορτισμένες θέσεις που μπορούν να προσελκύσουν ένα ιόν του αντίθετου φορτίου μέσα από ένα περιβάλλον διάλυμα. Οι ρητίνες συνήθως αποτελούνται από ένα συμπολυμερές στυρολίου-διβινυλοβενζολίου ,αλλά και από άλλες συνθέσεις, όπως πολυμερή μεθακρυλικού οξέος-διβινυλοβενζολίου καθώς και φαινόλης-φορμαλδεΰδης. Οι ηλεκτρονικά φορτισμένες ομάδες είναι συνήθως άλατα σουλφονικού ή καρβοξυλικού οξέος ή άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίας. Οι ρητίνες που περιέχουν ομάδες οξέος ταξινομούνται ως όξινες ρητίνες ή κατιονικές επειδή ανταλλάσσουν θετικά φορτισμένα ιόντα, όπως ιόντα υδρογόνου και ιόντα μετάλλου. Αυτές που περιέχουν ομάδες αμμωνίου θεωρούνται βασικές ή ανιονικές ρητίνες επειδή ανταλλάσσουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα, συνήθως ιόντα υδροξειδίου ή ιόντα αλογονιδίων. Μερικές από τις χρήσεις των ρητινών ιοντοεναλλαγής είναι η κατάλυση, ο εξευγενισμός του βιοντίζελ, ο καθαρισμός των υδάτων και ο διαχωρισμός των μετάλλων.[7]

Πίνακας 6-1: Ιδιότητες των ρητινών που χρησιμοποιήθησαν

Όνομασία Ρητίνης	Εταιρεία	Χαρακτηριστική Ομάδα	Πλεγματική Δομή	Χωρητικότητα (Capacity)	Αρχική Μορφή	Κατηγορία
LSC 730	SEPLITE	Μονοφωσφονική	Διασταυρούμενη	18g/l Fe	H ⁺	Χειλική

LSC 790	SEPLITE	Εμποτισμένη με D2EHPA	Πολυμερές στυρολίου-διβινυλοβενζολίου	Min 1,3 eq/l	H ⁺	Ασθενώς Όξινη
TP260	LEWATIT	Αμινομεθυλικό Φωσφονικό οξύ	Διασταυρούμενο πολυστυρόλιο	Min 2,3 eq/l	Na ⁺	Ασθενώς Όξινη
IRC 747	AMBERLITE	Αμινοφωσφονική	Στυρόλιο διβινυλοβενζόλιο	Min 1,7 eq/l	Na ⁺	Ασθενώς Όξινη
IRC 120	AMBERLITE	Σουλφονικό οξύ	Γέλη στυρολίου-διβινυλοβενζολίου	Min 1,8 eq/l	Na ⁺	Ασθενώς Όξινη

1. Ρητίνη AMBERLITE IRC747

Πρόκειται για μια ρητίνη μακροπορόδους δομής πολυστυρενικού πλέγματος, διασταυρούμενου με διβινυλοβενζόλιο (DVB). Ακόμα περιέχει και αμινοφωσφονικές ομάδες οι οποίες έχουν τάση να σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τα μεταλλικά ιόντα. Παραδίδεται σε κατιονική μορφή Na⁺ και μπορεί να αντικατασταθεί με H⁺ σε ποσοστό έως και 45%. [53]

2. Ρητίνη AMBERLITE 120

Η ρητίνη αυτή σχεδιάστηκε για γενική εφαρμογή σε αφαλάτωση και έχει δοκιμαστεί σε κλίμακα βιομηχανικών προβλημάτων που την έχουν αναδείξει ως αξιόπιστη λύση από άποψη χωρητικότητας, διάρκειας ζωής και ανθεκτικότητας, ειδικά σε θέματα επεξεργασίας υδάτων και υδατικών αποβλήτων. [52]

3. Ρητίνη LSC 730

Διαθέτει χαρακτηριστική μονοφωσφονική ομάδα και έχει σχεδιαστεί για να αντέχει μηχανικές πιέσεις αλλά και οσμωτικά σοκ, ενώ διαθέτει και μεγάλη ικανότητα φόρτισης. [54]

4. Ρητίνη LSC 790

Πρόκειται για μακροπορώδη διασταυρούμενη ρητίνη πολυστηρενίου η οποία είναι εμποτισμένη με τον παράγοντα D2EHPA. Είναι σχεδιασμένη για ανάκτηση Sc και Zn και προτείνεται να λειτουργεί καλύτερα σε pH κοντά στην τιμή 4. [55]

5. Ρητίνη TP260

Πρόκειται για μια ασθενώς όξινη κατιονική ρητίνη που διαθέτει χειλική ομάδα αμινομεθυλοφωσφονικού οξέος και έχει εκλεκτικότητα σε βαρέα μεταβατικά μέταλλα , αλκάλια καθώς και στο ουράνιο. Η βέλτιστη απόδοση της ρητίνης μπορεί να κινείται σε εύρος pH 1-12.[51] Ακόμα, έχει βρεθεί πως η ρητίνη αυτή μπορεί να επιτύχει έως και 99% ανάκτηση Ινδίου από όξινο διάλυμα εκχύλισης σκόνης αποβλήτων από οθόνες υγρών κρυστάλλων και πως ροφά με αργούς ρυθμούς ιόντα τρισθενούς σιδήρου.[56]

Οι ρητίνες TP260,IRC747 και LSC 790 πριν τη χρήση τους πέρασαν από 3 κύκλους προετοιμασίας κατά την οποία εκτέθηκαν σε 1 M HCl με σκοπό να υποστούν τη μέγιστη δυνατή πρωτονίωση, δηλαδή η ιονική μορφή τους από Na^+ να γίνει όσο το δυνατόν μορφή H^+ .

Όλες οι ρητίνες θα ζυγίζονται ξηρές ,μετά από επαρκή παραμονή σε φούρνο των 60 C.

6.2.2. Διάλυμα Εκχύλισης του Βωξιτικού Καταλοίπου (ΚΔΕ)

Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα έχει προκύψει από την εκχύλιση του βωξιτικού καταλοίπου με H_2SO_4 και παραλήφθηκε έτοιμο από το εργοστάσιο της “Αλουμίνιον της Ελλάδος”.

Πίνακας 6-2: Τυπική σύσταση του βωξιτικού καταλοίπου

	Fe	Al	Ti	Na	Sc
ppm	298.108	132.811	28.885	14.833	104

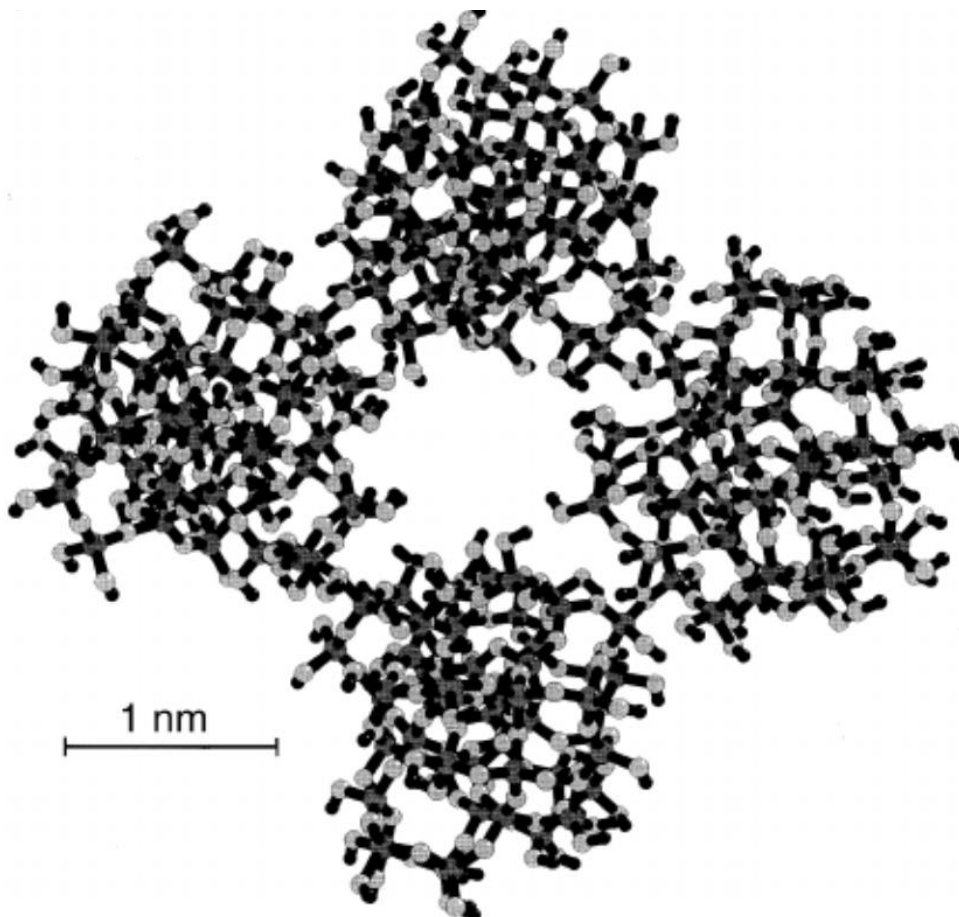
6.3. Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες

6.3.1. Προετοιμασία διαλύματος για πείραμα

Αρχικά, ποσότητα από το ΚΔΕ διηθούταν υπο κενό ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες. Ογκομετρούταν ποσότητα 1 λίτρου από το διηθημένο ΚΔΕ, και στη συνέχεια τοποθετούταν σε κωνική φιάλη. Στη συνέχεια, στη κωνική φιάλη το διάλυμα οξιζιζόταν με προσθήκη ογκομετρημένης ποσότητας πυκνού θεικού οξέρος και προζυγισμένης ποσότητας ρηνισμάτων σιδήρου. Το στόμιο της κωνικής φιάλης σφραγιζόταν με ειδική μεμβράνη και η φιάλη τοποθετούταν σε συσκευή περιστροφικής ανάδευσης .

Μετά το πέρας της ανάδευσης το διάλυμα διηθούταν ακόμη μια φορά και το διάλυμα που συλλέγονταν είναι αυτό που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα φόρτισης των ρητινών.

Η οξίνιση γινόταν με σκοπό την καταστολή της δημιουργίας της γέλης οξειδίου πυριτίου (silica gel) ώστε να μην δυσχεραίνεται η διαδικασία της διήθησης και να μην υπάρχει απώλεια διαλύματος μέσα στα κολλοειδή εγκλείσματα που σχηματίζονται.



Εικόνα 6-2: Μοριακό μοντέλο της γέλης οξειδίου του πυριτίου.[50]

Η προσθήκη των ρηνισμάτων μεταλλικού σιδήρου γινόταν για την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου του ΚΔΕ σε δισθενή, καθώς ο τρισθενής Fe_3^+ θα μείωνε την ρόφηση του Sc_3^+ στην ρητίνη λόγω του κοινού σθένους +3 ,που για το σκάνδιο είναι το μοναδικό.

Στην παρούσα διπλωματική παρασκευάστηκαν δύο ειδών διαλύματα όσον αφορά τις συνθήκες οξίνισης και αναγωγής :

Πίνακας 6-3: Πληροφορίες παρασκευής διαλυμάτων φόρτισης

	Προσθήκη Fe^0	Οξίνιση με H_2SO_4 $c=18M$	Θερμοκρασία	Χρόνος Ανάδευσης	Πίεση	Ταχύτητα Ανάδευσης

Κατεργασία 1	0,3 g	17 ml	25 C	2 h	1 atm	250 rpm
Κατεργασία 2	4 g	4 ml	25 C	2 h	1 atm	250 rpm

Πίνακας 6-4: Χημική ανάλυση των διαλυμάτων για φόρτιση

Πείραμα	Fe (ppm)	Ti (ppm)	Sc (ppm)	Κατεργασία
I	554,3	36,4	11,6	1
II	552,2	36,5	11,7	1
III	531,2	34,3	12,2	1
IV	4400	32,6	12,7	2
V	552,2	36,5	11,7	1
VI	552,2	36,5	11,7	1
VII	563,4	37	12,1	1
VIII	554	37	11,4	1
IX	4400	37,4	12,3	2
X	4400	37,4	12,3	2

6.3.2. Πείραμα φόρτισης ρητίνης

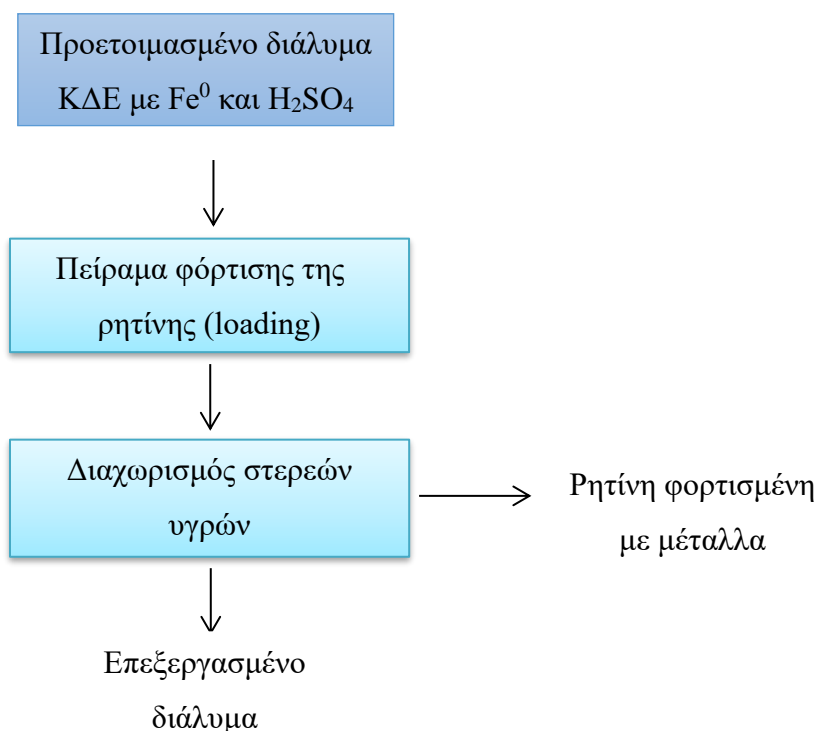
Για ένα πείραμα φόρτισης φέρνουμε σε επαφή μία ποσότητα ρητίνης με το διάλυμα που έχουμε προετοιμάσει. Οι αναλογίες μάζας ρητίνης και όγκου διαλύματος αποφασίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να καλυφθεί ένα αντιπροσωπευτικό εύρος αναλογιών με επαρκή αριθμό πειραμάτων. Η μάζα της ξηρής ρητίνης ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας και τοποθετείται σε μικρά κωνικά φιαλίδια, ο όγκος των οποίων επιλέγεται να είναι αρκετός ώστε να επιτυγχάνεται καλή ανάδευση της ρητίνης με τον όγκο του διαλύματος ο οποίος θα προστεθεί. Το διάλυμα προστίθεται με τη χρήση σιφωνίου και εν συνεχεία η κωνική φιάλη σφραγίζεται με ειδική μεμβράνη και τοποθετείται στη συσκευή περιστροφικής ανάδευσης σε συνθήκες που φαίνονται παρακάτω:

Πίνακας 6-5: Συνθήκες πειράματος φόρτισης

Θερμοκρασία	Χρόνος Ανάδευσης	Ταχύτητα Ανάδευσης	Πίεση
25 C	24 h	214 rpm	1 atm

Μετά το πέρας και αυτής της ανάδευσης το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης διηθείται. Από τη διήθηση αυτή συλλέγεται α) η φορτωμένη με μέταλλα ρητίνη και οδηγείται στο ξηραντήριο ώστε αργότερα να ζυγιστεί και να μπορέσει να γίνει σύγκριση με την αρχική

της μάζα πριν το πείραμα και β) το διάλυμα του πειράματος το οποίο οδηγείται για χημική ανάλυση.



Εικόνα 6-3: Συνοπτικό διάγραμμα ροής

6.3.3. Χημική ανάλυση διαλυμάτων

Η χημική ανάλυση που γινόταν ανίχνευε στοιχεία ενδιαφέροντος με χρήση αναλυτικού οργάνου Φασματοσκοπίας Ατομικής Εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES).

Η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής, βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα και στην αποτύπωση αυτής της ακτινοβολίας σε μορφή φασματικών γραμμών ορισμένου μήκους κύματος και διαφορετικής έντασης, οι οποίες είναι χρήσιμες για ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση.

Η διέγερση των ατόμων σε ένα δείγμα μπορεί να πραγματοποιηθεί από διάφορες πηγές αλλά στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ή

ICP . Ως πλάσμα περιγράφεται το αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια ουδέτερου κατά προσέγγιση φορτίου το οποίο όταν θερμανθεί είναι ικανό να ατομοποιήσει, ιονίσει και να διεγείρει τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, ήλιο και αέρας αλλά το πιο διαδεδομένο είναι το αργό εφόσον είναι αδρανές , έχει υψηλό δυναμικό ιονισμού και τέλος έχει χαμηλό κόστος καθώς είναι άφθονο στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Μια τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής εκπομπής με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα .Τα βασικά στοιχεία του συνοψίζονται παρακάτω :

1.Η πηγή αερίων για το πλάσμα και οι ρυθμιστές παροχών.

2.Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας.

Η γεννήτρια ραδιοσυχνότητας όπως είδαμε παρέχει την ενέργεια για την δημιουργία και συντήρηση του πλάσματος μέσω του μαγνητικού πεδίου στο σπείραμα που άγεται του πυρσού. Η επιλογή της συχνότητας RF σαφέστατα επηρεάζει την αποτελεσματική δημιουργία ιόντων.

3.Ο πυρσός

Το πλάσμα (ICP) δημιουργείται μέσα στον πυρσό (torch) ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας.

4.Το σύστημα εισαγωγής δείγματος.

Ο ρόλος του συστήματος εισαγωγής δείγματος είναι να κατεργάζεται το δείγμα ώστε αυτό να εισάγεται (σε υγρή ή αέρια μορφή) στην περιοχή του πλάσματος χωρίς να αποσταθεροποιεί το πλάσμα και χωρίς να επηρεάζει το σήμα εκπομπής του προσδιοριζόμενου στοιχείου (ελάχιστη επιμόλυνση).

Συνήθως, τα δείγματα προς ανάλυση της ICP–AES είναι σε υγρή μορφή, οπότε τα συστήματα εισαγωγής δείγματος εξειδικεύονται στην προώθηση του υγρού δείγματος στο πλάσμα αφού πρώτα το έχουν μετατρέψει σε αεροζόλ – αερόλυμα, δηλαδή μετατροπή του

διαλύματος σε πολύ μικρές σταγόνες. 5. Το οπτικό σύστημα μέσω του οποίου θα ανιχνευτούν οι ακτινοβολίες.

7. Ο εκνεφωτής

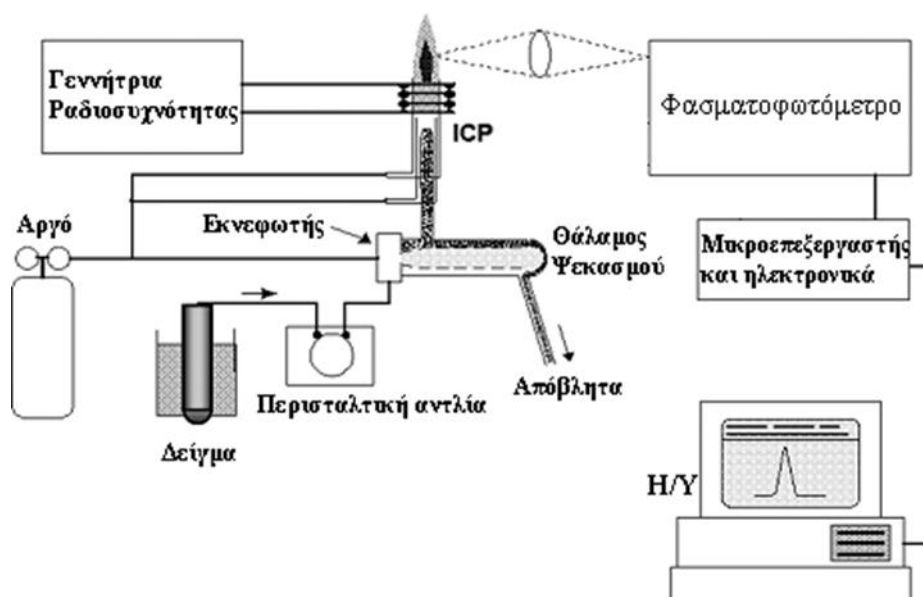
Μετατρέπει το υγρό διάλυμα σε αεροζόλ, το οποίο μεταφέρεται στην περιοχή του πλάσματος με τη βοήθεια κάποιου αερίου. Το αεροζόλ (αερόλυμα) περιγράφεται από την κατανομή των σταγόνων όλων των μεγεθών. Όσο πιο μικρές είναι οι σταγόνες τόσο πιο ομοιόμορφο δείγμα εισέρχεται στο πλάσμα χωρίς να το αποσταθεροποιήσει.

6. Το φασματοφωτόμετρο

Οι εκπεμπόμενες από το πλάσμα ακτινοβολίες εισέρχονται στο οπτικό σύστημα (φασματοφωτόμετρο) όπου εκεί διαχωρίζονται πλέον οι φασματικές γραμμές των στοιχείων και ανιχνεύεται η ένταση τους. Όπως αντιλαμβανόμαστε το οπτικό σύστημα αποτελείται από δύο κύρια μέρη. Την διάταξη των στοιχείων αυτών που θα αναλύσουν την εκπεμπόμενη ακτινοβολία σε επί μέρους φασματικές γραμμές και τον ανιχνευτή.

Ο διαχωρισμός και την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας σε φασματικές γραμμές μπορεί να επιτευχθεί με τον μονοχρωμάτορα ή με τον πολυχρωμάτορα.

7.Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με την βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.[57]



Εικόνα 6-4: Διάταξη του αναλυτικού οργάνου.[57]

6.3.4. Υπολογισμοί για αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν είναι η μάζα της ρητίνης ανά πείραμα, η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων που είχε το διάλυμα πριν έρθει σε επαφή με τη ρητίνη καθώς και αυτή που είχε μετά το πείραμα. Η τελική αυτή συγκέντρωση μπορεί να υπολογιστεί από τα αποτελέσματα των αναλύσεων. Οι πληροφορίες αυτές θα μας δώσουν το ποσοστό δέσμευσης ή ανάκτησης των μετάλλων από τη ρητίνη ανάλογα με το κλάσμα του όγκου του διαλύματος ανά τη μάζα της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε.

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

-Για το ποσοστό ανάκτησης ανάκτησης του μετάλλου στην ρητίνη :

$$\Pi\% = 1 - [(C_f * V_f) / (C_0 * V_0)]$$

-Για την φόρτιση της ρητίνης σε mg Μετάλλου/ g ρητίνης :

$$\text{Φόρτιση} = [(C_0 * V_0) - (C_f * V_f)] / M_{\text{resin}}$$

Όπου :

C_f, C_0 : Οι συγκεντρώσεις σε ppm των μετάλλων στο διάλυμα που προέκυψε από την ογκομέτρηση του επεξεργασμένου από τη ρητίνη διαλύματος και στα αρχικά διαλύματα που ήρθαν σε επαφή με τη ρητίνη αντίστοιχα.

V_f, V_0 : Ο όγκος σε L του διαλύματος που προέκυψε από την ογκομέτρηση του επεξεργασμένου από τη ρητίνη διαλύματος και ο αρχικός όγκος του διαλύματος που ήρθε σε επαφή με τη ρητίνη αντίστοιχα.

M_{resin} : η μάζα σε g της ξηρής ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε .

Να σημειωθεί πως για κάποιες αναλογίες ρητίνης/διαλύματος το αναλυτικό όργανο δεν μπόρεσε να ανιχνεύσει την τιμή του σκανδίου στο διάλυμα, επομένως ορισμένα ποσοστά που αναφέρονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και φαίνεται να μειώνονται αντι να ακολουθούν τις αυξητικές καμπύλες, είναι συμβατικά, και στην πραγματικότητα η ανάκτηση είναι μεγαλύτερη χωρίς να γνωρίζουμε το ακριβές άνω όριο. Κατι τέτοιο συμβαίνει σε αρκετά απο τα παρακάτω πειράματα.

Ακόμα ορισμένες τιμές των συγκεντρώσεων του σιδήρου αποδείχθηκαν μη εμπιστεύσιμες και προξενούν προβλήματα στην αξιολόγηση των γραφικών παραστάσεων αλλά και των υπολογισμών (πχ αρνητικές τιμές). Κάποια απο αυτά τα αποτελέσματα έχουν αφαιρεθεί, ενώ άλλα αφήνονται ως παράδειγμα της μέτρησης για να δοθεί μια εικόνα της αστοχίας των συγκεκριμένων μετρήσεων.

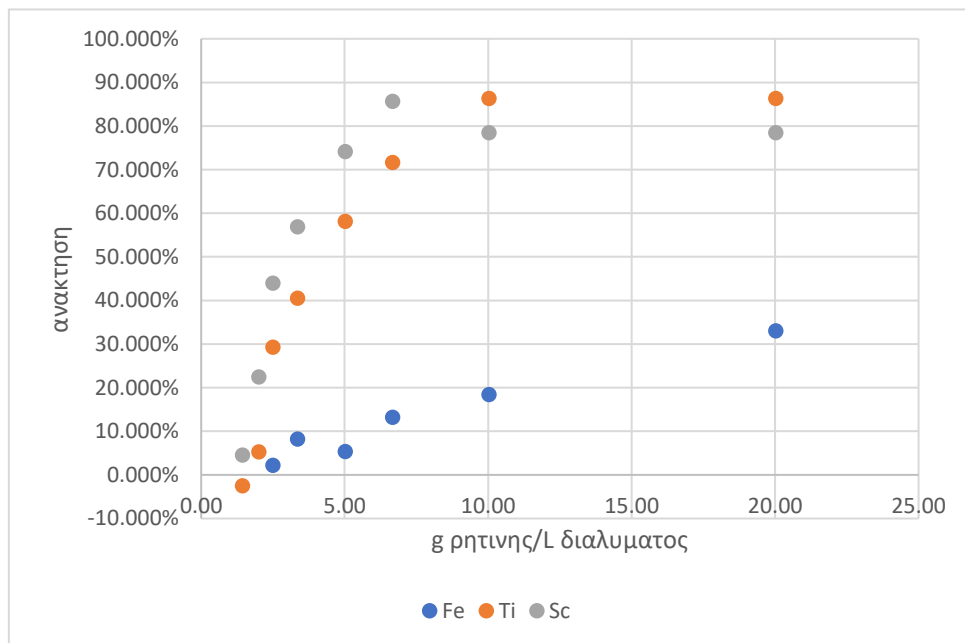
7. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1. IRC 747

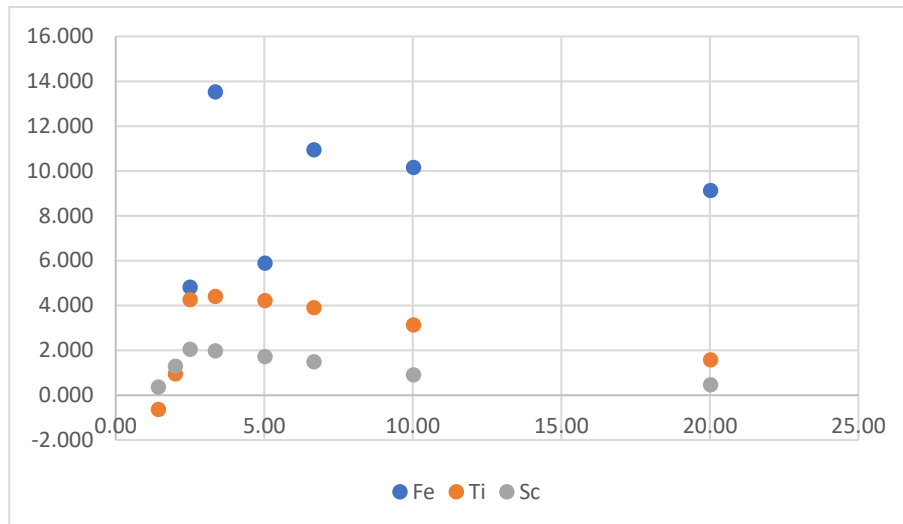
Η ρητίνη πέτυχε υψηλές ανακτήσεις σκανδίου και τιτανίου ενώ ταυτόχρονα δεν ρόφησε μεγάλες ποσότητες σιδήρου.

Πίνακας 7-1: Αποτελέσματα πειράματος I (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
20,02	9,131	1,568	0,455	32,98%	86,264%	78,448%
10,03	10,155	3,132	0,908	18,37%	86,264%	78,448%
6,67	10,934	3,906	1,489	13,16%	71,612%	85,632%
5,02	5,889	4,215	1,714	5,33%	58,104%	74,138%
3,35	13,522	4,398	1,970	8,17%	40,476%	56,897%
2,5	4,820	4,260	2,040	2,174%	29,258%	43,966%
1,44	114,792	0,947	1,295	29,994%	5,220%	22,414%
1,26	8,500	-0,397	0,755	1,938%	-1,370%	8,120%



Σχήμα 7-1: Ανακτήσεις πειράματος I



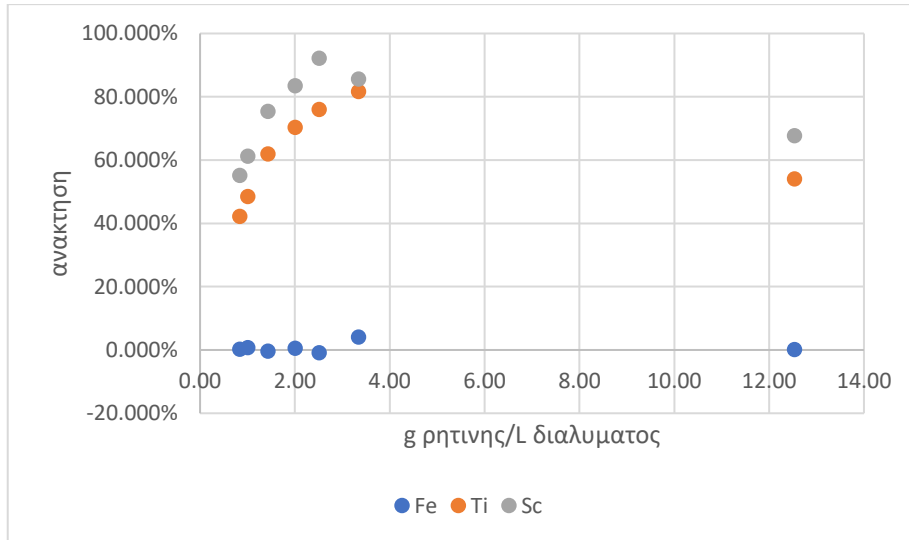
Σχήμα 7-2: Φόρτιση πειράματος I

7.2. LSC 730

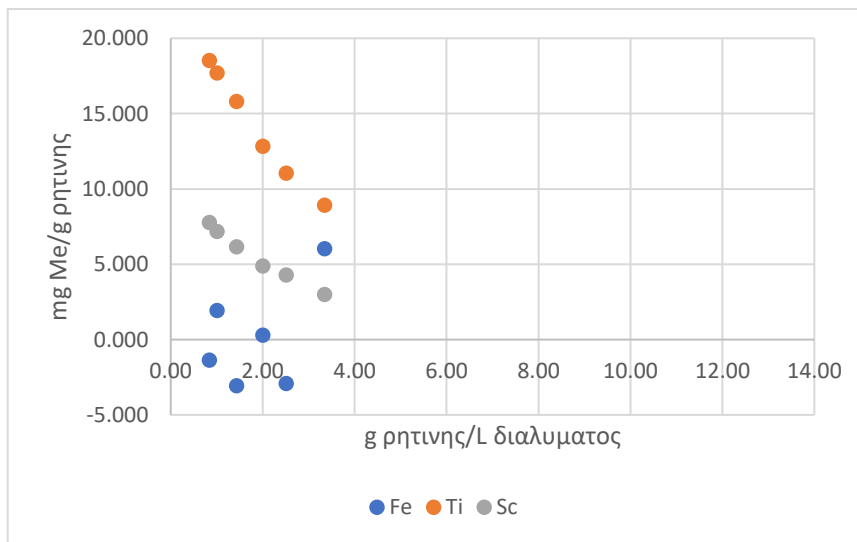
Η ρητίνη επιτυγχάνει ταυτόχρονη υψηλή ανάκτηση τιτανίου και σκανδίου και απο τις εμπιστευσιμες- ομαλές περιοχές του σιδήρου φαίνεται πως υπάρχει διαχωρισμός. Η κατεργασία 2 φαίνεται να μην επηρεάζει την ανάκτηση του τιτανίου και του σκανδίου σε κανένα εύρος συγκριτικά με την κατεργασία 1.

Πίνακας 7-2: Αποτελέσματα πειράματος II (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
12,54	-0,124	1,575	0,634	0,099%	53,984%	67,672%
3,34	6,042	8,923	3,001	4,023%	81,685%	85,632%
2,51	-2,907	11,050	4,299	-0,938%	75,962%	92,198%
2,00	0,300	12,831	4,886	0,487%	70,330%	83,502%
1,43	-3,052	15,810	6,175	-0,410%	61,931%	75,369%
1,00	1,944	17,697	7,178	0,731%	48,489%	61,207%
0,83	-1,359	18,531	7,782	0,174%	42,193%	55,101%



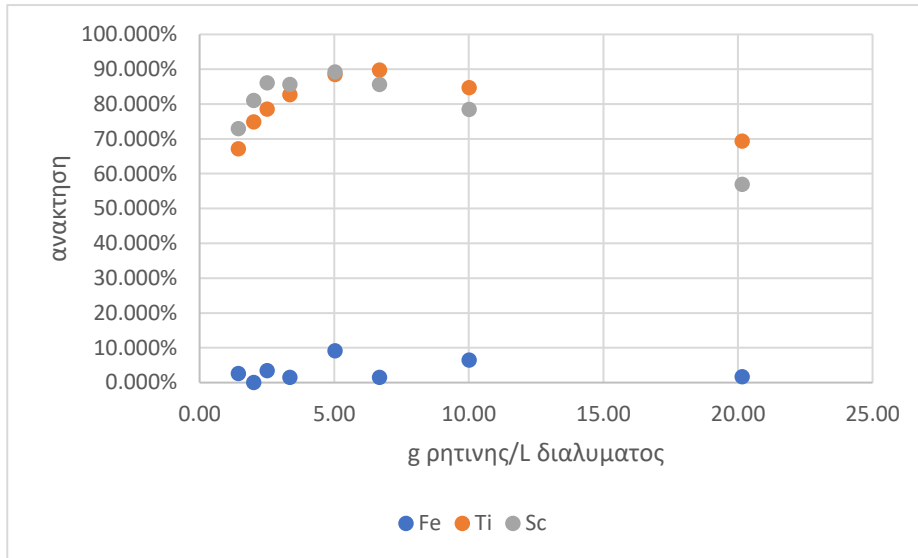
Σχήμα 7-3: Ανακτήσεις πειράματος II



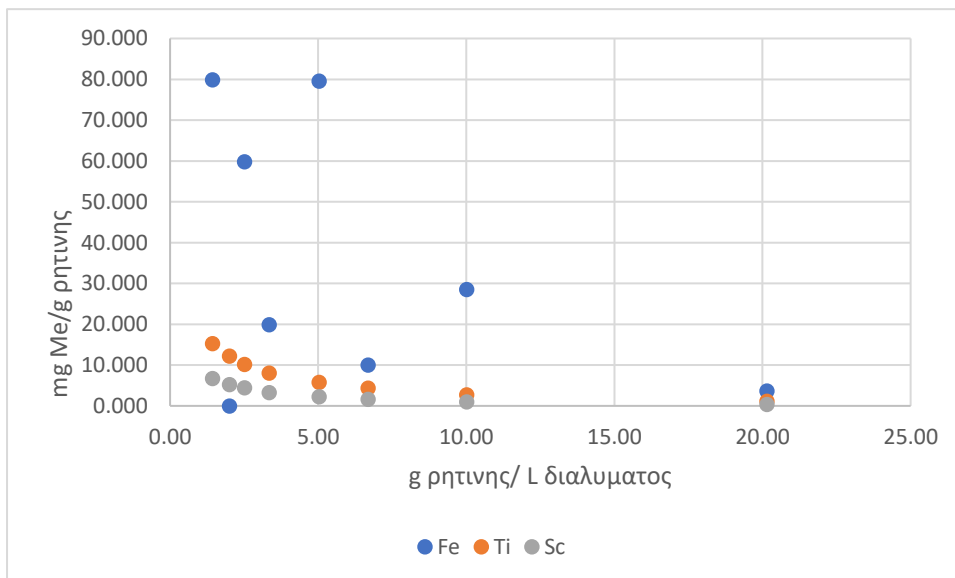
Σχήμα 7-4: Φόρτιση πειράματος II

Πίνακας 7-3: Αποτελέσματα πειράματος IV (Κατεργασία 2)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
20,15	3,672	1,122	0,382	1,682%	69,325%	56,897%
10,01	28,486	2,759	1,019	6,477%	84,663%	78,448%
6,68	9,985	4,383	1,653	1,515%	89,775%	85,632%
5,03	79,602	5,741	2,279	9,091%	88,497%	89,224%
3,35	19,930	8,052	3,298	1,515%	82,618%	85,632%
2,51	59,821	10,209	4,421	3,409%	78,528%	86,088%



Σχήμα 7-5: Ανακτήσεις πειράματος IV

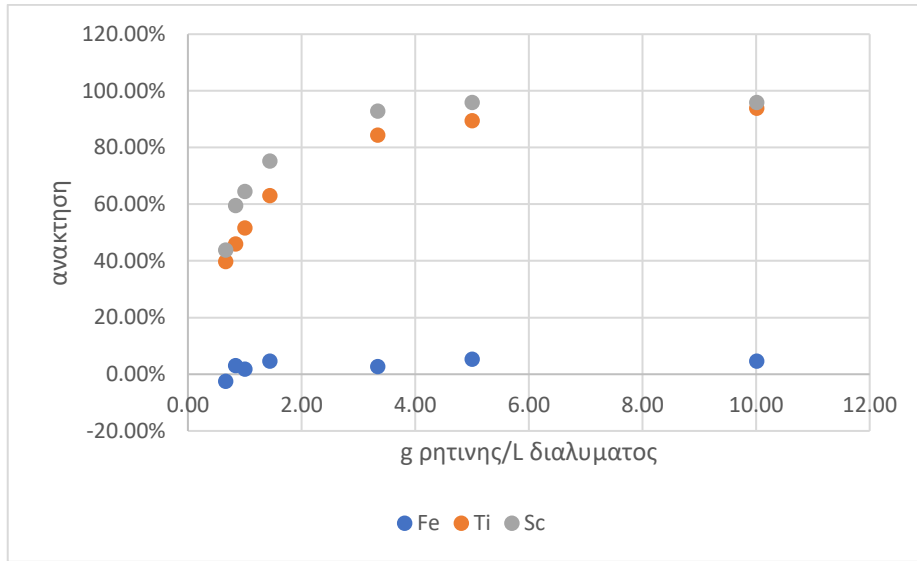


Σχήμα 7-6: Φόρτιση πειράματος IV

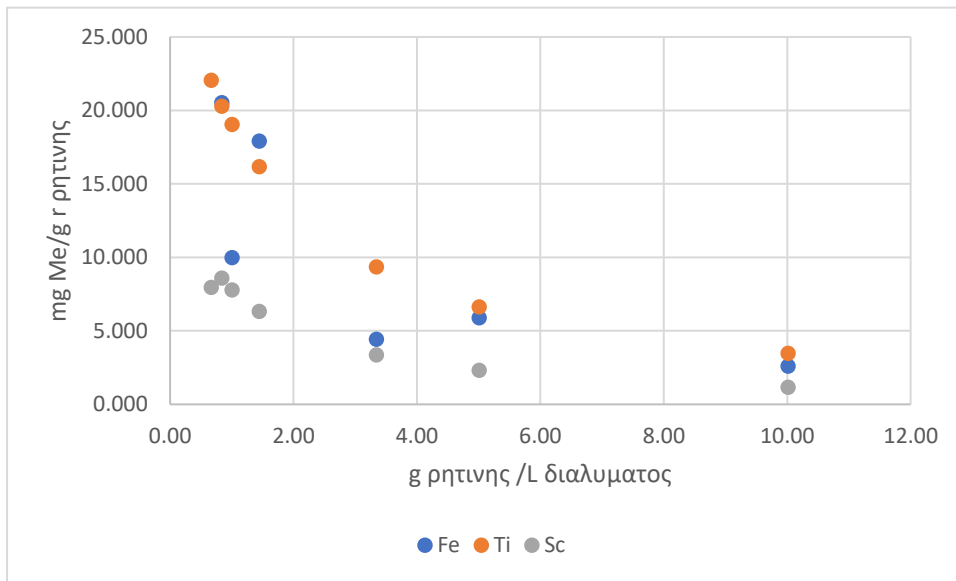
Πίνακας 7-4: Αποτελέσματα πειράματος VII (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
10,01	2,597	3,467	1,159	4,61%	93,78%	95,87%
5,01	5,874	6,613	2,318	5,22%	89,46%	95,87%
3,34	4,431	9,341	3,363	2,63%	84,32%	92,84%
1,44	17,899	16,165	6,313	4,58%	62,97%	75,21%
1,00	9,970	19,043	7,777	1,77%	51,62%	64,46%
0,84	20,517	20,278	8,588	3,05%	45,95%	59,50%

0,67	-21,300	22,050	7,950	-2,52%	39,73%	43,80%
------	---------	--------	-------	--------	--------	--------



Σχήμα 7-7: Ανακτήσεις πειράματος VII

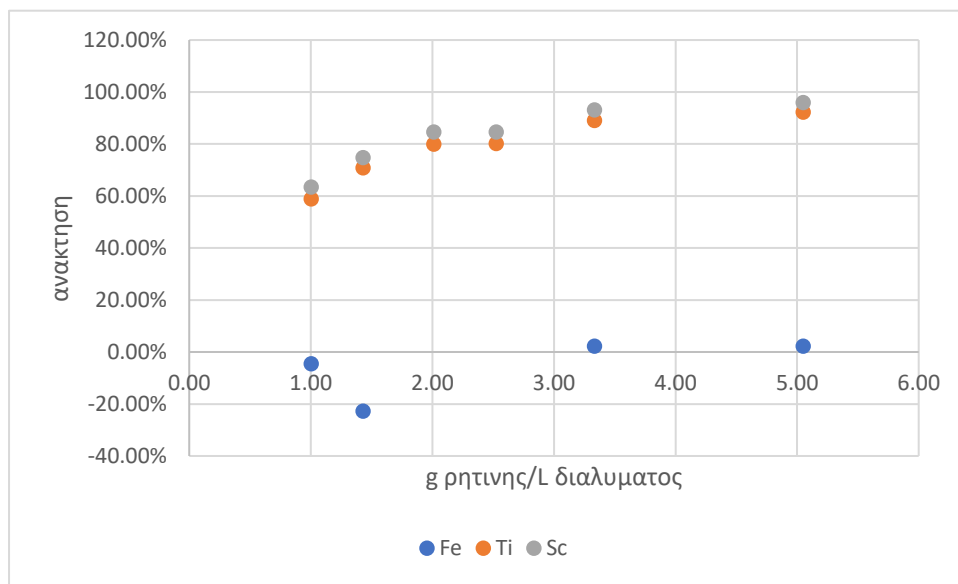


Σχήμα 7-8: Φόρτιση πειράματος VII

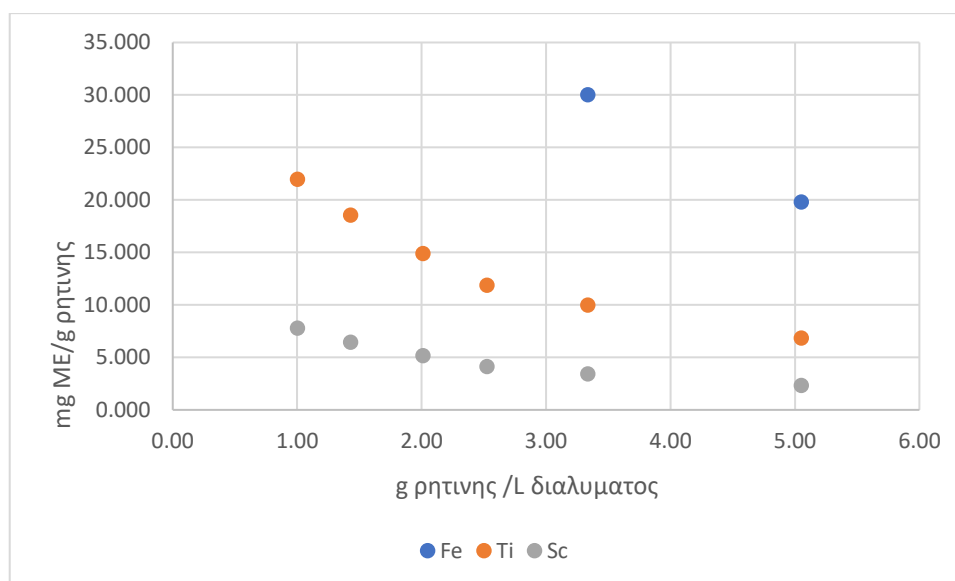
Πίνακας 7-5: Αποτελέσματα πειράματος IX (Κατεργασία 2)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητινης	Ti mg/g ρητινης	Sc mg/g ρητινης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
5,05	19,802	6,832	2,337	2,27%	92,25%	95,93%
3,33	30,000	9,990	3,434	2,27%	89,04%	93,06%

2,53	Δεν χρησιμοποιήθηκε	11,881	4,119	Δεν χρησιμοποιήθηκε	80,21%	84,55%
2,01	Δεν χρησιμοποιήθηκε	14,876	5,174	Δεν χρησιμοποιήθηκε	79,95%	84,55%
1,43	Δεν χρησιμοποιήθηκε	18,550	6,440	Δεν χρησιμοποιήθηκε	70,86%	74,80%
1,00	Δεν χρησιμοποιήθηκε	21,956	7,784	Δεν χρησιμοποιήθηκε	58,82%	63,41%



Σχήμα 7-9: Ανακτήσεις πειράματος IX



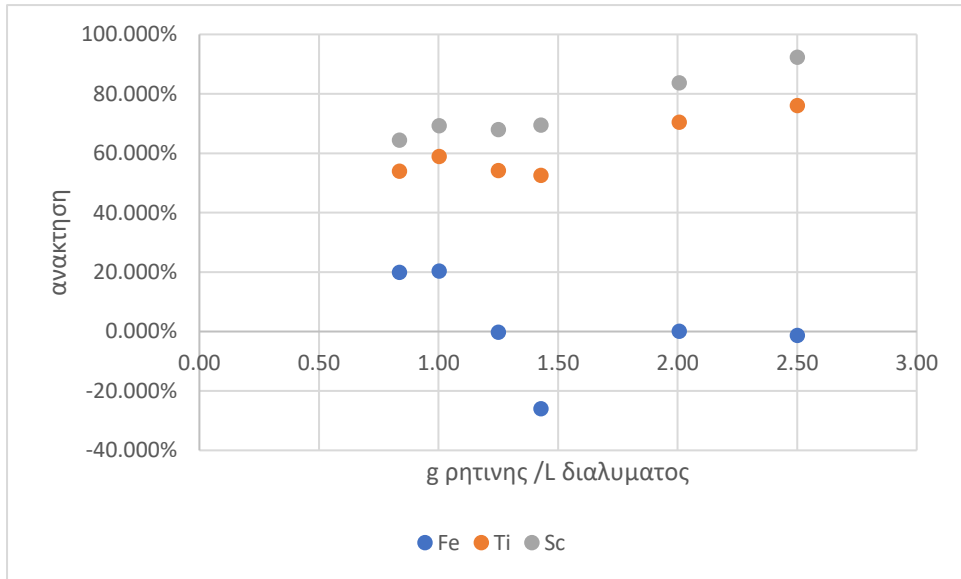
Σχήμα 7-10: Φόρτιση πειράματος IX

7.3. LSC 790

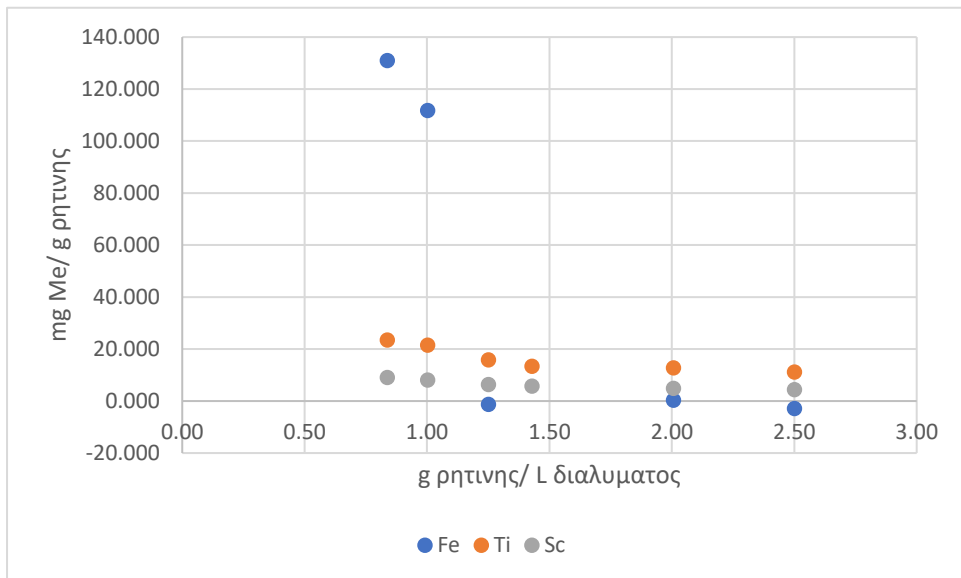
Η ρητίνη πέτυχε σταθερά υψηλές ανακτήσεις σε λόγους ρητίνης/διαλύματος άνω του 2 g/l . Στην περίπτωση του πειράματος που υπέστη την κατεργασία 2, η ανάκτηση του τιτανίου αυξήθηκε ραγδαία μέσα στο εύρος 5-10 g ρητίνης/l διαλύματος ενώ ο σίδηρος σε όλα τα πειράματα βρέθηκε να ροφάται ελάχιστα ως καθόλου, με εξαίρεση κάποιες μετρήσεις υποπευδόμενες ως σφάλματα ειδικά στο πρώτο πείραμα.

Πίνακας 7-6: Αποτελέσματα πειράματος V (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
2,50	-2,920	11,100	4,318	-1,322%	76,027%	92,265%
2,01	0,299	12,812	4,878	0,109%	70,411%	83,643%
1,43	-100,460	13,425	5,690	-25,990%	52,544%	69,475%
1,25	-1,240	15,800	6,360	-0,281%	54,110%	67,949%
1,00	111,776	21,457	8,084	20,283%	58,904%	69,231%
0,84	130,916	23,506	9,004	19,836%	53,881%	64,387%



Σχήμα 7-11: Ανακτήσεις πειράματος V

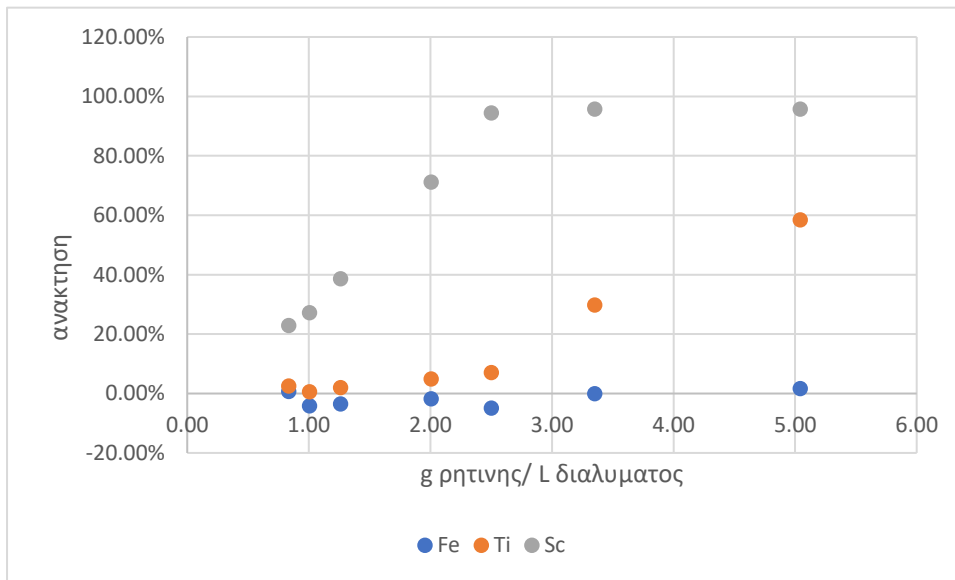


Σχήμα 7-12: Ανακτήσεις πειράματος V

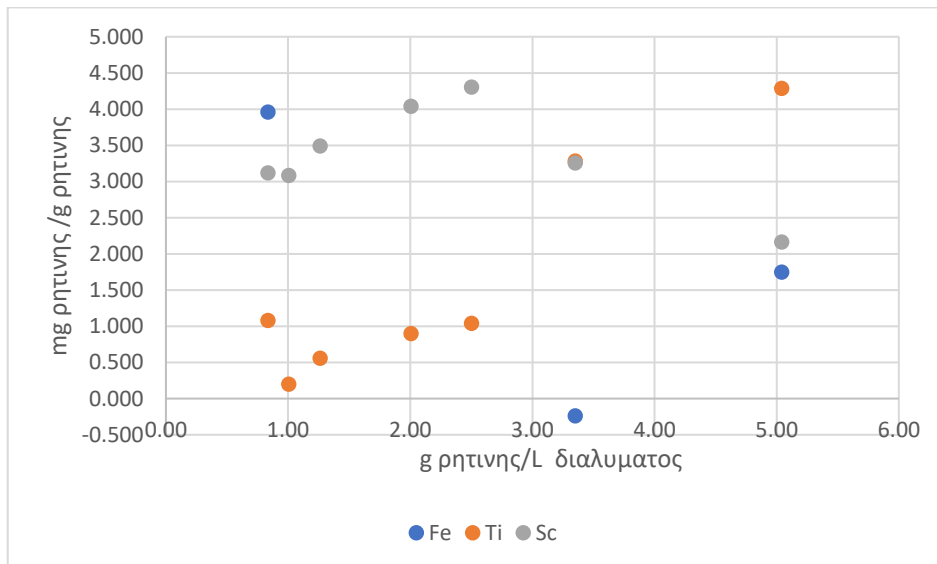
Πίνακας 7-7: Αποτελέσματα πειράματος VIII (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
0.8	130.000	25.000	10.000	20.000	55.000	65.000
1.0	110.000	22.000	10.000	20.000	60.000	70.000
1.3	0.000	15.000	10.000	0.000	55.000	70.000
1.4	0.000	12.000	10.000	-25.000	55.000	70.000
2.0	0.000	12.000	10.000	0.000	70.000	85.000
2.5	0.000	10.000	10.000	0.000	75.000	95.000

5,04	1,746	4,286	2,163	1,59%	58,38%	95,61%
3,35	-0,239	3,284	3,254	-0,14%	29,73%	95,61%
2,50	-11,040	1,040	4,304	-4,98%	7,03%	94,38%
2,01	-5,234	0,897	4,038	-1,90%	4,86%	71,05%
1,26	-15,699	0,555	3,489	-3,57%	1,89%	38,60%
0,83	3,956	1,079	3,117	0,60%	2,43%	22,81%
1,01	-23,483	0,199	3,085	-4,26%	0,54%	27,19%



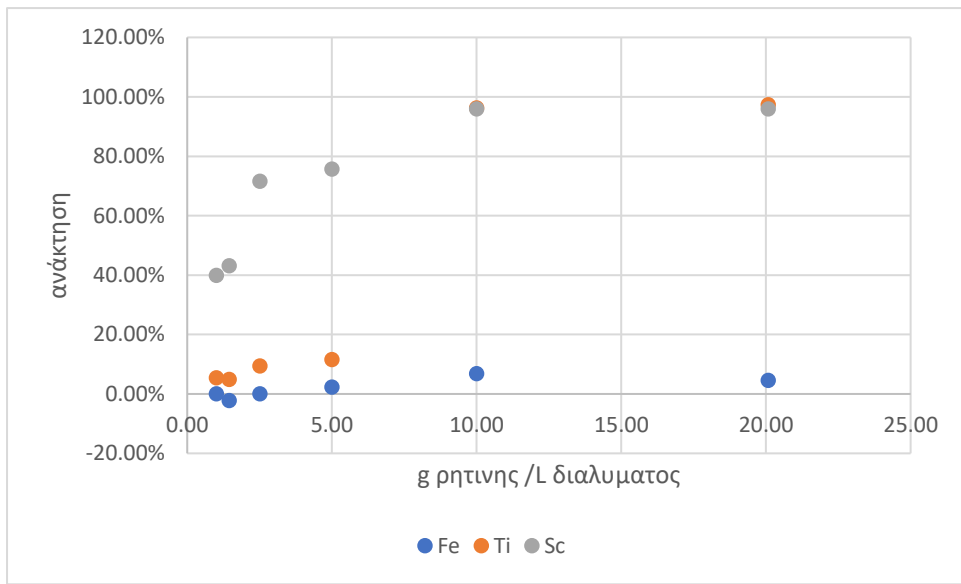
Σχήμα 7-13: Ανακτήσεις πειράματος VIII



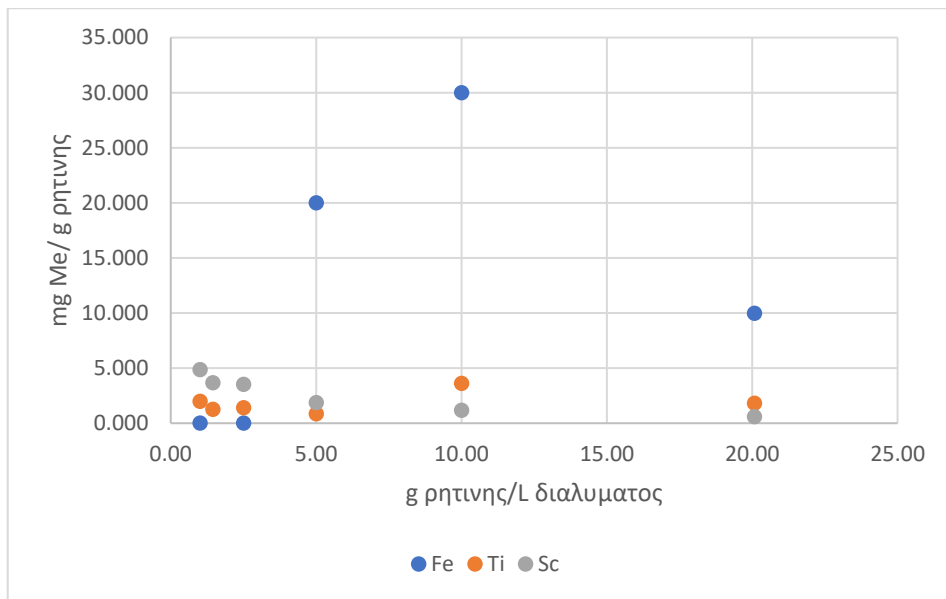
Σχήμα 7-14: Φόρτιση πειράματος VIII

Πίνακας 7-8: Αποτελέσματα πειράματος X (Κατεργασία 2)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
20,08	9,960	1,813	0,588	4,55%	97,33%	95,93%
10,00	30,000	3,600	1,180	6,82%	96,26%	95,93%
5,00	20,000	0,860	1,860	2,27%	11,50%	75,61%
2,51	0,000	1,397	3,513	0,00%	9,36%	71,54%
1,44	-69,307	1,248	3,673	-2,27%	4,81%	43,09%
1,01	0,000	1,982	4,856	0,00%	5,35%	39,84%



Σχήμα 7-15: Ανακτήσεις πειράματος X



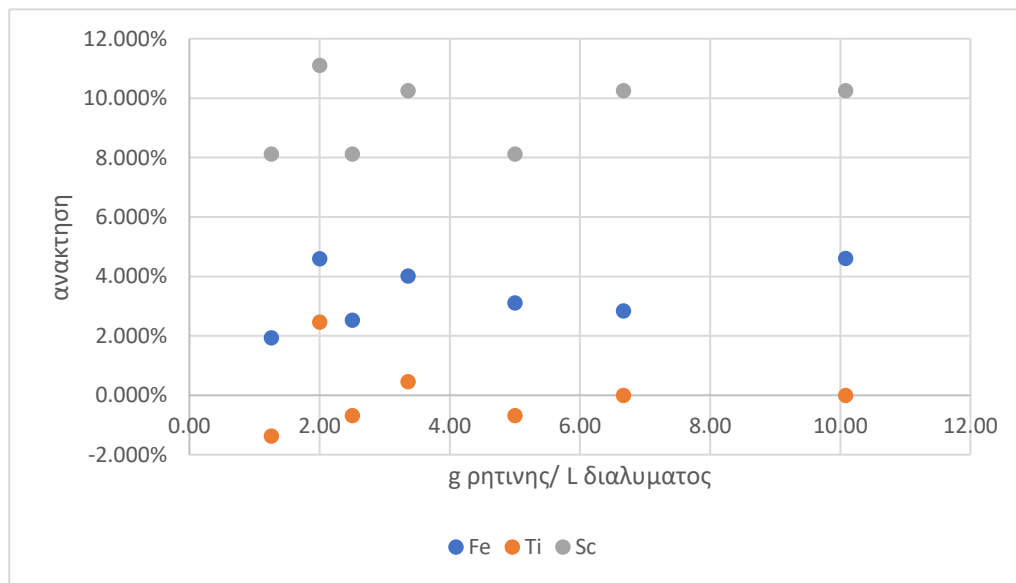
Σχήμα 7-16: Ανακτήσεις πειράματος X

7.4. IRC 120

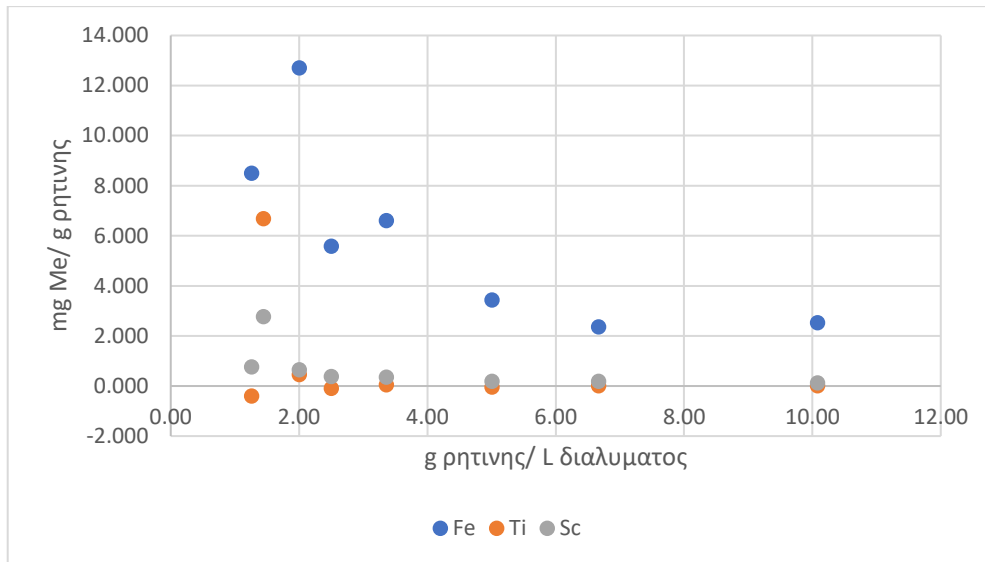
Η ρητίνη αυτή αν και φαίνεται να επιτυγχάνει διαχωρισμό του σκανδίου απο το τιτάνιο, δεν καταφέρνει συγκρίσιμες ,με τις άλλες ρητίνες, ανακτήσεις ούτε δείχνει αλλαγή του ποσοστού ανάκτησης σε συνάρτηση με την δόση ρητίνης/διάλυμα.

Πίνακας 7-9 :Αποτελέσματα πειράματος VI (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
10,08	2,525	0,000	0,119	4,609%	0,000%	10,256%
6,67	2,355	0,000	0,180	2,843%	0,000%	10,256%
5,00	3,438	-0,050	0,190	3,115%	-0,685%	8,120%
3,36	6,607	0,050	0,357	4,020%	0,457%	10,256%
2,50	5,580	-0,100	0,380	2,526%	-0,685%	8,120%
2,00	12,700	0,450	0,650	4,600%	2,466%	11,111%
1,44	114,792	6,683	2,762	1,44	29,994%	26,419%
1,26	8,500	-0,397	0,755	1,26	1,938%	-1,370%



Σχήμα 7-17: Ανακτήσεις πειράματος VI



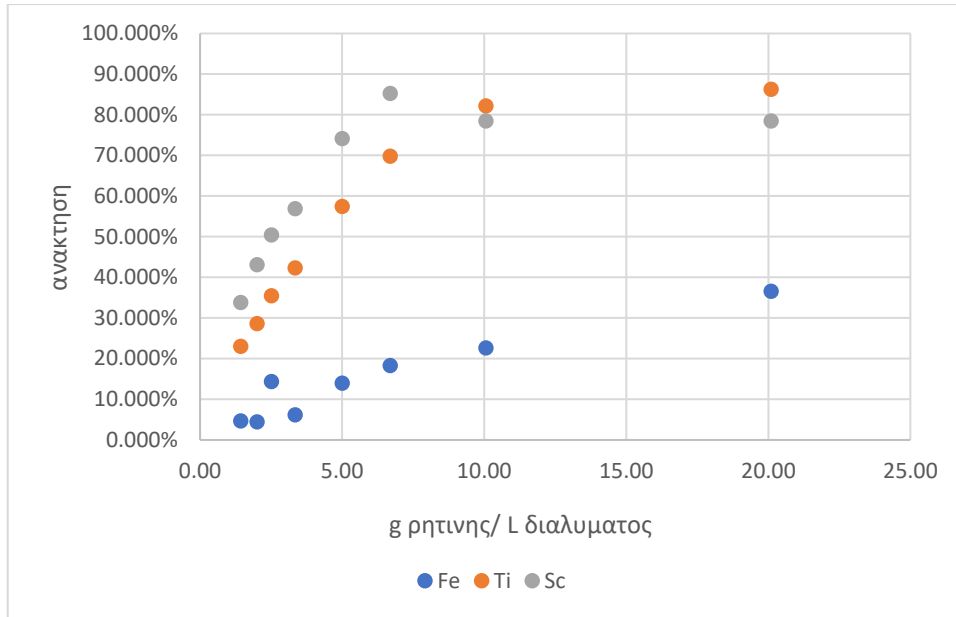
Σχήμα 7-18: Φόρτιση πειράματος VI

7.5. TP260

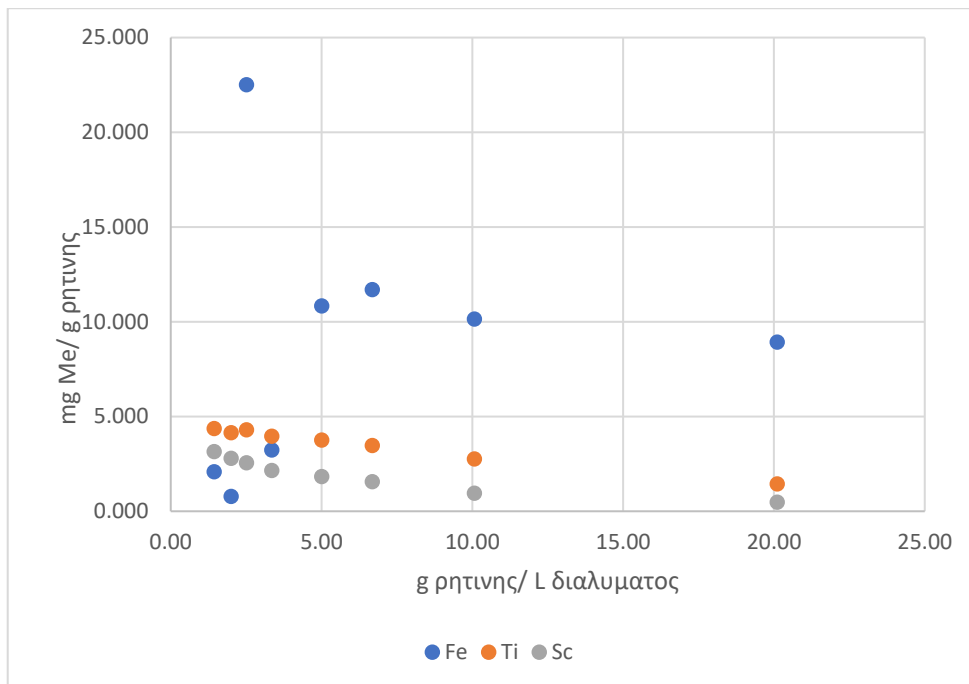
Όπως φαίνεται στον πίνακα η ρητίνη επιτυγχάνει υψηλή ανάκτηση σε σκάνδιο χωρίς διαχωρισμό από το τιτάνιο ενώ η ρόφηση του σιδήρου φαίνεται να είναι μέτρια.

Πίνακας 7-10: Αποτελέσματα πειράματος III (Κατεργασία 1)

Ρητίνη g/L διαλύματος	Fe mg/g ρητίνης	Ti mg/g ρητίνης	Sc mg/g ρητίνης	Ανάκτηση Fe	Ανάκτηση Ti	Ανάκτηση Sc
20,10	8,940	1,458	0,483	36,587%	86,264%	78,448%
10,06	10,159	2,763	0,964	22,605%	82,143%	78,448%
6,68	11,701	3,486	1,570	18,275%	69,780%	85,259%
5,00	10,840	3,760	1,840	13,946%	57,418%	74,138%
3,35	3,249	3,976	2,152	6,128%	42,308%	56,897%
2,51	22,524	4,309	2,574	14,351%	35,440%	50,431%
2,00	0,799	4,146	2,797	4,456%	28,571%	43,103%
1,43	2,086	4,376	3,159	4,706%	22,979%	33,805%



Σχήμα 7-19: Ανακτήσεις πειράματος III



Σχήμα 7-20: Φόρτιση πειράματος III

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με το κεφάλαιο αυτό, ολοκληρώνεται η παρούσα Διπλωματική Εργασία στην οποία μελετήθηκε η εξαγωγή σκανδίου και η συμπεριφορά άλλων μετάλλων όπως ο σίδηρος και το τιτάνιο σε διαλύματα θειικού οξέος που προήλθαν από την πιλοτική μονάδα του εργοστασίου «Αλουμίνιον της Ελλάδος»

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται είναι τα εξής :

1. Για την ρητίνη IRC 120 στις συνθήκες που δοκιμάστηκε φαίνεται ακατάλληλη για επίτευξη υψηλής ανάκτησης σκανδίου ή τιτανίου από το διάλυμα.
2. Οι ρητίνες LSC 730 και LSC 790 πετυχαίνουν συγχρονισμένα υψηλή ανάκτηση άνω του σκανδίου και τιτανίου άνω του 80% για λόγους διαλύματος/ρητίνης άνω των 2g/l , η οποία παραμένει σε τιμές έως 50-60% ακόμα και σε χαμηλότερους λόγους έως 0,84g/l. Ακόμα, στην LSC 790 υπήρχε διάστημα στο οποίο γινόταν σχετικός διαχωρισμός σκανδίου και τιτανίου σε λόγους μικρότερους από 5g/l.
3. Οι ρητίνες IRC 747 και η TP 260 κατάφεραν να πετύχουν υψηλές ανακτήσεις σκανδίου όμως συγκριτικά με τις LSC 730 και LSC 790 το πραγματοποίησαν σε συνθήκες με μεγαλύτερο λόγο ρητίνης/διάλυμα που είναι αρνητικός παράγοντας λόγω αύξησης του όγκου του αντιδραστηρίου που είναι η ρητίνη.
4. Η κατεργασία 2 δεν φάνηκε να μεταβάλλει σημαντικά τις ανακτήσεις του σκανδίου ή και του τιτανίου στις ρητίνες LSC 790 και LSC 730, πιθανώς επειδή η κατεργασία 1 είναι ήδη αρκετή όσον αφορά την αναγωγή του σιδήρου.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1.Royal Society of Chemistry
- 2.Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications,Per Enghag, 2004.
- 3.CRC handbook of chemistry and Physics.,David R. Lide,2005.
- 4.vedantu Scandium Element - Physical Properties
- 5.Scandium | History, Uses, Facts, Physical & Chemical Characteristics
- 6.Separation and purification of scandium: From industry to medicine
- 7.Britannica
- 8.Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review,Weiwei Wang,Yoko Pranolo,Chu Yong Cheng,2011
- 9.Scandium (Sc): Why Is Everyone Talking About It And How It Affects The Australian Industry? - Australian Science
- 10.Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects,A.B. Botelho Junior,D.C.R. Espinosa,J. Vaughan,J.A.S. Tenorio, 2013.
- 11.Προσδιορισμός και ανάκτηση σκανδίου (Sc), από βιομηχανικό παραπροϊόν επεξεργασίας βωξίτη,Παναγιωτάτος,2020
- 12.The Properties and Application of Scandium-Reinforced Aluminum,Zaki Ahmad,2003
- 13..J. A. Lee and P. S. Chen: ‘Aluminium–scandium alloys: material characterization, friction stir welding, and compatibility with hydrogen peroxide’2004
- 14.Materials | Free Full-Text | Scandium Recovery Methods from Mining, Metallurgical Extractive Industries, and Industrial Wastes
- 15.Critical Metals/Investing News
- 16.The Future of Scandium Recovery from Wastes
- 17.SCANDIUM A review of the element, its characteristics, and current and emerging commercial applications,2014
- 18.Metallic minerals – Mineral Resources of Ukraine.

19. Production Process of Scandium Oxide

20. Mindat.org

21. Aluminum Metal Knowledge

22. Scale Project 2020

23. Critical Metals-Investing News 2019

24. Mining Technology 2021

25. NioCorp Critical Mineral Security

26. CRM Alliance Critical Raw Materials

27. Scandium International Mining Corp

28. Rio Tinto

29. Market Watch, 2022

30. Market Reports World, 2022

31. Scandium and Titanium Recovery from Bauxite Residue by Direct Leaching with a Brønsted Acidic Ionic Liquid, Chiara Bonomi, Alexandra Alexandri, Johannes Vind, Angeliki Panagiotopoulou, Petros Tsakiridis, Dimitrios Panias, 2018

32. Optimizing Conditions for Scandium Extraction from Bauxite Residue Using Taguchi Methodology Theopisti Lymperopoulou*, Paraskevas Georgiou*, Lamprini-Areti Tsakanika, Konstantinos Hatzilyberis and Maria Ochsenkuehn-Petropoulou, 2019

33. Novel Approach for Enhanced Scandium and Titanium Leaching Efficiency from Bauxite Residue with Suppressed Silica Gel Formation. Gözde Alkan, Bengi Yagmurlu, Seckin Cakmakoglu, Tobias Hertel, Şerif Kaya, Lars Gronen, Srečko Stopic & Bernd Friedrich, 2018

34. Chemistry Learner

35. EU Science Hub

36. Elements and Mineral Resources, 2022

37. Extraction of scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid, Chunsheng, Liao Jiangtao, Jia Yi Zhang Gang Xu, Chunhua Yan Biaoguo Li, Guangxian Xu, 2001

38. Method of extracting scandium from scandium-containing materials, Alexander Borisovich, Kozyrev Olga, Viktorovna Petrakova, Alexander Gennadievich, Suss Andrey, Vladimirovich Panov, 2020
39. RUSAL
40. Scandium of the Kovdor baddeleyite–apatite–magnetite deposit (Murmansk Region, Russia): Mineralogy, spatial distribution, and potential resource, 2016
41. Extraction of Scandium from Lateritic Nickel-Cobalt Ore Leach Solution by Ion Exchange: A Special Study and Literature Review on Previous Works, Yiğit Altinsel, Yavuz Topkaya, Şerif Kaya & Bülent Şentürk, 2018
42. Viable Scandium Extraction from Bauxite Residue at Pilot Scale, Panagiotis Davris, Efthymios Balomenos, Ghazaleh Nazari, Gomer Abrenica, Shailesh Patkar, Wen-Qing Xu, Yiannis Karnachoritis, 2022.
43. Russia and Scandium's Scant Scale, 2022.
44. Recovery of scandium from KOH sub-molten salt leaching cake of fergusonite. Sun-Chol Li, Sok-Chol Kim, Chung-Su Kang, 2019
45. Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review, Weiwei Wang and Chu Yong Cheng, 2011
46. A novel synergistic extraction system for the recovery of scandium (III) by Cyanex272 and Cyanex923 in sulfuric acid medium Jiashi Hua, b, Dan Zoua, Ji Chena,, Deqian Li, 2020.
47. Recovery of scandium from spent sulfuric acid solution in titanium dioxide production using synergistic solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923, Dan Zou, Hailian Li, Ji Chen, Deqian Li, 2020.
47. Scandium Extraction from Bauxite Residue Using Sulfuric Acid and a Composite Extractant-Enhanced Ion-Exchange Polymer Resin. Efthymios Balomenos, Ghazaleh Nazari, Panagiotis Davris, Gomer Abrenica, Anastasia Pilihou, Eleni Mikeli, Dimitrios Panias, Shailesh Patkar & Wen-Qing Xu. 2021
48. Προσομοίωση κυκλώματος πλύσης στη μέθοδο Bayer & ισοζύγιο νερού στο Εργοστάσιο του Αλουμινίου της Ελλάδος, Χρύσα Ράπτη, 2021.
49. Institut für Seltene, Erden und Metalle AG, 2019
50. Role of ion hydration in the charge regulation at the surface of porous silica gel, Boris Zhmud, J. Sonnefeld, W. A. House. 1997.

- 51.Product information Lewatit TP260.
- 52.Product data sheet Amberlite IRC120
- 53.Product data sheet Amberlite IRC747
- 54.SUNRESIN Seplite LSC730
- 55.SUNRESIN Seplite LSC790
- 56.Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins,Mohammad Assefi Samane Maroufi Rasoul Khayyam Nekouei Veena Sahajwalla,2017
- 57.Ebdon L., Evans E.H., Fisher A., Hill S.J., 1998