



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΔΠΜΣ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ  
ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ  
ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΜΕΣΩ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ  
ΑΝΑΛΥΣΗΣ**



**ΛΟΥΚΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**  
**ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ**  
**Α.Μ.: 51120022**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ :**  
**Μ.ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ-ΠΕΤΡΟΠΟΥΛΟΥ, ΟΜΟΤΙΜΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΜΠ**

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΠΜΣ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»**

## **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝ ΜΕΣΩ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

**ΛΟΥΚΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

**ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΠΑΤΡΩΝ**

**A.M.: 51120022**

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

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

**Η. ΧΑΤΖΗΘΕΟΔΩΡΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

**Λ.Α. ΤΣΑΚΑΝΙΚΑ, ΕΔΙΠ Ε.Μ.Π.**

**ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023**



Copyright © Λούκας Νικόλαος, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

# Περιεχόμενα

<b>Πρόλογος.....</b>	<b>a</b>
Περίληψη .....	c
<b>Abstract .....</b>	<b>f</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΩΞΙΤΗΣ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση .....	1
1.3 Βωξιτικά αποθέματα.....	2
1.3.1 Βωξιτικά αποθέματα στην Ελλάδα.....	3
1.4 Διαδικασία Bayer .....	4
1.4.1 Προετοιμασία του βωξίτη .....	6
1.4.2 Εκχύλιση βωξίτη.....	6
1.4.3 Διαχωρισμός φάσεων.....	9
1.4.4 Καταβύθιση.....	9
1.4.5 Θερμική διάσπαση.....	10
1.5 Μέθοδος Hall-Heroult .....	11
1.6 Απόβλητα μεθόδου Bayer .....	13
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ–ΤΟ ΒΩΞΙΤΙΚΟ ΑΠΟΒΛΗΤΟ.....</b>	<b>15</b>
2.1 Γενικά.....	15
2.2 Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος .....	15
2.3 Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος .....	16
2.4 Αποθήκευση και αξιοποίηση ερυθράς ιλύος.....	20
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ - ΣΚΑΝΔΙΟ .....</b>	<b>25</b>
3.1 Σπάνιες Γαίες - Γενικά .....	25
3.2 Σκάνδιο - Ιστορική αναδρομή.....	26
3.3 Ηλεκτρονιακή δομή του σκανδίου .....	26
3.4 Ιδιότητες σκανδίου .....	27
3.5 Εφαρμογές σκανδίου .....	28
3.6 Τιμές σκανδίου .....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (LEACHING).....</b>	<b>29</b>
4.1 Έκπλυση .....	29

4.2	Έκπλυση Sc από την ερυθρά ιλύ .....	31
4.3	Έκπλυση Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση $H_2SO_4$ .....	31
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ .....</b>		<b>33</b>
5.1	Χημική δομή ρητινών .....	33
5.2	Ισχυρά κατιονικές ρητίνες (SAC) .....	34
5.3	Ασθενώς κατιονικές ρητίνες (WAC) .....	35
5.4	Ισχυρά ανιονικές ρητίνες (SBA) .....	36
5.5	Ασθενώς ανιονικές ρητίνες (WBA) .....	37
5.6	Ιδιότητες ρητινών .....	38
5.7	Εκλεκτικότητα των ρητινών .....	39
6.1	Φασματομετρία εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES) .....	43
6.2	Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης .....	47
6.2.1	Γενικά .....	47
6.2.2	Αρχή φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) .....	49
6.2.3	Οργανολογία .....	50
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....</b>		<b>53</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ .....</b>		<b>65</b>
8.1	Σχεδιασμός πειραμάτων .....	65
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ .....</b>		<b>67</b>
9.1	Διάταξη διαλείποντος έργου .....	67
9.2	Πειραματική διάταξη στήλης (συνεχούς λειτουργίας) .....	68
9.3	Φασματόμετρο εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)....	69
9.4	Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FSAAS) .....	72
9.5	Συσκευές - Μικροεξοπλισμός .....	73
9.6	Αντιδραστήρια .....	74
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....</b>		<b>77</b>
10.1	Σύντηξη ερυθράς ιλύος.....	77
10.2	Πειράματα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος .....	77
10.3	Πειράματα διαλείποντος έργου – Ασυνεχούς λειτουργίας (Batch) .....	78
10.4	Πειράματα σε συνεχή λειτουργία στήλης .....	79
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>		<b>81</b>

11.1	Σύσταση ερυθράς ιλύος .....	81
11.2	Πειράματα έκπλυσης ερυθράς ιλύος .....	82
11.3	Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας .....	83
11.4	Πειράματα στήλης (συνεχούς λειτουργίας) .....	96
11.6	Απομάκρυνση σιδήρου με υδροχλωρικό οξύ. (1 <sup>η</sup> έκλουση) .....	103
11.7	Επίδραση της πλύσης ρητίνης με απιονισμένο νερό. ....	109
11.8	Εκλεκτική ανάκτηση σκανδίου με θειικό οξύ.(2 <sup>η</sup> έκλουση) .....	111
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....</b>		<b>115</b>
12.1	Συμπεράσματα.....	115
12.2	Προοπτικές .....	117
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>		<b>119</b>



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

**Πίνακας 1.1:** Χημική σύσταση των βωξιτών

**Πίνακας 1.2:** Συνθήκες λειτουργίας για την εκχύλιση βωξίτη προς ανάκτηση αλουμίνας

**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά της ερυθράς ιλύος

**Πίνακας 2.2:** Χημική σύσταση E.I.

**Πίνακας 2.3:** Χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος σε διάφορα εργοστάσια ανά τον κόσμο

**Πίνακας 2.4:** Μέση ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος

**Πίνακας 3.1:** Ιδιότητες σκανδίου

**Πίνακας 3.2:** Τιμές σκανδίου

**Πίνακας 5.1:** Συντελεστές εκλεκτικότητας διαφόρων κατιόντων σε ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων σουλφονικού πολυστυρενίου διαφορετικής διασύνδεσης

**Πίνακας 5.2:** Συντελεστές διαφόρων ανιόντων (σε σύγκριση με το ιόν υδροξυλίου) σε λειτουργικές ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων

**Πίνακας 7.1:** Ανάκτηση σκανδίου από διάφορα οξέα από έκπλυση E.I.

**Πίνακας 7.2:** Ενδεικτικές τιμές συγκεντρώσεων κυρίων στοιχείων και σκανδίου στο «κυοφορούν» διάλυμα έκπλυσης με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 10%, σε συνθήκες περιβάλλοντος για 1h

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

**Πίνακας 9.2:** Παράμετροι λειτουργίας φασματομέτρου ICP-OES, Optima 7000DV διαδοχικής λειτουργίας Perkin Elmer

**Πίνακας 9.3:** Παράμετροι λειτουργίας φασματομέτρου AAS, AA240FS Varian

**Πίνακας 9.4:** Χαρακτηριστικά της ρητίνης Purolite C-100H

**Πίνακας 11.1:** Περιεκτικότητα σκανδίου και κυρίων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ

πριν τη διεργασία της έκπλυσης με την τεχνική ICP-OES

**Πίνακας 11.2:** Συγκεντρώσεις σκανδίου και σιδήρου στο διάλυμα έκπλυση για διαφορετικές αναλογίες % S/L

**Πίνακας 11.3:** Ποσοστά ρόφησης και τιμές συντελεστή κατανομής  $K_d$  το σκάνδιο

**Πίνακας 11.4:** Ποσοστά ρόφησης και τιμές συντελεστή κατανομής  $K_d$  το σίδηρο

**Πίνακας 11.5:** Συνθήκες διεργασίας της ιοντοεναλλαγής

**Πίνακας 11.6:** Χωρητικότητες ρητίνης Purolite C-100H για Sc

**Πίνακας 11.7:** Χωρητικότητες ρητίνης Purolite C-100H για Fe

**Πίνακας 11.8:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης για την ικανότητα ρόφησης της ρητίνης στο στάδιο της φόρτωσης για διαφορετικές αναλογίες όγκων διαλύματος τροφοδοσίας / ρητίνης

**Πίνακας 11.9:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης (συνεχούς λειτουργίας) για αναλογία 1:1 (25mL διάλυμα τροφοδοσίας-25mL ρητίνης)

**Πίνακας 11.10:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης (συνεχούς λειτουργίας) για αναλογία 2:1 (50mL διάλυμα τροφοδοσίας-25mL ρητίνης)

**Πίνακας 11.11:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1M HCl.

**Πίνακας 11.12:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,25M HCl

**Πίνακας 11.13:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,5M HCl

**Πίνακας 11.14:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,75M HCl

**Πίνακας 11.15:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 2M HCl

**Πίνακας 11.16:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης με ενδιάμεσο στάδιο πλύσης με νερό [αναλογία 1:1 (25mL νερό -25mL ρητίνης)]

**Πίνακας 11.17:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης για αναλογία 1:1 (25mL διάλυμα τροφοδοσίας-25 mL ρητίνης)

**Πίνακας 11.18 :** Αποτελέσματα για την μελέτη της επίδρασης της μοριακότητας του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M και 2M) για προηγούμενη απομάκρυνση του σιδήρου με 1,5M HCl

**Πίνακας 11.19:** Αποτελέσματα για μελέτη της επίδρασης της μοριακότητας

του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M και 2M) για προηγούμενη απομάκρυνση του σιδήρου με 1,75M HCl

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

**Διάγραμμα 8.1:** Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας

**Διάγραμμα 10.1:** Διάγραμμα ροής πειραμάτων στήλης

**Διάγραμμα 11.1:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 4:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 25mL διογκωμένης ρητίνης), δειγματοληψία ανά 10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.2:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 2:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 50mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.3:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 1:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 100mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.4:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,8:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 125mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.5:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,66:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 150mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά

**Διάγραμμα 11.6:** Διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου για αναλογία 4:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 25mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.7:** Διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου για αναλογία 2:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 25mL διογκωμένης ρητίνης). Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.8:** Διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου για αναλογία 1:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 100mL διογκωμένης ρητίνης). Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.9:** Διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου για αναλογία 0,8:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης 1M  $H_2SO_4$  (S/L 10%) - 125mL διογκωμένης ρητίνης). Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.10:** Διάγραμμα ισορροπίας σιδήρου για αναλογία 0,66:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης 1M  $H_2SO_4$  (S/L 10%) - 150mL διογκωμένης ρητίνης). Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

**Διάγραμμα 11.11:** Καμπύλη εμφάνισης (breakthrough curve) του σκανδίου κατά τη διέλευση του υγρού τροφοδοσίας στην ρητίνη Purolite C-100H σε όγκο 25 mL. Το υγρό τροφοδοσίας προέρχεται από έκπλυση ερυθράς ιλύος με 1M  $H_2SO_4$  και S/L 10%.

**Διάγραμμα 11.12:** Καμπύλη εμφάνισης (breakthrough curve) του σιδήρου κατά τη διέλευση του υγρού τροφοδοσίας στην ρητίνη Purolite C-100H σε όγκο 25 mL. Το υγρό τροφοδοσίας προέρχεται από έκπλυση ερυθράς ιλύος με 1M  $H_2SO_4$  και S/L 10%.

**Διάγραμμα 11.13:** Σύγκριση καμπυλών εμφανίσεως (breakthrough curves) σιδήρου και σκανδίου (με μπλε χρώμα ο σίδηρος και με κόκκινο το σκάνδιο)

**Διάγραμμα 11.14:** Ποσοστιαίο διάγραμμα για τις διάφορες μοριακότητες HCl που μελετήθηκαν. Παρουσιάζονται τα ποσοστά των στοιχείων (Fe με μπλε και Sc με πορτοκαλί), τα οποία έχουν κατακρατηθεί από τη ρητίνη μετά το πέρας και του τρίτου όγκου δ. HCl.

**Διάγραμμα 11.15α:** Καμπύλη έκλουσης Fe με δ. HCl 1,5M

**Διάγραμμα 11.15β:** Καμπύλη έκλουσης Sc με δ. HCl 1,5M

**Διάγραμμα 11.16:** Καμπύλη έκλουσης Sc με δ.  $H_2SO_4$  2M

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

**Εικόνα 1.1:** Παγκόσμια βωξιτικά αποθέματα

**Εικόνα 1.2:** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας Bayer

**Εικόνα 1.3:** Φιλτρόπρεσσα με τύμπανο υπό κενό και το συμπαγές υλικό μετά τη φιλτρόπρεσσα

**Εικόνα 2.1:** Τρόποι αποθήκευσης και μεταφοράς της ερυθράς ιλύος

**Εικόνα 2.2:** Δεξαμενές καθίζησης/πάχυνσης ερυθράς ιλύος

**Εικόνα 2.3:** Όργανο ερυθράς ιλύος

**Εικόνα 2.4:** Μολυσμένο έδαφος από ερυθρά ιλύ

**Εικόνα 2.5:** Διαδικασία αποκατάστασης εκτάσεων αποθήκευσης / απόθεσης ερυθράς ιλύος μετά το κλείσιμο των ορυχείων

**Εικόνα 2.6:** Αποκατάσταση εδάφους και υγιής βλάστηση

**Εικόνα 3.1:** Οι σπάνιες γαίες (REE), ελαφριές(LREE) και βαριές (HREE)

**Εικόνα 3.2:** Ηλεκτρονική δομή σκανδίου

**Εικόνα 5.1:** Βιομηχανική ρητίνη ιοντοεναλλαγής

**Εικόνα 5.2:** Τυπική χημική δομή ρητίνης.

**Εικόνα 5.3:** Χημική δομή ισχυρά κατιονικής ρητίνης

**Εικόνα 5.4:** Χημική δομή ασθενώς κατιονικών ρητινών : 1.Μεθακρυλικό οξύ  
2. Ακρυλικό οξύ

**Εικόνα 5.5:** Χημική δομή των δύο διαφορετικών τύπων ενώσεων

**Εικόνα 5.6:** Χημική δομή ασθενούς ανιονικής ρητίνης

**Εικόνα 6.1:** Σχηματική απεικόνιση του φασματομέτρου ICP-OES

**Εικόνα 6.2:** Ατομοποιητής με φλόγα

**Εικόνα 7.1:** Διάγραμμα ροής της συνδυασμένης μεθόδου για την ανάκτηση

του σκανδίου και των υπόλοιπων σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ

**Εικόνα 7.2 :** Η πιλοτική μονάδα για την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος  
(Ερευνητική Ομάδα Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, Ημιβιομηχανικό  
Εργαστήριο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

**Εικόνα 7.3:** Αντίδραση προσρόφησης του σκανδίου με τη ρητίνη

**Εικόνα 7.4:** Χημική δομή  $[Hbet][Tf_2N]$

**Εικόνα 9.1:** Εξοπλισμός πειραμάτων διαλείποντος έργου: **α)** ποτήρι ζέσεως,  
**β)** μαγνητικός αναδευτήρας, **γ)** μαγνητική πλάκα

**Εικόνα 9.2:** Πειραματική διάταξη για τα πειράματα διαλείποντος έργου

**Εικόνα 9.3:** Πειραματική διάταξη συνεχούς λειτουργίας (στήλης)

**Εικόνα 9.4:** Το φασματόμετρο ICP-OES, Optima 7000DV της Perkin Elmer, που  
βρίσκεται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

**Εικόνα 9.5:** Το φασματόμετρο AAS, AA240FS της Varian, που βρίσκεται στο  
Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών  
Μηχανικών ΕΜΠ





## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: <<**Παρακολούθηση της διαδικασίας διαχωρισμού και ανάκτησης σκανδίου από βιομηχανικό παραπροϊόν μέσω προηγμένων φυσικών μεθόδων ανάλυσης**>> εκπονήθηκε στα πλαίσια του διατμηματικού μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών <<ΔΠΜΣ - Επιστήμη και Τεχνολογία υλικών>>.

Η έρευνα έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου υπό την επίβλεψη της Ομότιμης Καθηγήτριας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου της Σχολής Χημικών Μηχανικών, του Καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών και της Δρ. Λαμπρινής-Αρετής Τσακανίκα μέλος ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί μία συνέχεια της μακροχρόνιας έρευνας της ερευνητικής ομάδας της Καθηγήτριας Μαρίας Όξενκιουν-Πετροπούλου, που αφορά στην ανάκτηση σπάνιων γαιών από την ερυθρά ιλύ, το βωξιτικό απόβλητο. Η έρευνα αυτή είναι αρκετά σημαντική αν σκεφτείς κάνεις τις οικονομικές και περιβαλλοντολογικές επιδράσεις που έχει το βιομηχανικό απόβλητο στην Ελλάδα αλλά και παγκοσμίως.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως την Καθηγήτρια Μαρία Όξενκιουν-Πετροπούλου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση, την επίβλεψη αλλά και την καθοδήγηση της μεταπτυχιακής εργασίας καθώς και τον Καθηγητή Ηλία Χατζηθεοδωρίδη για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω οι θερμές μου ευχαριστίες στη Δρ. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα, ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την πολύτιμη βοήθεια και την ουσιαστική συμβολή της στην υλοποίηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το Οριζόντιο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Διεργασιών και Προϊόντων της Σχολής Χημικών Μηχανικών και ιδιαίτερα τη Δρ. Βέρα Λυμπεροπούλου, ΕΔΙΠ του Οριζόντιου Εργαστηρίου για την χρήση του

οργάνου ICP-OES που ήταν απαραίτητο για τις αναλύσεις των δειγμάτων.

## Περίληψη

Η ερυθρά ιλύς (E.I) είναι το βιομηχανικό παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Είναι υλικό πλούσιο σε κύρια στοιχεία όπως σίδηρο, πυρίτιο, τιτάνιο, νάτριο, ασβέστιο, αλλά και πλήθος ιχνοστοιχείων κάποια εκ των οποίων παρουσιάζουν υψηλό τεχνοοικονομικό ενδιαφέρον, όπως είναι οι σπάνιες γαίες (σκάνδιο, ύτριο και λανθανίδες).

Ορισμένες από τις σπάνιες γαίες συμπεριλαμβανομένου και του σκανδίου έχουν χαρακτηριστεί ως κρίσιμα στοιχεία (Critical Raw Materials-CRMs) για τα επόμενα χρόνια λόγω της υψηλής ζήτησης τους σε υλικά υψηλής τεχνολογίας και των λιγοστών οικονομικά εκμεταλλεύσιμων πηγών ανάκτησης τους. Η αξιοποίηση της E.I. ως δευτερογενούς πρώτης ύλης χαμηλού κόστους για την ανάκτηση και την απομόνωση σκανδίου σε υψηλή καθαρότητα με κατάλληλες τεχνικές διαχωρισμού, θα μπορούσε να αποτελέσει λύση για την περαιτέρω αξιοποίηση του βιομηχανικού αυτού παραπροϊόντος με οικονομικά οφέλη για την βιομηχανία αλουμινίου.

Το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών έχει εμπειρία ετών πάνω στο θέμα του προσδιορισμού και της ανάκτησης σπανίων γαιών και ιδιαίτερα του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ. Στο πλαίσιο αυτό έχει αναπτύξει συνδυασμένη μεθοδολογία διαχωρισμού τους σε υψηλή καθαρότητα σε εργαστηριακή αλλά και εν μέρει σε πιλοτική κλίμακα (διαχωρισμός και απομόνωση του σκανδίου) αποτελούμενη από υδρομεταλλουργική κατεργασία με ανόργανα οξέα ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ιοντοεναλλαγή, εκχύλιση υγρού-υγρού και υγροχρωματογραφικό διαχωρισμό σε μεμονωμένα στοιχεία υψηλής καθαρότητας.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στοχεύει στη μελέτη και βελτιστοποίηση του σταδίου του διαχωρισμού του σκανδίου με ιοντοεναλλαγή με κατιονική ρητίνη από τα συνυπάρχοντα κύρια στοιχεία, όπως ο σίδηρος, μετά το στάδιο της έκπλυσης του αποβλήτου με θειικό οξύ. Στο πλαίσιο της έρευνας αυτής μελετήθηκε η συμπεριφορά της ρητίνης και οι βέλτιστες συνθήκες

διαχωρισμού διερευνήθηκαν με τη μελέτη διαφόρων μεταβλητών σε πειράματα διαλείποντος και συνεχούς έργου σε στήλη.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου προέκυψε ότι σε αραιά διαλύματα έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (λόγος στερεού/υγρού 2%) η αναλογία 4:1 διαλύματος τροφοδοσίας – όγκου ρητίνης είναι αρκετή για να έρθει σε ισορροπία το σύστημα, ωστόσο απαιτείται η διπλάσια ποσότητα ρητίνης, αναλογία 2:1 διαλύματος τροφοδοσίας - όγκου ρητίνης για να ροφηθεί πλήρως το σκάνδιο. Σε πυκνότερα διαλύματα έκπλυσης E.I. (λόγος στερεού/υγρού 10%) με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  προέκυψε πως η κατάσταση ισορροπίας επέρχεται σε μικρότερο χρόνο επαφής του διαλύματος με την ρητίνη ανεξάρτητα από την αναλογία διαλύματος τροφοδοσίας - ρητίνης.

Στα πειράματα συνεχούς έργου, μετά τη φόρτωση της ρητίνης και την παραλαβή του διαλύματος απορροής (effluent), ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται σε δύο στάδια έκλουσης: α) έκλουση με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος για τη σχεδόν πλήρη απομάκρυνση του σιδήρου από τη ρητίνη, β) έκλουση με διάλυμα θειικού οξέος για την ποσοτική εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου. Κατά τη διάρκεια της έρευνας αρχικά μελετήθηκε η χωρητικότητα της ρητίνης και επιλέχθηκε η κατάλληλη αναλογία όγκου διαλύματος τροφοδοσίας / όγκο ρητίνης για τη φόρτωση της στήλης και την ποσοτική κατακράτηση του σκανδίου. Ως καταλληλότερη επιλέχθηκε η αναλογία 1:1 (ένας όγκος διαλύματος τροφοδοσίας / όγκο ρητίνης). Αποδείχθηκε ότι η χρήση του θειικού οξέος ως μέσου έκπλυσης στο στάδιο της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας δε δημιουργεί πρόβλημα στην κατακράτηση του σκανδίου στη ρητίνη στο επόμενο στάδιο διαχωρισμού με ιοντοεναλλαγή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως διάλυμα έκλουσης για την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου από τη ρητίνη στο τελευταίο στάδιο της διεργασίας με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας ιοντοεναλλαγής προέκυψαν από τη μελέτη διάφορων μεταβλητών, όπως η μοριακότητα των οξέων έκλουσης και ο απαιτούμενος όγκος τους σε κάθε

στάδιο της διεργασίας. Συγκεκριμένα προέκυψε πως η καταλληλότερη μοριακότητα του HCl είναι το 1,5M HCl για αναλογία 3:1 (όγκο HCl προς τον όγκο διαλύματος τροφοδοσίας) με την οποία επιτυγχάνεται η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του σιδήρου σε πολύ υψηλό ποσοστό που αγγίζει το 100%. Για την ποσοτική εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου στο επόμενο στάδιο επιλέχθηκε το 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και αναλογία 2:1 (όγκο H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> προς τον όγκο διαλύματος τροφοδοσίας) καθώς επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά ανάκτησης με μικρότερους όγκους διαλύματος έναντι του 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Λέξεις κλειδιά:** Σκάνδιο, ερυθρά ιλύς, βωξιτικό απόβλητο, ιοντοεναλλαγή, κατιοντική ρητίνη, ανάκτηση, διαχωρισμός.

## Abstract

Red mud (RM) is the industrial by-product of the Bayer method of bauxite processing. It is a material rich in major elements such as iron, silicon, titanium, sodium, calcium, but also in a number of trace elements, some of which are of high techno-economic interest, such as rare earths (scandium, yttrium and lanthanides).

Some of the rare earths including scandium have been identified as Critical Raw Materials (CRMs) for the coming years due to their high demand for high-tech materials and the scarcity of their economically exploitable resources. The utilization of RM as a low-cost secondary raw material for the recovery and isolation of scandium at high purity with appropriate separation techniques could be a solution for further utilization of this industrial by-product with economic benefits for the aluminium industry.

The Laboratory of Inorganic and Analytical Chemistry of School of Chemical Engineering has a long term experience in the identification and recovery of rare earths and especially scandium from red mud. In this context, it has developed a combined methodology for their separation to high purity on a laboratory and partly on a pilot scale (separation and isolation of scandium) consisting of hydrometallurgical treatment with inorganic acids ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ion exchange, liquid-liquid extraction and liquid chromatographic separation as individual elements in high purity.

This postgraduate thesis aims to study and optimize the stage of ion-exchange scandium separation by an industrial cationic resin from the coexisting major elements, such as iron, after the leaching of red mud with sulfuric acid. As part of this research, the behaviour of the resin was studied and the optimum separation conditions were investigated by studying several variables in batch and column experiments.

The results of batch experiments showed that in dilute RM leachates of 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solid/liquid ratio of 2%) the 4:1 ratio of feed solution to resin volume is

sufficient to bring the system to equilibrium, however, twice the amount of resin, 2:1 ratio of feed solution to resin volume is required for quantitative scandium absorption. For more concentrated leachates (solid/liquid ratio of 10%) from RM leaching with  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  it was found that the equilibrium is reached in a shorter contact time regardless of the feed solution - resin ratio. In column experiments, after loading the resin and effluent collection, further scandium separation is achieved in two elution stages: a) elution with hydrochloric acid solution for almost complete removal of iron from the resin, b) elution with sulphuric acid solution for quantitative selective recovery of scandium. During the investigation, the resin capacity was first studied and the appropriate feed solution volume/resin volume ratio was selected for column loading and quantitative retention of scandium. A ratio of 1:1 (one volume of feed solution/volume of resin) was chosen as the most suitable. It was shown that the use of sulphuric acid as a leaching agent in the hydrometallurgical treatment does not cause any problem in the retention of scandium in the resin in ion exchange process and can also be used as an eluent for the selective quantitative recovery of scandium from the resin with good results. The optimization of ion exchange process was obtained by studying several variables, such as the concentration of the eluents and their required volume at each stage of the process. In particular, 1.5M HCl was found to be the most suitable for a ratio of 3:1 (HCl volume/feed solution volume) achieving an almost complete removal of iron. For quantitative selective recovery of scandium in the next stage, 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and a ratio of 2:1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  volume/feed solution volume) was chosen as high recovery rates were achieved with smaller solution volumes compared to 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Keywords:** Scandium, red mud, bauxite residue, ion exchange, cationic resin, recovery, separation.





# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΒΩΞΙΤΗΣ

## 1.1 Γενικά

Η ιστορία του βωξίτη ξεκινά ήδη από το 1821 με την ανακάλυψή του από τον γεωλόγο Pierre Berthier σε ένα επαρχιακό μέρος της νότιας Γαλλίας, όπου εντόπισε το πέτρωμα. Η ονομασία του οφείλεται στην πόλη που ανακαλύφθηκε από τον A. Dufrenoy το 1845, κατά τη διάρκεια της μελέτης του ορυκτού, αποκαλώντας το ως Βωξίτη (Bauxite). Ευρύτερα ο όρος βωξίτης αποδόθηκε σε ορυκτά υδροξειδίου του αργιλίου από τον Hennri Sainte-Claire Deville το 1885, μεταλλουργό της Γαλλίας [1].

Η αξιοποίηση του βωξίτη ήταν σημαντική στην παραγωγή αλουμίνας σύμφωνα με τη μέθοδο του μεταλλειολόγου Louis Le Chatelier, μία θερμική κατεργασία αποτελούμενη από τρία στάδια. Στο τέλος της κατεργασίας καταβυθίζεται υδροξείδιο του αλουμινίου με χαμηλή καθαρότητα. Η χρήση της αλουμίνας ήταν ευρεία στην χρωματοβιομηχανία και μάλιστα, μετατράπηκε σε πρώτη ύλη για την παραγωγή του αλουμινίου με την Hall-Heroult. Ο Carl Josef Bayer ανέπτυξε τη μέθοδο της σύγχρονης παραγωγής της αλουμίνας, η οποία φέρει και το όνομά του (Bayer), και αξιοποιεί διάφορα είδη βωξίτη. [2]

## 1.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση

Η χημική σύσταση του βωξίτη δεν είναι εντελώς καθορισμένη. Το βασικό χαρακτηριστικό του είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδιο του αλουμινίου, πάνω από 30%. Σε περιπτώσεις μάλιστα, όπου το ποσοστό υπερβαίνει το 45% η οικονομική του αξία αυξάνεται. Ο βωξίτης περιλαμβάνει στα συστατικά του κυρίως ένυδρα οξείδια αλουμινίου, οξείδια του Fe, Si και Ti, ακόμη και  $\text{CaCO}_3$  υπό την μορφή ασβεστίτη. Ακολουθώς, στον πίνακα εμφανίζονται τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στα ορυκτά του βωξίτη και οι περιεκτικότητές τους. [3],[4]

**Πίνακας 1.1:** Χημική σύσταση των βωξιτών. [5],[6]

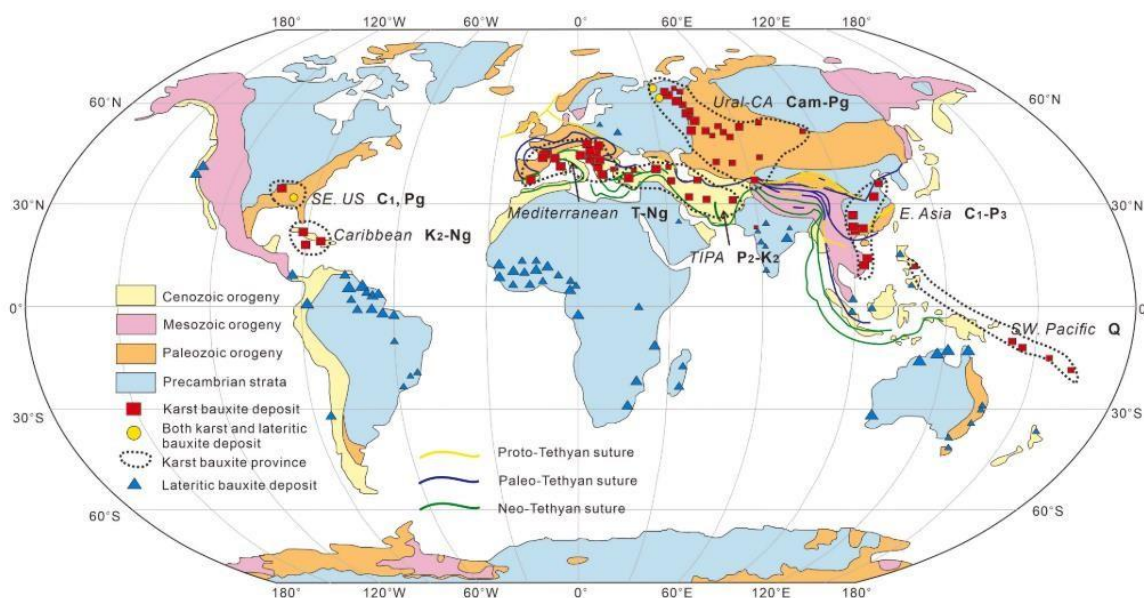
Στοιχείο - Χημική ένωση	Περιεκτικότητα %
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	40–60
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1– 15
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2– 30
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1– 15
<b>CaO</b>	0,2–4
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,01- 0,25
<b>Ga</b>	0,1
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,05–0,3
<b>ZnO</b>	0,05–0,3
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,04–0,3
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,01–0,14
<b>Zr</b>	0,01
<b>Nb</b>	0,01

### 1.3 Βωξιτικά αποθέματα

Με το πέρασμα των ετών η ανάγκη για αλουμίνιο ολοένα και αυξάνεται σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα αποθέματα του βωξίτη στην υφήλιο υπολογίζεται πως είναι ικανά να καλύψουν αυτή την ανάγκη σε βάθος χρόνου. Με βάση τα στοιχεία της USGS, τα αποθέματα του βωξίτη στον κόσμο κυμαίνονται μεταξύ των 55-75 δισεκατομμυρίων τόνων με τη μεγαλύτερη ποσότητα να βρίσκεται στην Αφρική, ενώ ακολουθούν η Ωκεανία, η Νότια Αμερική με την Καραϊβική και τέλος, η Ασία με ποσοστά 32%, 23%, 21% και 18% αντίστοιχα. Το μεγαλύτερο ποσοστό συνολικών αποθεμάτων κατέχει η Αυστραλία (31%) με αμέσως επόμενη την Κίνα με 16%, ακολούθως τη Βραζιλία με 14% και την Ινδονησία με 12%. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι προκειμένου να παραχθεί αλουμίνιο γίνεται κατεργασία κοντά στο 80% του βωξίτη με τη

μέθοδο Bayer και το 20% χρησιμοποιείται για να παραχθούν λειαντικά, τσιμέντα, πυρίμαχα υλικά, στη χημική βιομηχανία, καθώς επίσης και για τη ρύθμιση σκουριάς σε χαλυβουργεία. [6],[7],[8],[9]

Στην εικόνα 1.1 απεικονίζονται τα κοιτάσματα βωξίτη και η κατανομή τους σε παγκόσμια κλίμακα.



**Εικόνα 1.1:** Παγκόσμια βωξιτικά αποθέματα. [7]

### 1.3.1 Βωξιτικά αποθέματα στην Ελλάδα

Στη χώρα μας ο βωξίτης συναντάται στον Παρνασσό, την Γκιώνα, το Δομοκό. Εντοπίζεται επίσης στο Πήλιο, το Βροντερό Φλώρινας, τα Πετράλωνα Χαλκιδικής, την Εύβοια, την Πύλο, τον Βόλο και πολλές ακόμα περιοχές.

Τα εκμεταλλεύσιμα στρώματα βωξίτη στην Ελλάδα έχουν προκύψει από την αποσάθρωση λατερίτη σε οφιολιθικά και άλλα αργιλοπυριτικά πετρώματα, που έχουν ως αποτέλεσμα την αλλόχθονη δημιουργία ιζημάτων. Οι βέλτιστες συνθήκες για να δημιουργηθεί ο βωξίτης επαναλαμβάνονται ώστε να προκύψουν βωξιτικοί ορίζοντες με ανόμοια γεωλογική ηλικία. Τα

σημαντικότερα κοιτάσματα παρατηρούνται στις περιοχές Παρνασσού – Γκιώνας και Ανατολικής Ελλάδας. Μάλιστα, στην περιοχή Παρνασσού – Γκιώνας εμφανίζονται τρεις βωξιτικοί ορίζοντες. Ο τρίτος βωξιτικός ορίζοντας έχει ήδη εξορυχθεί. Τα κοιτάσματα διαφοροποιούνται ποιοτικά, μορφολογικά και ως προς την πυκνότητα τόσο κατά ορίζοντα, όσο ακόμη και στον ίδιο ορίζοντα.

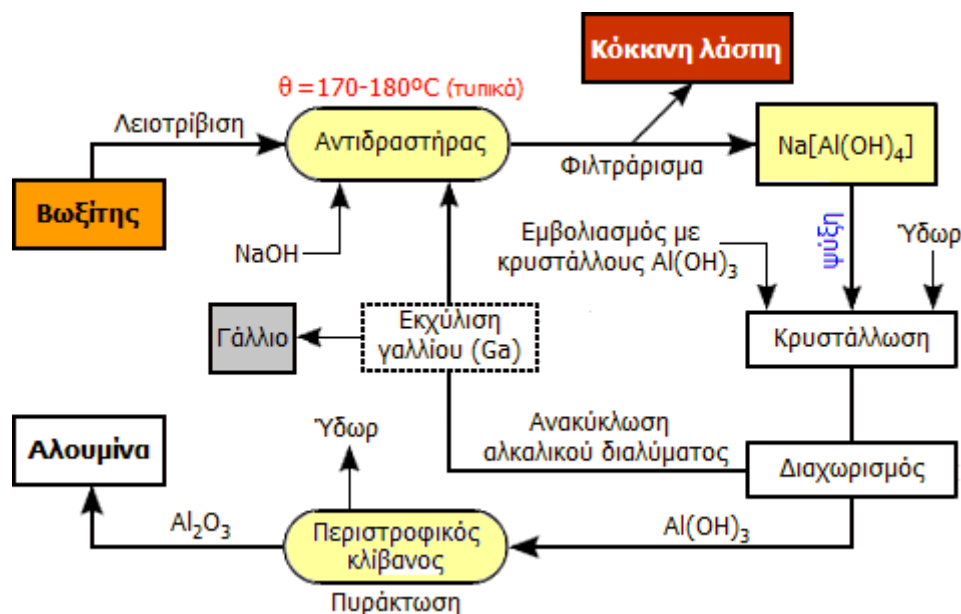
Στην Ελλάδα η απώλεια πύρωσης (LOI) των βωξιτών διαφέρει σε σχέση με αυτούς που βρίσκονται στη Γουινέα (22-32%), την Τζαμάϊκα (22-27%), το Σουρινάμ (27-31%) και την Αυστραλία (21-30%), με απώλεια πύρωσης περίπου 13%. Ο κύριος λόγος για αυτό είναι ότι οι βωξίτες στην χώρα μας περιέχουν, είτε βαιμίτη, είτε διάσπορο, όχι όμως γκιμπσίτη. [10],[11],[12]

## 1.4 Διαδικασία Bayer

Ο Carl Josef Bayer σκεπτόμενος τον τρόπο με τον οποίο θα παραγόταν η αλουμίνα για τον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, εφηύρε το 1887 τη μέθοδο Bayer, που αναφέρθηκε ανωτέρω. Η μέθοδος αυτή έχει διατηρηθεί ακέραιη μέχρι σήμερα και πρωταγωνιστεί στο μεγαλύτερο τμήμα παραγωγής της αλουμίνας σε ολόκληρη την υφήλιο. [13]

Ο βαιμίτης, ο διάσπορος και ο γκιμπσίτης που περιέχονται σε βωξίτες, διαλύονται σε διάλυμα καυστικού νατρίου κάτω από τις συνθήκες που παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 1.2. Το γεγονός αυτό πλεονεκτεί για τη μέθοδο Bayer. Θεμελιώδη ρόλο στην διαλυτοποίηση της αλουμίνας στο διάλυμα καυστικού νατρίου κατέχει η θερμοκρασία, δεδομένου ότι τα άλλα συστατικά είναι αδρανή. Η διαλυτοποίηση του πυριτίου είναι δεδομένη, ωστόσο προκύπτουν άλλες ενώσεις οι οποίες δε διαλύονται. Αφού σχηματιστεί διάλυμα αργλικού νατρίου είναι εφικτό να ακολουθήσει διαχωρισμός ακάθαρτων και αδιάλυτων ενώσεων με φυσικό τρόπο. Ψύχοντας το διάλυμα, που προκύπτει παραλαμβάνεται μέσω καθίζησης υδροξείδιο του αργιλίου

( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Στην εικόνα 1.2 παρουσιάζεται διαγραμματικά η πορεία αυτής της διεργασίας. [13],[14]



**Εικόνα 1.2:** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας Bayer.

Η πλειονότητα των σταδίων της μεθόδου Bayer είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν και με εναλλακτικούς τρόπους. Προκειμένου να αποκτηθεί ομοιόμορφη σύσταση το αρχικό στάδιο είναι η προετοιμασία για τη λειοτριβήση, η οποία συνηθίζεται να είναι υγρή. Το επόμενο στάδιο είναι η προσθήκη θερμού καυστικού νατρίου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολτού σε θερμοκρασία  $60^\circ\text{C}$ . Έπειτα, ακολουθεί η διαδικασία της χώνεψης υπό πίεση μεγαλύτερη ή ίση της ατμοσφαιρικής. Στη συνέχεια, τα υπολείμματα στερεής μορφής, που σχηματίζονται, διαχωρίζονται από το διάλυμα αργιλικού νατρίου σταδιακά. Πρώτα επιλέγονται τα χονδρόκοκκα και έπειτα τα λεπτόκοκκα στερεά. Με αυτό τον τρόπο, στο τέλος καθιζάνει το  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , το οποίο πυρώνεται για τη δημιουργία της αλουμίνης ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). [15]

#### 1.4.1 Προετοιμασία του βωξίτη

Ιδανικά ο βωξίτης συνιστάται να έχει ομοιόμορφη σύσταση και λεπτόκοκκη μορφή για την ομαλή έκβαση της παραπάνω διαδικασίας. Ωστόσο, δεδομένο ότι οι βωξίτες διαθέτουν διαφορετική σύσταση, προκειμένου να επιτευχθεί σταθερή χημική σύσταση αναμινγούνται βωξίτες με προέλευση από διαφορετικά ορυχεία.

Εξαιτίας των προβλημάτων με τη σκόνη, που δημιουργούσε η λειοτρίβηση στο χώρο που διεξαγόταν, κρίθηκε αναγκαίο να αλλάξει το μέρος που αυτή πραγματοποιείται. Παλαιότερα η λειοτρίβηση γινόταν σε ξηρούς μύλους με δονούμενα κόσκινα, ενώ πλέον στους νέους χώρους πραγματοποιείται ανάμιξη του βωξίτη με το διάλυμα για το σχηματισμό αιωρήματος, προκειμένου να ξεπεραστούν τα προβλήματα που δημιουργεί η σκόνη κατά τη λειοτρίβηση στον περιβάλλοντα χώρο. Αυτό που δημιουργείται, καλείται πολφός. Η λειοτρίβηση γίνεται σε ειδικούς θραυστήρες σε σχήμα είτε κυλίνδρου, είτε κώνου και τα θραύσματα είναι μικρότερα από 2cm. Προκειμένου να ακολουθήσει η χώνευση, οι κόκκοι θα πρέπει να είναι μικρότεροι από 0,15cm. Μέσω της συγκεκριμένης κατεργασίας που ελαττώνει το μέγεθος των θραυσμάτων, είναι εφικτό να επιτευχθεί καλύτερη ταχύτητα εκχύλισης. [16],[17]

#### 1.4.2 Εκχύλιση βωξίτη

Στην εκχύλιση, η αλουμίνα θα πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα, καθώς είναι επιθυμητή η μέγιστη συγκέντρωση, η οποία μάλιστα διατηρείται σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της εκχύλισης.

Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης πρέπει να δίνεται προσοχή σε ορισμένες παραμέτρους. Επειδή η σύσταση κατέχει σπουδαίο ρόλο στο ρυθμό διάλυσης των υλικών, είναι βασικό να γνωστοποιείται εάν το υλικό που επεξεργάζεται είναι βαιμίτης, διάσπορος ή γκιμπσίτης, ή αν πρόκειται για μίξη αυτών των ορυκτών. [14]

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η θερμοκρασία της διεργασίας. Με



την άνοδο της θερμοκρασίας αυξάνεται και η συγκέντρωση της αλουμίνας, γεγονός που υποδεικνύει τις διαφορετικές συνθήκες που μπορούν να υπάρξουν σε κάθε εργοστάσιο. Σύμφωνα με μελέτες, με την αύξηση στη συγκέντρωση του αρχικού καυστικού νατρίου έχει παρατηρηθεί και αύξηση στη συγκέντρωση της αλουμίνας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται το κόστος του εξοπλισμού για την ανοχή που απαιτείται σε μεγάλες πιέσεις. Ωστόσο, αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής για δεδομένες ροές εισόδου-εξόδου σύμφωνα με το εργοστάσιο. Δεδομένου ότι τα σωματίδια κατακρημνίζονται καλύτερα όταν βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και η εκχύλιση γίνεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, είναι σκόπιμη η αραίωση με αποτέλεσμα επιπλέον έξοδα εξαιτίας της εξάτμισης του υγρού. Για να επιλεγθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες θα λάβει χώρα η εκχύλιση πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παραπάνω παράγοντες σε συνδυασμό με τα οικονομικά δεδομένα και τον εκάστοτε σχεδιαστή, όπως φαίνεται στον πίνακα 1.2. Κάθε βωξίτης ανάλογα με τη σύστασή του, επεξεργάζεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

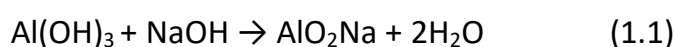
**Πίνακας 1.2 :** Συνθήκες λειτουργίας για την παραγωγή βωξίτη προς ανάκτηση αλουμίνας. [14]

Βωξίτης	Γκιμποσίτης		Βαιμίτης		Διάσπορο
Συνθήκες	A	B	A	B	A
Θερμοκρασία (K)	380	415	470	510	535
$C_{NaOH}(g/L)$	260	10-145	150-25	105-145	150-250
$C_{Al_2O_3}(g/L)$	165	90-130	120-160	90-130	100-150

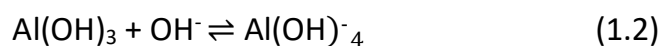
Στην περίπτωση, για παράδειγμα, του γκιμποσίτη, η εκχύλιση του βωξίτη απαιτεί ατμοσφαιρικό σημείο βρασμού (100 °C). Συνεπώς, είναι απαραίτητες μεγάλες συγκεντρώσεις και έντονη εξάτμιση νερού από υγρή κατάσταση. Έτσι,

η πλειοψηφία των εργοστασίων που αξιοποιούν τον γκιμπσίτη, προτιμούν τις συνθήκες εκχύλισης που αναγράφονται στη δεξιά στήλη του πίνακα (συνθήκες στήλη Β).

Όσο πραγματοποιείται η εκχύλιση στη μέθοδο Bayer, παρατηρούνται δύο φαινόμενα. Αυτά είναι α) η διάλυση των οξειδίων του αργιλίου του βωξίτη και β) η δημιουργία υπολειμμάτων σε στερεή μορφή, γνωστά ως κόκκινη λάσπη (red mud ή bauxite residue). Οι βασικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι παρακάτω: [16],[18]



και



Πρόκειται για αντιστρεπτή αντίδραση (1.2), η ισορροπία της οποίας (1.2) μετατοπίζεται ανάλογα με τη θερμοκρασία και την πίεση. Κάτω από τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που γίνεται η εκχύλιση, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και με αυτό τον τρόπο τα οξείδια του αργιλίου στο βωξίτη διαλύονται. Τα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  και  $\text{TiO}_2$  δε διαλύονται στο  $\text{NaOH}$  αποτελώντας την ερυθρά ιλύ, ενώ τμήμα από το οξείδιο του πυριτίου αντιδρά με  $\text{NaOH}$  σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  που παράγεται στην εκχύλιση με το επίσης παραγόμενο  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  αντιδρούν και προκύπτει το διπλό αδιάλυτο αργιλοπυριτικό άλας του νατρίου ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) με βάση την ακόλουθη αντίδραση, με απώλειες σε  $\text{NaOH}$  και αλουμίνιο από το διάλυμα εκχύλισης.



### 1.4.3 Διαχωρισμός φάσεων

Σε αυτό το βήμα σκοπός είναι να διαχωριστούν η υγρή φάση του πολτού, που περιλαμβάνει το αργλικό νάτριο, από το βωξιτικό υπόλειμμα που περιλαμβάνει αδιάλυτα τμήματα του βωξίτη, γνωστό ως ερυθρά ιλύς.

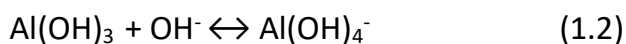
Ο διαχωρισμός των δύο φάσεων γίνεται μέσω καθίζησης. Τα στερεά καθιζάνουν στον πυθμένα μιας δεξαμενής μεγάλης διαμέτρου και περνούν σε εκχύλιση, αφού αντληθούν και γίνει πλύση της ερυθράς ιλύος. Η πλύση αυτή αποσκοπεί στην επανάκτηση του αργλικού νατρίου που θα επαναχρησιμοποιηθεί στη μέθοδο Bayer και στον καθαρισμό της ερυθράς ιλύος από το NaOH, προκειμένου να καταστεί ασφαλής η φύλαξή της στο φυσικό περιβάλλον. Το υπερκείμενο υγρό υπόκειται σε φιλτράρισμα για να συνεχίσει η καταβύθιση. (§1.4.4)

### 1.4.4 Καταβύθιση

Στο στάδιο αυτό αρχικά λαμβάνει χώρα η ψύξη του υγρού, ακολουθεί η αραίωσή του με νερό από την πλύση της ερυθράς ιλύος και έπειτα προωθείται σε πελώριες δεξαμενές πάχυνσης. Η ένυδρη αλουμίνα κατακρημνίζεται με αργούς ρυθμούς καθώς περνάει από δεξαμενή σε δεξαμενή, ενόσω η θερμοκρασία ελαττώνεται. Οτιδήποτε αιωρείται στο υγρό ανακτάται στην τελική δεξαμενή πάχυνσης και εν συνεχεία, γίνεται διήθηση για το διαχωρισμό του υγρού από την ένυδρη αλουμίνα. Το υγρό τέλος καταλήγει σε αυτόκλειστα δοχεία όπου εκχυλίζεται ο βωξίτης και προστίθεται NaOH και άσβεστος για την ενίσχυσή της.

Το γεγονός ότι απαιτούνται δεξαμενές τεράστιου όγκου εξηγείται από την κινητική της καταβύθισης, η οποία είναι πολύ αργή. Πιο συγκεκριμένα, για ορισμένη ροή υγρού όσο αυξάνεται ο όγκος τόσο αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής σε δεξαμενές πάχυνσης. Το μεγαλύτερο τμήμα από το υγρό, το οποίο διηθήθηκε και ανακτήθηκε, ανακυκλώνεται και αξιοποιείται ως πυρήνας κρυστάλλωσης, ώστε να δημιουργηθούν ταχύτερα πυρήνες ένυδρης αλουμίνας. Στη συνέχεια, η ένυδρη αλουμίνα υπόκειται στα στάδια της

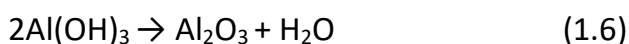
διήθησης, της πλύσης και της ξήρανσης προτού αποθηκευτεί. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης της ένυδρης αλουμίνας είναι πολύπλοκη, καθώς διαθέτει τα στάδια της πυρηνοποίησης, της ανάπτυξης και της συσσωμάτωσης. Από τις συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η καταβύθιση, θα εξαρτηθεί και η κατανομή στο μέγεθος των σωματιδίων, η μορφολογία και το ποσοστό των ακάθαρτων υλικών στον γκιμπσίτη, και άρα της αλουμίνας που πυρώνεται. Για να λάβει χώρα η καταβύθιση το υγρό του τρίτου σταδίου αραιώνεται και ψύχεται. Υπό αυτές τις συνθήκες μετατοπίζεται η ισορροπία της κάτωθι αντίδρασης προς τα αριστερά:



Η θερμοκρασία, η συγκέντρωση του NaOH, η συγκέντρωση που έχει η ένυδρη αλουμίνη και οι πυρήνες του γκιμπσίτη, είναι οι παράμετροι που επιδρούν στην ισορροπία και την ταχύτητα της καταβύθισης. Έχουν αναπτυχθεί δύο κατηγορίες διεργασιών: 1) η “ευρωπαϊκή τεχνική”, όπου οι συνθήκες οδηγούν σε ένα μηχανισμό ανάπτυξης και 2) η “αμερικάνικη τεχνική”, που προάγει την έντονη συσσωμάτωση και όχι την ανάπτυξη. Από τις δύο αυτές κατηγορίες, προκύπτουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές.

#### 1.4.5 Θερμική διάσπαση

Η πύρωση της υγρής ένυδρης αλουμίνας πραγματοποιείται μέσα σε κλιβάνους, οι οποίοι έχουν μακρύ και κεκλιμένο σχήμα και περιστρέφονται. Τα χαρακτηριστικά της πυρωμένης αλουμίνας εξαρτώνται από τις συνθήκες πύρωσης. Το NaOH είναι το βασικό ακάθαρμο προϊόν της πυρωμένης αλουμίνας που προκύπτει από τη μέθοδο Bayer και είναι δυνατόν να δυσχεραίνει μερικές εφαρμογές. Για το NaOH διατίθενται ποικίλες μέθοδοι εκχύλισης, μεταξύ των οποίων είναι και η πλύση της ένυδρης αλουμίνας, που συμβαίνει σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Καθώς ο γκιμπσίτης μετασχηματίζεται σε α-αλουμίνη, λόγω της ανόδου της

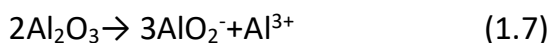
θερμοκρασίας προκαλούνται τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Η ένυδρη αλουμίνα τήκεται σε θερμοκρασίες 250-400°C, λόγω των υδατμών που απελευθερώνονται συλλογικά
- Ο μετασχηματισμός της ένυδρης αλουμίνας σε α-αλουμίνα συμβαίνει στους 1000–1250°C. Πρόκειται για μία εξώθερμη αντίδραση. Οι κόκκοι γίνονται τραχείς και καθίστανται εύθραυστοι εξαιτίας των κρυσταλλιτών της α-αλουμίνας.
- Προκειμένου να μετασχηματιστεί ο γκιμπσίτης πλήρως σε αλουμίνα, πρέπει να παραμείνει στη θερμοκρασία που μετασχηματίζεται για 1 ώρα. Οι ενώσεις που έχουν αλογονωθεί καταλύουν το μετασχηματισμό της αλουμίνας και ορίζουν τη μορφή που θα λάβουν οι κρυσταλλίτες α-αλουμίνας. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι εφικτό να προκύψουν πτητικές ενώσεις με το NaOH, προκαλώντας έτσι αύξηση στην καθαρότητα της παραγόμενης αλουμίνας. Επίσης, όταν αντιδράσει το SiO<sub>2</sub>, τότε ελαττώνεται η ποσότητα του NaOH. Υφίσταται ανταγωνισμός μεταξύ των αντιδράσεων αυτών και εκείνων ανάμεσα στο NaOH και την αλουμίνα που σχηματίζουν β-αλουμίνα. Η αλουμίνα που πυρώνεται παράγεται ως λευκά σωματίδια, αποτελούμενα από συσσωματώματα κρυσταλλιτών α-αλουμίνας, με διαστάσεις περίπου 0,5 – 10 μm. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών αυξάνεται με το βαθμό πύρωσης. [19],[20],[21]

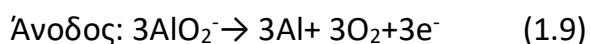
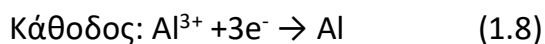
## 1.5 Μέθοδος Hall-Heroult

Το αλουμίνιο παράγεται από την αλουμίνα μέσω της μεθόδου Hall-Heroult. Συγκεκριμένα, η αλουμίνα διασπάται ηλεκτρολυτικά μέσα σε τετηγμένο λουτρό κρυσταλλίτου  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , σε ποσοστό 10%. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει τέτοια σύσταση ώστε να διαθέτει χαμηλό σημείο τήξεως και ειδικό βάρος, το οποίο μάλιστα θα είναι μικρότερο του αλουμινίου. Ο λόγος NaF/AlF<sub>3</sub> λαμβάνει

τιμές μεταξύ 2,2-2,7. Το σημείο τήξεως του κρυόλιθου είναι περίπου 1000°C και η ηλεκτρόλυση πραγματοποιείται στους 950 °C. Η μικρότερη δυνατή θερμοκρασία τήξεως με 18% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι 935°C. Εκεί όπου πραγματοποιείται η ηλεκτρόλυση, τα κελιά καλύπτονται με επένδυση ειδική για να παρέχεται θερμική μόνωση και πάνω από αυτή τοποθετείται άνθρακας, ο οποίος αποτελεί την κάθοδο. Την άνοδο συγκροτούν αυτοσχηματιζόμενα ηλεκτρόδια Soderberg ή πρίσματα από άνθρακα. Τα κελιά έχουν τάση 5V και τοποθετούνται σε σειρές 150 κελιών. Για να αποτραπεί το ανοδικό φαινόμενο, το οποίο πραγματοποιείται όταν η περιεκτικότητα του ηλεκτρολύτη σε Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι κάτω από 2% και άρα η τάση φτάνει ξαφνικά στα 30 V και πάνω, γίνεται τροφοδότηση της αλουμίνας που βρίσκεται σε μορφή σκόνης σε τμήματα μέσα στο λουτρό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ελάττωση της ικανότητας που έχει η άνοδος να διαβρέχεται από τον ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της ελαττωμένης επιφανειακής τάσης. Το ηλεκτρόδιο στην επιφάνειά του καλύπτεται από εκλυόμενα αέρια. Στην κάθοδο πραγματοποιείται απόθεση αλουμινίου, ενώ στην άνοδο λαμβάνει χώρα έκλυση οξυγόνου, το οποίο με τη σειρά του οξειδώνει τον άνθρακα, σχηματίζοντας CO και CO<sub>2</sub>. Σε περίπτωση παρουσίας πυριτίου και σιδήρου, γίνεται απόθεσή τους στην κάθοδο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η αλουμίνα δε πρέπει να έχει αυτές τις προσμίξεις. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την ηλεκτρόλυση δεν έχουν προσδιοριστεί πλήρως. Η διάσπαση της αλουμίνας σε ιόντα πραγματοποιείται όπως φαίνεται παρακάτω:



Στην κάθοδο και στην άνοδο λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



Η χαμηλή απόδοση (75-95%) που παρατηρείται στο ρεύμα οφείλεται στην οξείδωση του αλουμινίου στην άνοδο, το οποίο διαλύεται στον ηλεκτρολύτη. Έτσι, υπάρχει η απαίτηση για τάση 4-5 V για την αποφυγή του φαινομένου της πόλωσης και την εξασφάλιση μεγαλύτερης απόδοσης και βέλτιστης ταχύτητας. Όμως, έτσι καταναλώνεται περισσότερη ενέργεια, που προσδιορίζεται περίπου στις 18KWh/Kg για το αλουμίνιο που παράγεται. [22][23][24]

## 1.6 Απόβλητα μεθόδου Bayer

Στη μέθοδο Bayer δε παράγεται μόνο η αλουμίνη, αλλά προκύπτει και ένα παραπροϊόν, αποτελούμενο από τα αδιάλυτα συστατικά του βωξίτη: 10-30% οξείδιο του Fe, 2-15% οξείδιο του Ti, 5-20% οξείδιο του Si, 0-20% αδιάλυτη αλουμίνη, μαζί με άλλα οξείδια και στοιχεία ή ιχνοστοιχεία αναλόγως της αρχικής συγκέντρωσης του βωξίτη. Η υψηλή περιεκτικότητα του παραπροϊόντος σε οξείδια του Fe είναι υπεύθυνη για το ιδιαίτερο ερυθρό χρώμα που λαμβάνει. Έτσι ανάλογα με την περιεκτικότητα σε σίδηρο το χρώμα του υπολείμματος ποικίλλει από έντονο κόκκινο-καφέ σε πορτοκαλί. Πριν την απομάκρυνση του υπολείμματος, γίνεται πλύση σε ειδικά πλυντήρια, ώστε να εξαχθεί κατά το μέγιστο δυνατό το NaOH και η αλουμίνη που έχει διαλυθεί, τα οποία και ανακυκλώνονται στη μέθοδο Bayer και στη συνέχεια χρησιμοποιούνται φιλτρόπρεσες για την περαιτέρω απομάκρυνση της εναπομείνουσας υγρασίας από την E.I. ώστε να παραληφθεί ένα πιο συμπαγές υλικό, το οποίο διαχειρίζεται και αποθηκεύεται πιο εύκολα ενώ μειώνονται οι απαιτήσεις για διαθέσιμες εκτάσεις. [25],[26]

Στην εικόνα 1.3, παρουσιάζεται μία φιλτρόπρεσα με τύμπανο υπό κενό (αριστερά) και το συμπαγές υλικό, που παραλαμβάνεται. [27]



**Εικόνα 1.3:** (α) Φιλτρόπρεσσα με τύμπανο υπό κενό



(β) Το συμπαγές υλικό μετά τη φιλτρόπρεσσα



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ–ΤΟ ΒΩΞΙΤΙΚΟ

### ΑΠΟΒΛΗΤΟ

#### 2.1 Γενικά

Ως ερυθρά ιλύς (red mud), γνωστή και ως βωξιτικό απόβλητο (bauxite residue), χαρακτηρίζεται το υψηλά αλκαλικό απόβλητο του βωξίτη (pH 10-13), το οποίο παράγεται έπειτα από την διύλιση του βωξίτη για την παραγωγή της αλουμίνας με τη μέθοδο Bayer. Γενικότερα η παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου έχει οδηγεί στην παραγωγή 0,5 έως 2 τόνους ερυθράς ιλύος. Σήμερα σε παγκόσμια κλίμακα η ερυθρά ιλύς έχει ξεπεράσει τα 4 δις τόνους και κάθε χρόνο παράγονται ολοένα και περισσότεροι τόνοι. Ένα ζήτημα που έχει προβληματίσει τις μεγάλες βιομηχανίες αλουμίνας είναι η διαχείριση και αποθήκευση αλλά και η εκμετάλλευση και επαναχρησιμοποίηση της ερυθράς ιλύος σε διάφορες εφαρμογές είτε ως πρόσθετο είτε ως δευτερογενούς πηγής, αφού είναι ένα υλικό πολύ πλούσιο σε πολύτιμα μέταλλα (Fe, Ti, Al, κ.ά.) και ιχνοστοιχεία όπως οι σπάνιες γαίες (Sc, La, Ce, κ.ά.), με σκοπό την ανάκτησή τους. [28]

#### 2.2 Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος

Το συνηθέστερο χρώμα της ερυθράς ιλύς είναι το κόκκινο-καφέ χρώμα, το οποίο εξαρτάται από την ποσότητα του οξειδίου του σιδήρου. Σε εξαιρετικές περιπτώσεις μπορεί να έχει γκρι χρώμα, το οποίο σημαίνει πως το ποσοστό του οξειδίου του σιδήρου είναι πολύ χαμηλό.



**Εικόνα 2.1:** Υγρή ερυθρά ιλύς (αριστερά), ξηρά ερυθρά ιλύς (μέσο)      ξηρά ερυθρά ιλύς με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σίδηρο (δεξιά)

Στον παρακάτω πίνακα 2.1 παρουσιάζονται κάποια βασικά χαρακτηριστικά της ερυθράς ιλύος.

**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά της ερυθράς ιλύος. [28]

<b>Πυκνότητα</b>	2700-2900kg/m <sup>3</sup>
<b>Bulk πυκνότητα</b>	800-1000kg/m <sup>3</sup>
<b>Σημείο τήξης</b>	1200-1500 <sup>0</sup> C
<b>pH</b>	10,5-13
<b>Δείκτης πλαστικότητας</b>	17-30
<b>Δείκτης υγρού</b>	1,31-1,56
<b>Διάμετρος κόκκων</b>	0,005-0,075mm
<b>Ειδική επιφάνεια</b>	10-58m <sup>2</sup> /g

## 2.3 Χημική και ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος

Η ερυθρά ιλύς αποτελείται κυρίως από οξείδια του σιδήρου, οξείδια του τιτανίου, οξείδια του πυριτίου και μη διαλυμένη αλουμίνα μαζί με ένα ευρύ φάσμα άλλων οξειδίων, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με την χώρα προέλευσης του βωξίτη. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η μέση χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος, στον πίνακα 2.3 η χημική σύσταση της ερυθράς ιλύος σε διάφορες χώρες και στον πίνακα 2.4 η μέση ορυκτολογική σύσταση της ερυθράς ιλύος. [29]

**Πίνακας 2.2:** Χημική σύσταση Ε.Ι. [25]

Οξείδια	Ποσοστό (%)
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20-45
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10-22
<b>TiO<sub>2</sub></b>	4-20
<b>CaO</b>	0-14
<b>SiO<sub>2</sub></b>	5-30
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2-8

**Πίνακας 2.3:** Χημική σύσταση ερυθράς ιλύος σε διάφορα εργοστάσια ανά τον κόσμο. [25]

Χημική σύσταση (wt.%)	BR Parastate	CN Pingguo	DE Baudart	UK	TR Seydisehir	GR Al of Greece	AU Eurallumina	IN Damangodi	JM Kirkvine	US Sherwon
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,6	26,9	44,80	36,31	39,84	<b>42,5</b>	35,20	54,80	49,40	50,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,1	26,8	16,20	23,43	20,24	<b>15,6</b>	20,00	14,80	13,20	11,13
TiO <sub>2</sub>	4,29	7,30	12,33	5,97	4,15	<b>5,90</b>	9,20	3,70	7,30	ο
Na <sub>2</sub> O	7,50	ο	4,00	12,36	9,43	<b>2,40</b>	7,50	4,80	4,00	9,00
SiO <sub>2</sub>	15,6	13,10	5,40	18,25	15,27	<b>9,20</b>	11,60	6,40	3,00	2,56
CaO	1,16	23,50	5,22	4,38	1,80	<b>19,70</b>	6,70	2,50	9,40	7,73
Others	10,75	2,40	12,05	0	9,27	<b>4,70</b>	9,80	13,00	13,70	19,04

**Πίνακας 2.4:** Μέση ορυκτολογική σύσταση ερυθράς ιλύος. [25]

Ορυκτολογικές φάσεις	Ποσοστό (%)
Sodalite ( $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ )	4-40
Goethite ( $\text{FeOOH}$ )	10-30
Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	10-30
Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	0-8
Silica ( $\text{SiO}_2$ ) crystalline and amorphous	3-20
Calcium aluminate ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	2-20
Boehmite ( $\text{AlOOH}$ )	0-20
Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) anatase and rutile	2-15
Muscovite ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	0-15
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	2-20
Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	0-5
Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )	0-5
Perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ )	0-12
Cancrinite ( $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 2\text{CaCO}_3$ )	0-50
Diaspore ( $\text{AlOOH}$ )	0-5

Στην ερυθρά ιλύ, επίσης περιέχονται και τα εξής ορυκτά: υδρογρανάτης (hydrogarnet), σανταλίτης (chantalite), υδροξυκανκρινίτης (hydroxycancrinite), sodium titanate. Τα ιχνοστοιχεία που απαντώνται στο βωξίτη είναι αρσενικό, βηρύλλιο, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, γάλλιο, μόλυβδος, μαγγάνιο, υδράργυρος, νικέλιο, κάδμιο, θόριο, ουράνιο, βανάδιο, ψευδάργυρος καθώς και ένα ευρύ φάσμα σπανίων γαιών. Μερικά από αυτά τα στοιχεία παραμένουν αδιάλυτα κατά την μέθοδο Bayer, οπότε αποτελούν συστατικά και της ερυθράς ιλύος, ενώ όσα διαλύονται είτε συσσωρεύονται στο υγρό, το οποίο ανακυκλώνεται είτε καταβυθίζονται μαζί με το οξείδιο του αργιλίου. Ανάλογα με τη θερμοκρασία που εφαρμόζεται κατά το στάδιο της εκχύλισης της μεθόδου Bayer, παρατηρούνται αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων ορισμένων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ. Μη μεταλλικά στοιχεία, τα οποία περιέχονται στην ερυθρά ιλύ είναι το θείο και ο φώσφορος. Ο βωξίτης περιέχει επίσης μια ευρεία ποικιλία οργανικών ενώσεων, οι οποίες καταλήγουν ως συστατικά της ερυθράς ιλύος. Οι ενώσεις αυτές προέρχονται από οργανική και φυτική ύλη που περιέχεται στο βωξίτη και περιλαμβάνει υδατάνθρακες, αλκοόλες, φαινόλες, άλατα νατρίου και πολυβασικών υδροξυοξέων, όπως humic, fulvic, succinic, acetic ή οξαλικά οξέα. Επιπρόσθετα, μικρές ποσότητες ορισμένων ενώσεων του νατρίου που σχηματίζονται από το υδροξείδιο του νατρίου κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, παραμένουν ως κατάλοιπο ανάλογα με τα συστήματα αφυδάτωσης και εκχύλισης, που χρησιμοποιούνται. Ο βωξίτης που χρησιμοποιείται έχει σημαντικό αντίκτυπο στα χαρακτηριστικά, στη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και τη συμπεριφορά της ερυθράς ιλύος. Το χονδρόκοκκο κλάσμα (διάμετρος κόκκου μεγαλύτερη από 100μm), έχει υψηλή περιεκτικότητα σε χαλαζία και μπορεί να διαχωριστεί από τη λεπτόκοκκη λάσπη (τυπικά το 80% έχει διάμετρο μικρότερη από 10μm). Το χονδρόκοκκο κλάσμα καλείται red oxide sand ή sand residue και το λεπτόκοκκο red mud. Η διαχείριση αυτών των δύο ειδών καταλοίπων είναι διαφορετική στο εργοστάσιο. Η χονδροειδής άμμος χρησιμοποιείται συχνά στην οδοποιία σε περιοχές απόθεσης, ώστε να

παρέχει ένα στρώμα αποστράγγισης κάτω από τη λάσπη ή ως υλικό κάλυψης αυτών των περιοχών. Γενικά πλένεται πιο εύκολα, έχει καλύτερη αποστράγγιση και μικρότερη ποσότητα καυστικού νατρίου. Στην περίπτωση που δε διαλυθεί, τότε εμφανίζει καλύτερη αποστράγγιση. Οι βωξίτες σε περιοχές της δυτικής Αυστραλίας, παρουσιάζουν υψηλή ποσότητα χονδρόκοκκης άμμου, που ορισμένες φορές αντιστοιχεί στο 50% της περιεκτικότητας του βωξίτη. [30],[31]

## 2.4 Αποθήκευση και αξιοποίηση ερυθράς ιλύος

Η παραγωγή της αλουμίνας έχει αυξηθεί αρκετά την τελευταία δεκαετία με αποτέλεσμα και την αύξηση της ερυθράς ιλύος. Έχει υπολογισθεί ότι μόνο περίπου το 15% της ερυθράς ιλύος που παράγεται ως παραπροϊόν, επαναχρησιμοποιείται. Επομένως ένα σημαντικό ζήτημα που απασχολεί όλο και εντονότερα τη βιομηχανία του αλουμινίου είναι η αποθήκευση ή/και η επαναχρησιμοποίησή της. Στους τρόπους αποθήκευσης που έχουν εφαρμοστεί συγκαταλέγονται η απόρριψη στη θάλασσα συνήθως με προηγούμενη πλύση ή εξουδετέρωση του αποβλήτου, η αποθήκευση σε λίμνες, η ξηρά στοίβαξη. Κάθε βιομηχανία επιλέγει τον τρόπο αποθήκευσης ανάλογα με τη θέση της, τις διαθέσιμες πλησιέστερες εκτάσεις και το κόστος. Από τους παραπάνω τρόπους αποθήκευσης η απόρριψη στη θάλασσα, η οποία επιλέγονταν κυρίως από εργοστάσια παρακείμενα σε θαλάσσιες περιοχές, έχει απαγορευτεί με νομοθεσία την τελευταία δεκαετία εξαιτίας του σοβαρού κινδύνου μόλυνσης και της καταστροφής της υδρόβιας ζωής. Στην Ελλάδα η απόρριψη του αποβλήτου στον Κορινθιακό κόλπο απαγορεύτηκε από το 2011. Σήμερα τα περισσότερα εργοστάσια σε ολόκληρο τον κόσμο μεταφέρουν την ερυθρά ιλύ και την αποθηκεύουν στοίβαζοντάς τη σε μεγάλες εκτάσεις γης, οι οποίες έχουν διαμορφωθεί κατάλληλα (Εικ. 2.2.1, 2.2.3). Η μεταφορά του αποβλήτου γίνεται είτε με αγωγούς μεγάλου μήκους είτε οδικώς με φορτηγά ανάλογα τη μορφή του υλικού (Εικ. 2.2.2, 2.2.4). Με το πέρασμα του χρόνου όμως το αλκαλικό υγρό (στραγγίσματα) διαχωρίζεται από την λάσπη λόγω

καθίζησης. Εξαιτίας της αλκαλικότητας του υγρού αλλά και της περιεκτικότητάς του σε ίχνη ραδιενεργών στοιχείων προκαλείται μεγάλη περιβαλλοντική ρύπανση, όχι μόνο στην επιφάνεια του εδάφους αλλά και στο υπόστρωμά του με αποτέλεσμα τη μόλυνση των υπόγειων υδάτων. Προκειμένου να μειωθεί ο όγκος των στραγγισμάτων πολλά εργοστάσια επιλέγουν τη μέθοδο της ξηράς στοίβαξης, όπου η ερυθρά ιλύς προηγουμένως είτε φιλτράρεται σε φιλτρόπρεσες είτε τοποθετείται σε δεξαμενές πάχυνσης για να απομακρυνθεί μεγάλο ποσοστό υγρασίας και να δημιουργηθεί ένα συμπαγές υλικό, το οποίο μεταφέρεται ευκολότερα και στοιβάζεται σε στρώματα εξοικονομώντας χώρο απόθεσης.



1. Λίμνη αποθήκευσης (lagoon)



2. Μεταφορά με αγωγό



3. Ξηρά στοίβαξης



4. Μεταφορά με φορτηγά

**Εικόνα 2.2:** Τρόποι αποθήκευσης και μεταφοράς της ερυθράς ιλύος.





**Εικόνα 2.3:** Δεξαμενή καθίζησης (πάχυνσης)



**Εικόνα 2.4:** Όργανο της ερυθράς ιλύος για απομάκρυνση της υγρασίας

Το κομμάτι της γης όπου αποτίθεται η ερυθρά ιλύς δεν είναι πλέον ανακτήσιμο για εκμετάλλευση στον τομέα της γεωργίας και της κτηνοτροφίας αφού αναστέλλεται η ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο έχουν γίνει έρευνες με στόχο την αποκατάσταση των εκτάσεων αυτών μετά το κλείσιμο των ορυχείων.



**Εικόνα 2.5:** Μολυσμένο έδαφος από ερυθρά ιλύ.





**Εικόνα 2.5:** Διαδικασία αποκατάστασης και βλάστησης έκτασης αποθήκευσης/απόθεσης της ερυθράς ιλύος μετά το κλείσιμο του ορυχείου.



1. Τομή εδάφους τροποποιημένου και σπαρμένου μετά από 3 χρόνια

2. Περιοχή με υγιή ανάπτυξη γρασιδιού

**Εικόνα 2.6:** Αποκατάσταση εδάφους και υγιής βλάστηση.

Επιπλέον προκαλείται ρύπανση στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος χώρου ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις από το χώρο αποθήκευσης αφού τα σωματίδια της ερυθράς ιλύος είναι τόσο μικρά που ο άνεμος μπορεί να τα

μεταφέρει πολύ εύκολα προκαλώντας σοβαρές βλάβες τόσο στο ανθρώπινο αναπνευστικό όσο και στην πανίδα και τη χλωρίδα.

Προσπάθειες που έχουν γίνει ώστε να δοθεί λύση στο περιβαλλοντικό αυτό πρόβλημα και να μειωθεί ή ακόμα μηδενιστεί η συσσώρευση του αποβλήτου αλλά και για να εξελιχθεί βιώσιμα η ανάπτυξη της βιομηχανίας της αλουμίνας, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η ερυθρά ιλύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρκετούς τομείς ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη εξαιτίας των χαρακτηριστικών της και της πλούσιας σε κύρια, δευτερεύοντα και ιχνοστοιχεία σύστασής της. Η χρήση της επικεντρώνεται κυρίως στην ανάκτηση μετάλλων και ιδιαίτερα στοιχείων υψηλού τεχνοοικονομικού ενδιαφέροντος, στην κατασκευή κεραμικών, στη χρήση της ως προσροφητικό υλικό ή ως πρόσμιξη σε διαδικασίες βελτιστοποίησης ιδιοτήτων των υλικών π.χ. στο σκυρόδεμα και στον τομέα της κατάλυσης. [27],[30],[32],[33],[34]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ - ΣΚΑΝΔΙΟ

### 3.1 Σπάνιες Γαίες - Γενικά

Η ομάδα των σπανίων γαιών (Σ.Γ.) αποτελείται από 17 μεταλλικά στοιχεία. Από αυτά τα στοιχεία, οι 15 είναι οι λανθανίδες (Lanthanides, Lns) με ατομικό αριθμό 57-71 (La-Lu) και τη συμπληρώνουν το σκάνδιο, (scandium, Sc) με ατομικό αριθμό 21 και το ύτριο (yttrium, Y) με ατομικό αριθμό 39. Στη διεθνή βιβλιογραφία είναι γνωστά ως rare earth elements (REE). Αυτά τα μέταλλα παρουσιάζουν αρκετές παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η ονομασία τους δηλώνει την περιορισμένη διαθεσιμότητα που έχουν στην αγορά αφού αρκετά δύσκολα μπορούν να εντοπιστούν σε ποσότητες ικανές, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα. Στην εικόνα 3.1 παρουσιάζεται η ομάδα των σπανίων γαιών και η θέση της στον Περιοδικό Πίνακα. Η ομάδα χωρίζεται σε δύο υποομάδες: τις ελαφριές (LREE), οι οποίες υποδεικνύονται με κίτρινο χρώμα και τις βαριές (HREE) σπάνιες γαίες με ιώδες. [35]

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003						
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00643	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.3050																	13 Al Aluminum 26.9815385	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761998	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938045	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933195	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80						
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.9055	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29						
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9047	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90765	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92534	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.93032	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93032	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967							
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium (232)	91 Pa Protactinium (231)	92 U Uranium (238)	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (262)							

REE

LREE

HREE

58 Ce Cerium (140.12)	59 Pr Praseodymium (140.90765)	60 Nd Neodymium (144.242)	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium (150.36)	63 Eu Europium (151.964)	64 Gd Gadolinium (157.25)	65 Tb Terbium (158.92534)	66 Dy Dysprosium (162.50)	67 Ho Holmium (164.93032)	68 Er Erbium (167.259)	69 Tm Thulium (168.93032)	70 Yb Ytterbium (173.054)	71 Lu Lutetium (174.967)
90 Th Thorium (232.0377)	91 Pa Protactinium (231.03688)	92 U Uranium (238.02891)	93 Np Neptunium (237.04817)	94 Pu Plutonium (244.0642)	95 Am Americium (243.06136)	96 Cm Curium (247.07645)	97 Bk Berkelium (247.07125)	98 Cf Californium (251.07958)	99 Es Einsteinium (252.0833)	100 Fm Fermium (257.1035)	101 Md Mendelevium (258.10386)	102 No Nobelium (259.10888)	103 Lr Lawrencium (262.10981)

Εικόνα 3.1: Οι σπάνιες γαίες(REE), ελαφριές (LREE) και βαριές (HREE). [36]

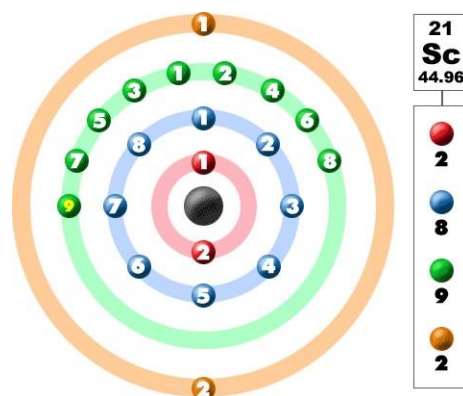
## 3.2 Σκάνδιο - Ιστορική αναδρομή

Το σκάνδιο (scandium) ανακαλύφθηκε το 1879 από τον Lars Fredrik Nilson όταν έκανε πειράματα που αφορούσαν το υπέρβιο. Σε κάποιο στάδιο των πειραμάτων παρατήρησε ένα αδιάλυτο νιτρικό άλας. Έτσι αφού έκανε ανάκτηση αυτού του συστατικού και υπολογίζοντας το μοριακό του βάρος διαπίστωσε πως δεν είναι το ίδιο με αυτό του υπερβίου, γεγονός που τον οδήγησε στην περαιτέρω μελέτη του συστατικού. Η μελέτη του φάσματος οδήγησε στο συμπέρασμα πως πρόκειται για κάποιο νέο χημικό στοιχείο, αφού οι φασματικές γραμμές που προέκυψαν δεν αντιστοιχούσαν σε κάποιο γνωστό στοιχείο. Στην προσπάθεια του να απομονώσει πλήρως το νέο στοιχείο έκανε τις κρυσταλλώσεις στο νιτρικό άλας υπολογίζοντας σε κάθε περίπτωση το μοριακό του βάρος. όμως δεν κατάφερε να το απομονώσει πλήρως και να το προσδιορίσει με ακρίβεια. Ωστόσο ήταν σίγουρος πως είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο που πρότεινε να ονομαστεί «Σκάνδιο» διότι θύμιζε τα ορυκτά ευξινίτη και γαδολινίτη, όπου μέχρι τότε είχαν ανακαλυφθεί μόνο τις σκανδιναβικές χώρες.

Ο Mendeleev είχε προβλέψει την ύπαρξη στοιχείου, το οποίο θα είχε ατομικό αριθμό από 40 έως 48 (μεταξύ ασβεστίου και τιτανίου αντίστοιχα) και το είχε ονομάσει **εκαθόρον**. Αργότερα ο Cleve απέδειξε πως το στοιχείο που είχε ανακαλύψει ο Nilson (σκάνδιο) ταυτιζόταν με αυτό του Mendeleev. Έτσι το σκάνδιο βρίσκεται ανάμεσα στο ασβέστιο και το τιτάνιο στον Περιοδικό Πίνακα με ατομικό βάρος 44,965 g/mol. [37]

## 3.3 Ηλεκτρονιακή δομή του σκανδίου

Το σκάνδιο ανήκει στην ομάδα IIIb και στην 4<sup>η</sup> περίοδο του Περιοδικού Πίνακα και συμβολίζεται ως Sc. Έχει ατομικό αριθμό 21 και η ηλεκτρονιακή δομή του είναι ίδια με του αργού. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται πλήρως η ηλεκτρονιακή δομή του σκανδίου. Όπως φαίνεται το σκάνδιο έχει συμπληρωμένα τα τροχιακά 4s και 3p και έχει ένα ηλεκτρόνιο στο 3d.



**Εικόνα 3.2:** Ηλεκτρονική δομή του σκανδίου.

Η οξειδωτική του βαθμίδα είναι πάντα σταθερή  $3^+$ , όπως και το ύτριο και το λανθάνιο. Σε σύγκριση με τις λανθανίδες έχει σημαντικά μικρότερη ιοντική ακτίνα. Πιο συγκεκριμένα το σκάνδιο έχει ακτίνα  $0,745 \text{ \AA}$  και το ύτριο έχει  $0,900 \text{ \AA}$ . [37],[38]

### 3.4 Ιδιότητες σκανδίου

Το σκάνδιο είναι ένα μαλακό μέταλλο. Έχει ασημί χρώμα που τις όταν εκτεθεί στον αέρα αποκτά ροζ ή κίτρινη απόχρωση. Το καθαρό σκάνδιο μπορεί να παραχθεί με θέρμανση φθοριούχου σκανδίου μαζί με μεταλλικό ασβέστιο. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται μερικές από τις ιδιότητες του σκανδίου. [39],[40]

**Πίνακας 3.1:** Ιδιότητες σκανδίου. [36]

<b>Ατομικό βάρος</b>	44,9559g/mol <sup>-1</sup>
<b>Πυκνότητα</b>	3,0g/cm <sup>-3</sup> στους 20°C
<b>Σημείο τήξης</b>	1541°C
<b>Σημείο ζέσεως</b>	2836°C
<b>Ακτίνα Van der Waals</b>	0,161nm
<b>Ισότοπα</b>	7
<b>Ηλεκτρονική δομή</b>	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Δυναμικό ιονισμού</b>	-1,90eV
<b>Ηλεκτρική αγωγιμότητα</b>	1,7710 <sup>6</sup> m-1Ω <sup>-1</sup>
<b>Ενθαλπία εξάτμισης</b>	314,2kJ/mol



### 3.5 Εφαρμογές σκανδίου

Η βασική βιομηχανική χρήση του σκανδίου είναι σε κράματα αλουμινίου-σκανδίου (περιεκτικότητα σκανδίου 2%). Όταν προστίθεται στο αλουμίνιο αυξάνει τη μηχανική του αντοχή καθώς και την αντοχή στην εν θερμώ θραύση. Επίσης βρίσκει εφαρμογές στη διαστημική τεχνολογία αλλά και στην αθλητική βιομηχανία αφού κατασκευάζουν αθλητικό εξοπλισμό, όπως ποδήλατα και μπαστούνια του μπέιζμπολ. Άλλες εφαρμογές είναι η χρήση του σε οικιακό εξοπλισμό. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιείται σε λαμπτήρες αλογόνου ή σε λαμπτήρες ατμών υδραργύρου, αφού έχει την ικανότητα να παράγει ένα ισχυρό φως, που μοιάζει με αυτό του ήλιου. Μια ακόμα εφαρμογή είναι στις έγχρωμες τηλεοράσεις. Στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή ισχυρών μόνιμων μαγνητών. Τέλος βρίσκει αρκετές εφαρμογές στην κατασκευή των κελιών καυσίμων (fuel cells). [41],[42]

### 3.6 Τιμές σκανδίου

Οι τιμές του σκανδίου εξαρτώνται από την ένωση (μέταλλο, οξείδιο ή κράμα), την καθαρότητα, τη μορφή (ράβδος, δενδριτικό κ.λ.π.) και την ποσότητα που διατίθεται. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές σε ευρώ ανά κιλό, του μεταλλικού σκανδίου καθώς και διαφόρων ενώσεών του.

**Πίνακας 3.2:** Ενδεικτικές τιμές σκανδίου των τελευταίων μηνών. [43]

<b>Σκάνδιο-μέταλλο</b>	99,999%min EXW China	5351,55 EUR	kg
<b>Σκάνδιο-μέταλλο</b>	99,99%min EXW China	3251,58 EUR	kg
<b>Οξείδιο σκανδίου</b>	99,99%min EXW China	690,96 EUR	kg
<b>Κράμα σκανδίου - αλουμινίου</b>	Sc 2% EXW China	36,17 EUR	kg

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΔΡΟΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ

### ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ (LEACHING)

#### 4.1 Έκπλυση

Ο όρος έκπλυση (leaching) αφορά κατά βάση την εκχύλιση ενός διαλυτού συστατικού από ένα στερεό (εκχύλιση στερεού/υγρού), χρησιμοποιώντας ένα διαλύτη. Στοχεύει στην εκλεκτική διάλυση ενός στερεού σε υγρό. Με τη διαδικασία της εκχύλισης επιδιώκεται η διαλυτοποίηση της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας του μετάλλου ή της ένωσης στον ελάχιστο χρόνο και με τις πιο ήπιες συνθήκες. Για να επιτευχθεί επομένως το βέλτιστο δυνατό αποτέλεσμα, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή των συνθηκών έκπλυσης.

Η εκλεκτική διαλυτοποίηση των ορυκτολογικών φάσεων ενός μεταλλεύματος στηρίζεται σε ορισμένες διαφορές. Αυτές αφορούν τις θερμοδυναμικές ισορροπίες και την κινητική των εκάστοτε αντιδράσεων. Η εκλεκτικότητα της εκχύλισης δεν είναι εντελώς βέβαιη. Συνήθως το διάλυμα που περιέχει το μέταλλο μετά το τέλος της εκχύλισης δεν περιέχει μόνο το επιθυμητό μέταλλο αλλά και άλλα μη επιθυμητά μέταλλα, που απομακρύνονται μεταγενέστερα ώστε να επιτευχθεί η απομόνωση του μετάλλου σε υψηλή καθαρότητα. [44]

Η απόδοση της εκχύλισης, δηλαδή η ποσότητα του που διαλύεται και μεταβαίνει στην υγρή φάση, προς την ποσότητα του μετάλλου που βρίσκεται στην πρώτη ύλη, που εκχυλίζεται, επηρεάζεται από ορισμένους παράγοντες, οι οποίοι πρέπει να βελτιστοποιηθούν. Αυτοί οι παράγοντες είναι οι εξής: [45]

- *Το μέγεθος του κόκκου και το πορώδες του:* Η διεπιφάνεια είναι αυτή που πραγματοποιεί τη μεταφορά μάζας και την αντίδραση. Το μέγεθός της καθορίζεται από το μέγεθος του κόκκου. Μέσω του πορώδους διευκολύνεται η διάλυση, καθώς η υγρή φάση διεισδύει στον κόκκο.
- *Η φύση και η ισχύς του διαλύτη:* Η επιλογή του διαλύτη πραγματοποιείται με βάση την εκλεκτικότητα που έχει, το κόστος του, την ικανότητά του να ανακτηθεί ή όχι και τη φύση των συνδρόμων του

υλικού που εκχυλίζεται. Η έκφραση της ισχύος του διαλύτη γίνεται μέσω της μοριακότητας του διαλύματος, της κανονικότητας, ή της περιεκτικότητας. Η επιλογή της ισχύος επιδιώκει την τάχιστη εκχύλιση και την αποτροπή επιπλέον διαλύσεων και καταβυθίσεων.

- *Διάρκεια επαφής:* Ο χρόνος που χρειάζεται για την επαφή μεταξύ υγρού και στερεού δίνεται σε σχέση με το μέγεθος του κόκκου και τη θερμοκρασία. Μεγαλύτερος χρόνος έχει ως αποτέλεσμα επιπλέον διαλύσεις και μη επιθυμητά αποτελέσματα.
- *Θερμοκρασία:* Η επιλογή της θερμοκρασίας γίνεται προκειμένου να επιτυγχάνεται η βέλτιστη κινητική και να μη διαλύονται μαζί οι προσμίξεις, ταυτόχρονα με τη χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας.
- *Ανάδευση:* Η ανάδευση επιδιώκει καλύτερη επαφή μεταξύ στερεού και υγρού. Η ταχύτητα με την οποία γίνεται η ανάδευση επηρεάζει την εκχύλιση, η οποία ρυθμίζεται κινητικά από τη διάχυση. Στην ανάδευση δε πρέπει να καταβυθίζεται στερεό στον πυθμένα του δοχείου, ούτε και να απομακρύνεται πολφός με εκτόξευση λόγω μεγάλης ταχύτητας.
- *Πυκνότητα πολφού (αιώρημα στερεών στο υγρό):* Η εκχύλιση συμβαίνει αφού έρθουν σε επαφή ποσότητα στερεού με ποσότητα υγρού. Η πυκνότητα του πολφού πρέπει να είναι μικρή ώστε να μη μεταβάλλει την ταχύτητα της εκχύλισης. Σε περίπτωση που το στερεό που εκχυλίζεται είναι μεγάλης ποσότητας (25 - 40%), η συγκέντρωση του διαλύτη αλλάζει καθώς εξελίσσεται η εκχύλιση, συνεπώς η εκχύλιση δε συμβαίνει με σταθερή συγκέντρωση διαλύτη.
- *Πίεση:* Σε αυξημένη πίεση η εκχύλιση είναι πιο αποτελεσματική. Η εκχύλιση υπό πίεση ισοδυναμεί με αυξημένο κόστος και η εφαρμογή της αξιολογείται κάθε φορά ξεχωριστά.
- *Στερεό προϊόν:* Για να ελεγχθεί η πορεία της εκχύλισης παίζει ρόλο η παρουσία αδιάλυτου στερεού προϊόντος, το οποίο περιβάλλει τον κόκκο και αποτρέπει το διαλύτη να διαχυθεί. Η πορεία της εκχύλισης εξαρτάται από τη φύση του στερεού. Δηλαδή, εάν πρόκειται



για πορώδες στερεό η εκχύλιση εξελίσσεται κανονικά, ενώ εάν σχηματίζεται συνεκτικό στρώμα η εκχύλιση διακόπτεται.

- *Βακτήρια*: Μερικοί μικροοργανισμοί επηρεάζουν την εκχύλιση θετικά επιταχύνοντας μερικές αντιδράσεις εκχύλισης με τα ένζυμά τους. [46]

## 4.2 Έκπλυση Sc από την ερυθρά ιλύ

Η ερυθρά ιλύς θεωρείται ως πολυμεταλλική πρώτη ύλη με σύνθετο περιεχόμενο οξειδίων και υδροξειδίων του αλουμινίου, σιδήρου, τιτανίου, πυριτίου και άλλων πολύτιμων συστατικών όπως το σκάνδιο, το ουράνιο και το θόριο. Συνεπώς, η ερυθρά ιλύς θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα τεχνητό μετάλλευμα (artificial ore). Η ερυθρά ιλύς θεωρείται πολύτιμη για τεχνολογίες εξαγωγής και ανάκτησης στοιχείων (π.χ. σπάνιες γαίες), λόγω της συνύπαρξης του αλουμινίου με άλλα πολύτιμα στοιχεία. [47],[48]

Οι σπάνιες γαίες εμφανίζουν μεγάλη τιμή στην αγορά. Έχουν υλοποιηθεί ορισμένες μελέτες αναφορικά με την εξαγωγή των σπανίων γαιών και ειδικότερα του σκανδίου, από την ερυθρά ιλύ. Οι κυριότερες προσπάθειες αφορούν είτε εντελώς υδρομεταλλουργικές διεργασίες, είτε συνδυασμό πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών. Η υδρομεταλλουργική κατεργασία επιτυγχάνει την εκλεκτική εκχύλιση των μετάλλων από την ερυθρά ιλύ. Έχει βρεθεί ότι οι σπάνιες γαίες της ερυθράς ιλύος εκχυλίζονται με ευκολία σε ανόργανα οξέα που έχουν αραιωθεί, δεδομένου ότι η πλειονότητα των στοιχείων αδυνατούν να ανακτηθούν στις ίδιες συνθήκες. [38]

## 4.3 Έκπλυση Sc από την ερυθρά ιλύ με χρήση $H_2SO_4$

Οι μελέτες που αναφέρονται στην εκχύλιση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, χρησιμοποιώντας θειικό οξύ ως μέσο έκπλυσης είναι λίγες.

Η ομάδα του Weiwei Wang διεξήγαγε μια τέτοια μελέτη, σχετικά με τη χρήση θειικού οξέος ως μέσο εκχύλισης σκανδίου. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συγκεκριμένες παραμέτρους σε δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση, η αναλογία στερεού-υγρού ήταν 1/10, η συγκέντρωση  $H_2SO_4$  0,5M, η

θερμοκρασία 23°C και η έκπλυση διήρκησε 120 λεπτά. Στη δεύτερη περίπτωση, η αναλογία στερεού-υγρού είναι 1/20, η συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, η θερμοκρασία 50 °C και το πείραμα διεξήχθη για 120 min. Στην πρώτη περίπτωση, το ποσοστό ανάκτησης του Sc ανήλθε στο 32% και του Fe στο 2,2% ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η ανάκτηση του Sc έφτασε το 47,6% και του Fe το 7,4%. Από τα αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο τμήμα Fe και Ti δε διαλύεται. Συγκρίνοντας τις συνθήκες των δύο πειραμάτων και τα αντίστοιχα αποτελέσματα, φαίνεται ότι η συγκέντρωση του οξέος και η θερμοκρασία επέδρασαν στην αύξηση του ποσοστού ανάκτησης του Sc από την ερυθρά ιλύ. [49]

Η ερευνητική ομάδα του Chenna Rao Borra, πραγματοποίησε πειράματα σε ποικίλες τιμές κανονικότητας  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , σε θερμοκρασία δωματίου, αναλογία στερεού-υγρού 1/50, ανάδευση 160 rpm και διεξαγωγή του πειράματος στις 24h. Στις συγκεκριμένες συνθήκες προέκυψε ότι η μεγαλύτερη ανάκτηση Sc επιτυγχάνεται σε κανονικότητα 0,75N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας, τα πειράματα, τα οποία πραγματοποιήθηκαν από 25 - 90 °C, έδειξαν ότι δεν υπάρχει σημαντική αύξηση της ανάκτησης Sc από την ερυθρά ιλύ. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και με τη χρήση των υπόλοιπων ανόργανων οξέων ( $\text{HNO}_3$  και  $\text{HCl}$ ). [49]

Τέλος η ερευνητική ομάδα της Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου έχει μελετήσει επίσης τη χρήση ανόργανων οξέων ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), όπως αναφέρεται εκτενέστερα στο κεφάλαιο 7 (βλ. Βιβλιογραφική ανασκόπηση).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ

Η ιοντοεναλλαγή ορίζεται ως η φυσικοχημική διεργασία, όπου η στερεά φάση ενός ηλεκτρολύτη δέχεται τα ιόντα από μια υγρή φάση (διάλυμα). Ο ηλεκτρολύτης έχει τη δυνατότητα να αποδεσμεύει ιόντα διαφορετικού τύπου, αλλά του ίδιου φορτίου. Πιο συγκεκριμένα γίνεται μια εναλλαγή ιόντων του διαλύματος και της στερεάς φάσης. Γενικά ως ιοντοεναλλάκτες ορίζουμε τα προσροφητικά υλικά, που έχουν τη δυνατότητα να αλλάζουν στοιχειομετρικά τα ιόντα. Μπορούν να είναι είτε φυσικά, είτε τεχνητά αδιάλυτα υλικά. Μερικά από αυτά είναι τα λειτουργικά πολυμερή (functional polymers), οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες (ion exchange, chelating resins) και τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπου και αποτελούν τους ευρύτερα γνωστούς ιοντοεναλλάκτες. Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί αντιστρεπτή, μη χημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει χημικά ισοδύναμες ποσότητες.

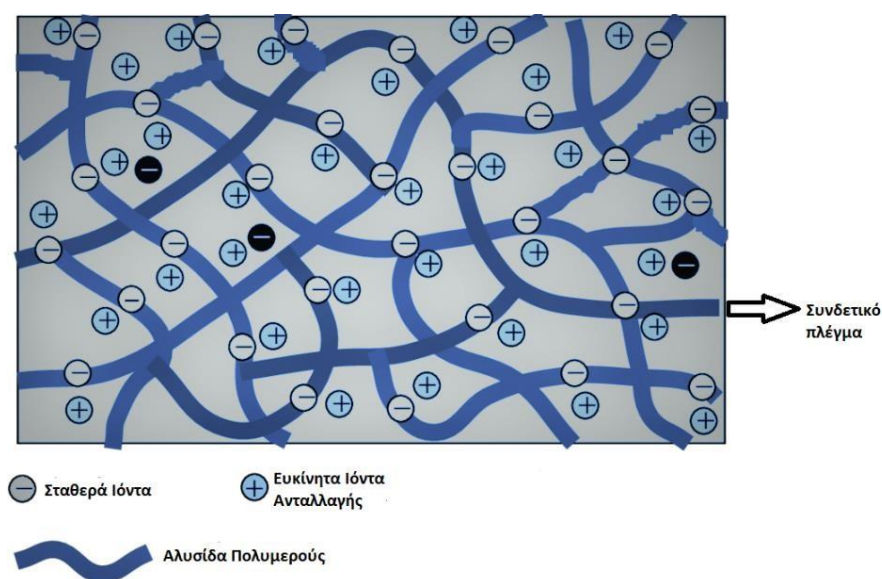


**Εικόνα 5.1:** Βιομηχανική ρητίνη ιοντοεναλλαγής.[50]

### 5.1 Χημική δομή ρητινών

Οι ρητίνες ιοντοεναλλαγής συνήθως παρασκευάζονται με συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου (DVB). Από τα δύο αυτά συστατικά το διβινυλοβενζόλιο χρησιμοποιείται για να συνδέει το πλέγμα ανάμεσα στις αλυσίδες με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται η σκληρότητα και η πολύ χαμηλή διαλυτότητα του πολυμερούς ενώ το πολυστυρένιο είναι συνήθως η κύρια βάση, που παράγεται κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού. [51]

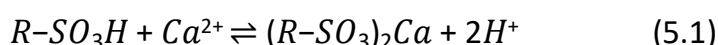
Εξετάζοντας γεωμετρικά την δομή τους θα λέγαμε πως οι ρητίνες έχουν τη μορφή σφαιρικών κόκκων με διάμετρο από 0,3 έως 1,2 mm. Στην εικόνα 5.2, που ακολουθεί παρουσιάζεται η τυπική δομή μιας ρητίνης. Φαίνεται πως τα ευκίνητα αντίθετα ιόντα (θετικά) συνδέονται με τις αρνητικά φορτισμένες ενεργές ομάδες με ηλεκτροστατικές δυνάμεις, ενώ αυτές είναι τοποθετημένες πάνω στην κύρια βάση. Η ρητίνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ισχυρά κατιονική ή ανιονική και ασθενώς κατιονική ή ανιονική. [52],[53]

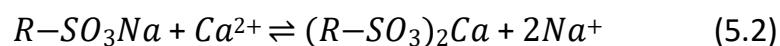


**Εικόνα 5.2:** Τυπική χημική δομή ρητίνης. [54]

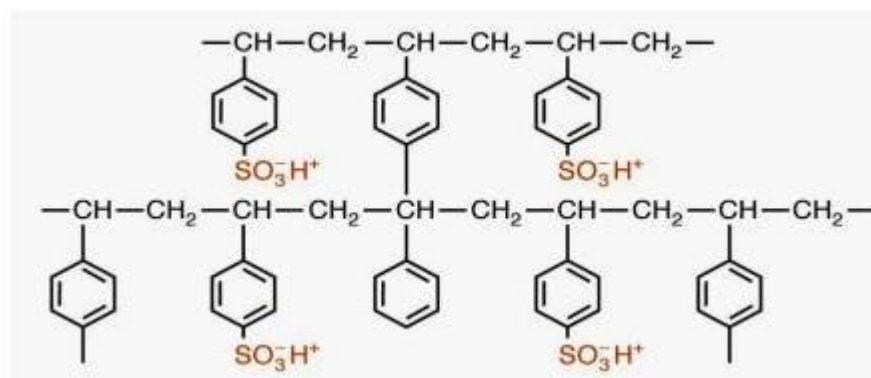
## 5.2 Ισχυρά κατιονικές ρητίνες (SAC)

Στις ισχυρά κατιονικές ρητίνες το ποσοστό του DVB είναι από 4% έως 16%. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του συνδετικού πλέγματος τόσο ανθεκτικότερη είναι η ρητίνη στην οξείδωση. επίσης μειώνεται και η εκλεκτικότητα δέσμευσης μονοσθενών ιόντων. Στην εικόνα 5.3 φαίνεται η χημική δομή μιας κατιονικής ρητίνης. Όπως φαίνεται η δομή είναι πολυστυρένιο συμπολυμερισμένο με διβινυλοβενζόλιο και σαν ενεργή ομάδα έχει την ισχυρά σουλφονική ομάδα. Η ενεργή ομάδα βρίσκεται σε ισορροπία είτε με κατιόντα υδρογόνου είτε με ιόντα νατρίου ανάλογα με τον τύπο της ρητίνης. Επομένως λειτουργεί είτε σε κύκλο υδρογόνου είτε σε κύκλο νατρίου. Οι παρακάτω εξισώσεις παριστάνουν χημικά τους δύο κύκλους ως εξής:





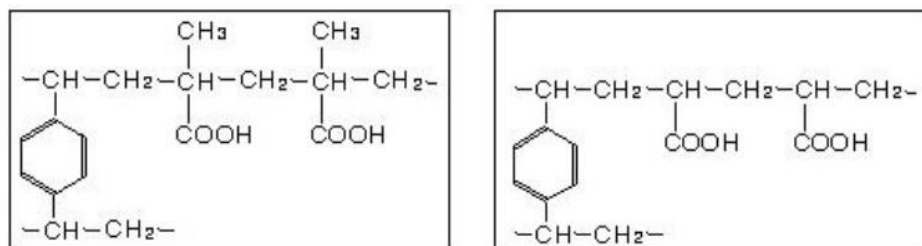
όπου, R είναι η κύρια βάση, η οποία είναι συνδεδεμένη με την ισχυρά αρνητική ενεργή ομάδα. Σύμφωνα με τις εξισώσεις για την αναγέννηση της ρητίνης χρησιμοποιείται κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου για τις τύπου  $Na^+$  και ισχυρό οξύ (HCl 33%) για τις τύπου  $H^+$ . [55]



**Εικόνα 5.3:** Χημική δομή ισχυρά κατιονικής ρητίνης. [56]

### 5.3 Ασθενώς κατιονικές ρητίνες (WAC)

Στις ασθενώς κατιονικές ρητίνες η ενεργή ομάδα είναι το καρβοξύλιο και είναι σε ισορροπία με ιόντα υδρογόνου. Η κύρια βάση είναι κατασκευασμένη από ακρυλικό ή μεθακρυλικό οξύ. Σαν συνδετικό πλέγμα ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς χρησιμοποιείται DVB. Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η χημική δομή των ασθενώς κατιονικών ρητινών ανάλογα τη βάση.



**1. Ασθενώς κατιονική ρητίνη  
με μεθακρυλικό οξύ**

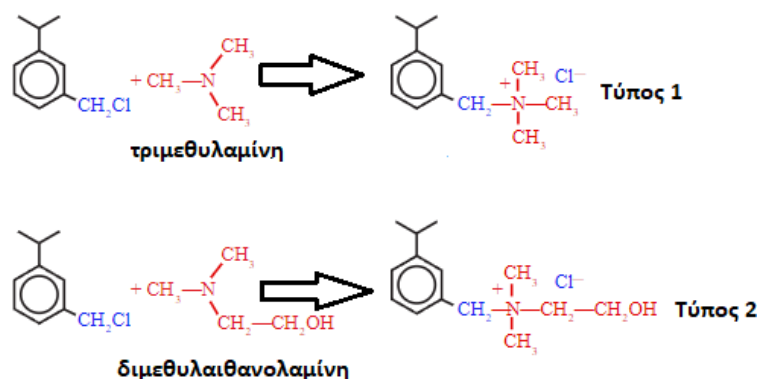
**2. Ασθενώς κατιονική  
ρητίνη με ακρυλικό οξύ**

**Εικόνα 5.4:** Χημική δομή ασθενώς κατιονικών ρητινών: 1.Μεθακρυλικό οξύ, 2.Ακρυλικό οξύ. [57]

Εξαιτίας της ύπαρξης της ομάδας του καρβοξυλικού οξέος ( $-\text{COOH}$ ), που είναι αδιάστατη σε όξινα διαλύματα αντικαθίστανται το ιόν του υδρογόνου για τιμές του pH από 4 έως 5. Έτσι εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο για την απομάκρυνση της ανθρακικής σκληρότητας. Όσον αφορά την ισχύ προσρόφησης (εκλεκτικότητα), οι ασθενώς όξινες ρητίνες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τις ισχυρά όξινες ρητίνες, δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το σθένος τόσο καλύτερη και η εκλεκτικότητα της ρητίνης. Ωστόσο οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες έχουν πολύ καλή εκλεκτικότητα για το ιόν του υδρογόνου. Αυτό σημαίνει πως αν το ιόν του υδρογόνου αντικατασταθεί από ένα κατιόν, η ρητίνη μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί και να επιστρέψει στην αρχική μορφή χρησιμοποιώντας διαλύματα υδροχλωρικού οξέος ή θειικού οξέος με μικρή απαιτούμενη ποσότητα. [53]

## 5.4 Ισχυρά ανιονικές ρητίνες (SBA)

Η ενεργή ομάδα στις ανιονικές ρητίνες είναι κάποιο τετατροταγές άζωτο που βρίσκεται σε ισορροπία με ιόντα χλωρίου ή με ιόντα υδροξυλίου. Μπορεί να σχηματίσει ένωση είτε με τρία μεθύλια (τριμεθυλαμίνη) τύπος 1, είτε με δύο μεθύλια και μια αιθανόλη (διμεθυλαιθανολαμίνη) τύπος 2. Στην εικόνα 5.5 φαίνονται οι δύο διαφορετικοί τύποι.[58]

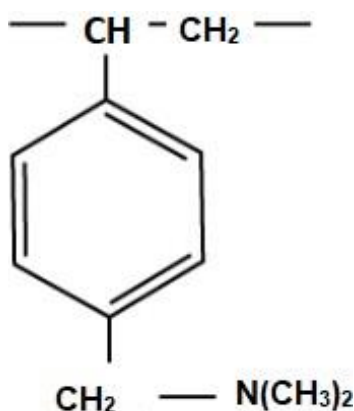


**Εικόνα 5.5:** Χημική δομή των δύο διαφορετικών τύπων ενώσεων.

Η διαφορά ανάμεσα στους δύο τύπους είναι πως ο τύπος 1 έχει μεγαλύτερη χημική σταθερότητα από τον τύπο 2. Ο τύπος 1 παρουσιάζει μικρότερη ολική ικανότητα δέσμευσης διότι δεσμεύει ισχυρότερα τα ιόντα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερη ποσότητα αντιδραστηρίων κατά το στάδιο της αναγέννησης. Για την αναγέννησή τους χρησιμοποιείται NaOH 30%w/w ή κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου εάν λειτουργούν σε κύκλο υδροξυλίου ή σε κύκλο χλωρίου αντίστοιχα. [53],[59]

## 5.5 Ασθενώς ανιονικές ρητίνες (WBA)

Η διαφορά των ασθενών ανιονικών ρητινών από τις ισχυρά ανιονικές είναι πως η ενεργή ομάδα είναι ένα μείγμα πρωτοταγούς, δευτεροταγούς, τριτοταγούς και τεταρτοταγούς αμίνης, όπου υπερτερεί σε αναλογία η τριτοταγής.



### Εικόνα 5.6: Χημική δομή ασθενούς ανιονικής ρητίνης.

Επισημαίνεται ότι οι ανιονικές ρητίνες παρουσιάζουν μικρότερη χημική σταθερότητα από τις κατιονικές, με αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια των επαναλαμβανόμενων κύκλων λειτουργίας να παρατηρείται απώλεια αμινών από την κύρια βάση, γεγονός που οδηγεί στη βαθμιαία ελάττωση της συνολικής ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. [51,53]

## 5.6 Ιδιότητες ρητινών

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των ρητινών παρουσιάζονται παρακάτω:

- *Μέγεθος και μορφή σωματιδίων:* Το μέγεθος και η μορφή των σωματιδίων προσδιορίζουν τον ρυθμό όπως αντίδρασης ανταλλαγής ιόντων. Όσο μικρότερο το μέγεθος των σωματιδίων τόσο μικρότερος χρόνος απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας της αντίδρασης. [60]
- *Πορώδες και διόγκωση:* Ο λόγος του όγκου προς τη μάζα του υλικού ονομάζεται πορώδες. Το πορώδες καθορίζει το μέγεθος των ιόντων, τα οποία έχουν την ικανότητα να εισέλθουν σε μια μήτρα ρητίνης. Το πορώδες εξαρτάται από τις διαδικασίες πολυμερισμού. Το πόσο θα διογκωθεί μια ρητίνη εξαρτάται από τον αριθμό των υδρόφιλων λειτουργικών ομάδων, που είναι συνδεδεμένες στη μήτρα του πολυμερούς. Το κλάσμα του DVB καθορίζει σε ποιο βαθμό η ρητίνη ιοντοεναλλαγής είναι ελεύθερη να διογκώνεται και να συρρικνώνεται. [61]
- *Διασταυρούμενη σύνδεση:* Η φυσική δομή των ρητινών επηρεάζεται από το ποσοστό των διασταυρούμενων δεσμών. Ο βαθμός διασταυρούμενου δεσμού ελέγχεται από το ποσοστό του διβινυλοβενζολίου (DVB), που χρησιμοποιείται στον συμπολυμερισμό. Ο ρυθμός ενυδάτωσης, επηρεάζεται από τη διόγκωση της ρητίνης. Η διόγκωση επηρεάζει τη διαστολή του όγκου της ρητίνης για την απορρόφηση μεγάλων μορίων. Τα μεγάλα μόρια δεν έχουν τόσο καλή



απορρόφηση και είναι δύσκολο να εκλουσθούν εκτός εάν το ποσοστό DVB είναι χαμηλό. Όταν η ρητίνη έχει μαλακή και ζελατινώδη μορφή, σημαίνει πως έχει χαμηλή διασταυρούμενη σύνδεση με αποτέλεσμα να έχει την ικανότητα πρόσληψης σημαντικής ποσότητας νερού. [62]

- *Χωρητικότητα:* Η ικανότητα του ιοντοεναλλάκτη να προσλαμβάνει ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου ονομάζεται χωρητικότητα. Η χωρητικότητα περιγράφει τον αριθμό των διαθέσιμων ιοντικών θέσεων ανά μονάδα βάρους ή όγκου.
- *Σταθερότητα:* Οι ρητίνες είναι αδρανή υλικά. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι ανθεκτικές στην αποσύνθεση μέσω χημικής προσβολής.

## 5.7 Εκλεκτικότητα των ρητινών

Γενικά η αύξηση του σθένους του ιόντος αυξάνει τη συγγένεια με τις λειτουργικές ομάδες της ρητίνης. Η εκλεκτικότητα εξαρτάται κυρίως από την συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, το pH, τη θερμοκρασία της διεργασίας, καθώς και το βαθμό διασύνδεσης του ιοντοεναλλάκτη. αφού οι δυνάμεις Van der Waals ή οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και της μήτρας μπορούν να επηρεάσουν. Ακολούθως παρουσιάζεται μια τυπική αντίδραση ανταλλαγής ιόντων. [63]



Όπου R είναι η ρητίνη (ως εναλλάκτης κατιόντων) και A<sup>+</sup> και B<sup>+</sup> τα κατιόντα που ανταγωνίζονται για τη θέση δέσμευσης. Η σταθερά ισορροπίας K υπολογίζεται ως εξής:

$$K=[A^+] \times [RB]/[B^+] \times [RA] \quad (5.4)$$

Η συγκέντρωση των ιόντων εκφράζεται σε mol/l ή σε Eq/L.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι συντελεστές εκλεκτικότητας με διαφορετικό βαθμό διασύνδεσης. Ο συντελεστής εκλεκτικότητας δείχνει πόσο ισχυρή είναι η δέσμευση του ιόντος από τον εναλλάκτη. Επιπλέον, δείχνει την

επίδραση της διασύνδεσης στη δέσμευση των ιόντων. Για παράδειγμα, στην αποσκλήρυνση του νερού τα ισχυρότερα ιόντα (μαγνησίου και ασβεστίου) εκτοπίζουν τα ασθενέστερα ιόντα (υδρογόνο ή νάτριο). [63]

**Πίνακας 5.1:** Συντελεστές εκλεκτικότητας διαφόρων κατιόντων σε ρητίνες ανταλλαγής κατιόντων σουλφονικού πολυστυρενίου διαφορετικής διασύνδεσης. [63]

Κατιόντα	4% DVB	8% DVB
$\text{Li}^+$	0,78	0,79
$\text{H}^+$	1,00	1,00
$\text{Na}^+$	1,20	1,56
$\text{K}^+$	1,72	2,28
$\text{Rb}^+$	1,86	2,49
$\text{Cs}^+$	2,02	2,56
$\text{Mg}^{2+}$	2,23	2,59
$\text{Zn}^{2+}$	2,37	2,73
$\text{Co}^{2+}$	2,45	2,94
$\text{Cu}^{2+}$	2,49	3,03
$\text{Ni}^{2+}$	2,61	3,09
$\text{Ca}^{2+}$	3,14	4,06
$\text{Sr}^{2+}$	3,56	5,13
$\text{Pb}^{2+}$	4,97	7,80
$\text{Ba}^{2+}$	5,66	9,06

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 5.1 το  $\text{Li}^+$  που είναι το μικρότερο ιόν, είναι το πιο ισχυρά ενυδατωμένο αλλά το πιο ασθενώς δεσμευμένο. Το μεγαλύτερο ιόν από τα αλκαλικά μέταλλα, το  $\text{Cs}^+$ , είναι το λιγότερο ενυδατωμένο και δεσμεύεται πιο ισχυρά. Ομοίως και για τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών.

Ορισμένα κατιόντα έχουν πολύ παρόμοιους συντελεστές εκλεκτικότητας, π.χ. το καίσιο και το ρουβίδιο. Όταν είναι δεσμευμένα σε έναν κατιονικό εναλλάκτη, θα είναι πολύ δύσκολο, αν όχι αδύνατο, να διαχωριστούν μεταξύ τους με έκλουση με ένα ισχυρότερο δεσμευτικό κατιόν. Το ίδιο ισχύει και για τα μέταλλα μετάπτωσης Zn, Co, Cu και Ni. Για να διαχωριστούν μεταξύ τους και τα ιόντα αλκαλικών γαιών, είναι πιο βολικό να χρησιμοποιούνται χηλικές ρητίνες. Με την προσθήκη παραγόντων σχηματισμού συμπλόκων, π.χ. ιόντων

χλωρίου, σχηματίζονται αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα (π.χ.  $[\text{FeCl}_4]^-$ ), τα οποία μπορούν να δεσμευτούν από έναν ισχυρά βασικό εναλλάκτη ανιόντων. Με τη μέθοδο αυτή, τα ιόντα βαρέων μετάλλων μπορούν να ανακτηθούν από λύματα που περιέχουν επίσης ιόντα αλκαλικών μετάλλων και αλκαλικών γαιών, τα οποία δε σχηματίζουν σύμπλοκα. Στις ρητίνες με καρβοξυλικές ομάδες, τα αλκαλιόντα παρουσιάζουν αντίστροφη σειρά συγγένειας με το λίθιο να συγκρατείται πιο ισχυρά και το καίσιο λιγότερο. Κάτω από το pH 4, η ανταλλαγή σταματά και ο εναλλάκτης καρβοξυλικών ιόντων αντιπροσωπεύει απλώς ένα αδιάλυτο, μη διαλυμένο πολυμερές οξύ. [63]

**Πίνακας 5.2:** Συντελεστές διαφόρων ανιόντων (σε σύγκριση με το ιόν υδροξυλίου) σε λειτουργικές ρητίνες ανταλλαγής ανιόντων. [63]

Ανιόντα	Τύπος I	Τύπος II
$\text{OH}^-$	1,0	1,0
$\text{F}^-$	1,6	0,3
Acetate	3,2	0,5
$\text{HCO}_3^-$	6,0	1,2
$\text{Cl}^-$	22	0,5
$\text{NO}_2^-$	24	3
$\text{HSO}_3^-$	27	3
$\text{CN}^-$	28	3
$\text{Br}^-$	50	6
$\text{NO}_3^-$	65	8
$\text{HSO}_4^-$	85	15

Οι διαφορές στη δύναμη δέσμευσης για τα ιόντα αλογονιδίων σε έναν εναλλάκτη ανιόντων τύπου I είναι πολύ μεγαλύτερες από τις διαφορές για τα ιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών σε έναν ισχυρό εναλλάκτη κατιόντων. Στην πραγματικότητα, η πλήρης αναγέννηση ενός εναλλάκτη ανιόντων τύπου I σε μορφή ιωδίου με υδροξείδιο του νατρίου είναι μια δύσκολη διαδικασία. Οι ασθενώς βασικοί εναλλάκτες ανιόντων παρουσιάζουν παρόμοιες ακολουθίες με εξαίρεση το  $\text{OH}^-$ , το οποίο μετατοπίζεται πλήρως στην περιοχή υψηλής συγγένειας. Πάνω από το pH 10, οι ασθενώς 33 βασικοί εναλλάκτες ανιόντων

είναι τυπικά αφόρτιστες πολυαμίνες. [63]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 6.1 Φασματομετρία εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-OES)

Η μέθοδος της φασματομετρίας εκπομπής με πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-OES) είναι διαδεδομένη για την γρήγορη ανάλυση της πλειονότητας των στοιχείων του περιοδικού πίνακα με όρια ανίχνευσης 1-100ppb και δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης μέχρι και 48 στοιχείων. μέσω της διάταξης του πυρσού (torch) αδρανές αέριο, Ar, διέρχεται από ένα σημείο με υψηλό μαγνητικό πεδίο. Τα άτομα του Ar ιονίζονται και μέσω τριβής αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες έως και 10000K (επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα), εξαιτίας της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας που υπάρχει στον χώρο αυτό, δηλαδή  $10^{15}$  ηλεκτρόνια/cm<sup>3</sup>. Το δείγμα αφού διαλυτοποιηθεί κατάλληλα διεγείρεται στη πηγή του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, στην οποία εισέρχεται ως νέφος μέσω ενός εκνεφωτή. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών πραγματοποιείται ιονισμός των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα, δημιουργώντας κυρίως ιόντα με απλό φορτίο, αφού πρώτα λάβουν χώρα η διάσπαση και η διέγερση.

Ο βαθμός ιονισμού ενός στοιχείου υπολογίζεται από την εξίσωση SAHA:

$$N^+/N_0 = (1/n_e) \cdot \{(2\pi \cdot m_e \cdot kT)/h^2\}^{3/2} \cdot (Q^+/Q_0) \cdot \exp(-IP/kT) \quad (6.1)$$

όπου:  $N^+$  = αριθμός ιόντων απλού φορτίου,  $N_0$ =αριθμός ουδέτερων ατόμων,  $n_e$  = ηλεκτρονιακή πυκνότητα,  $m_e$ = μάζα ηλεκτρονίου,  $k, h$  = σταθερές Boltzmann, Planck,  $Q^+, Q_0$ = συναρτήσεις κατανομής των ιόντων και ατόμων αντίστοιχα,  $IP$ =δυναμικό ιονισμού του στοιχείου,  $T$ =θερμοκρασία (K)

Με βάση την εξίσωση SAHA προκύπτει ότι για  $T=7500^\circ\text{C}$  και  $n_e=1 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$  η απόδοση σχηματισμού ιόντων απλού φορτίου για 54 στοιχεία του περιοδικού

πίνακα, είναι μεγαλύτερη από 90%. Ιόντα διπλού φορτίου σχηματίζονται σε μικρό ποσοστό (0,01%) εξαιτίας του υψηλού δυναμικού IP που απαιτείται. Εξαίρεση αποτελούν το βάριο (Ba) και ορισμένες λανθανίδες που εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό δημιουργίας ιόντων διπλού φορτίου,  $N^{2+}/N_0=5-10\%$ .

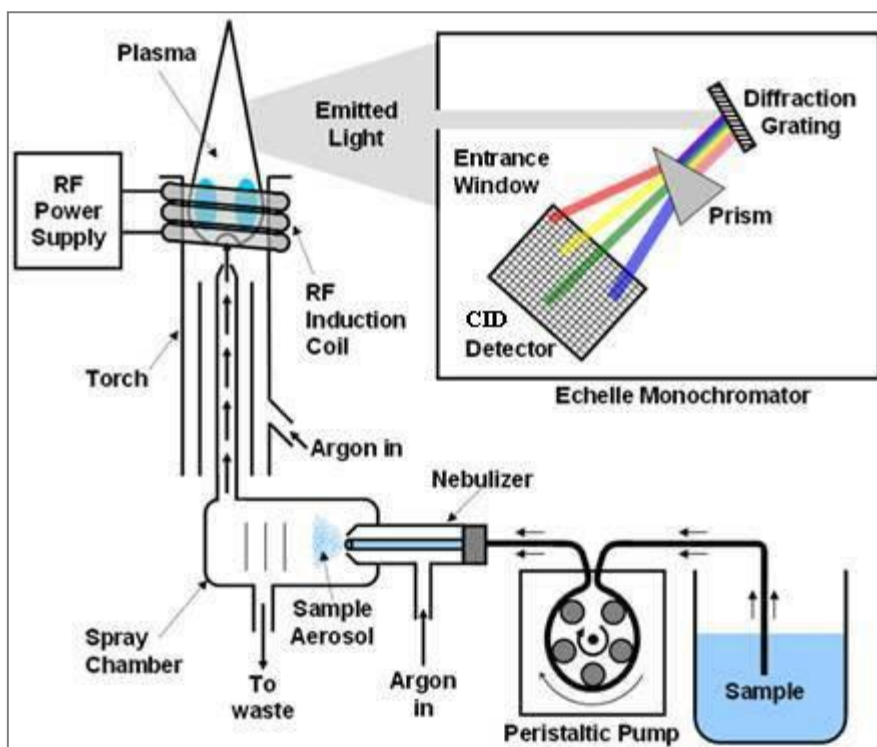
Η μέθοδος ICP–OES θα μπορούσε να αποτελέσει ένα είδος φλογοφωτομετρίας, στο οποίο η θερμοκρασία της φλόγας φθάνει μέχρι 10000K. Μετά το πέρας της ανάλυσης λαμβάνονται φάσματα, τα οποία αντιστοιχούν στα φάσματα εκπομπής των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα και των αντίστοιχων ιόντων τους. Για συγκεκριμένες κατηγορίες, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες, παρουσιάζονται ποικίλες φασματικές γραμμές, εξαιτίας των υψηλών συνθηκών διέγερσής τους. Προκειμένου να διαχωριστούν αυτές οι γραμμές, είναι απαραίτητη η χρήση ενός μονοχρωμάτορα με υψηλή διαχωριστική ικανότητα.

Τα βασικά μέρη της μεθόδου ICP-OES είναι τα εξής:

- το πλάσμα (ICP), το οποίο αποτελεί την πηγή που ιονίζει το δείγμα
- ο μονοχρωμάτορας
- ο ανιχνευτής (φωτολυχνίες, φωτοπολλαπλασιαστές, πολυδιαυλικοί ανιχνευτές)
- ηλεκτρονικός υπολογιστής, για την εμφάνιση του σήματος και επεξεργασία των δεδομένων

Η ευαισθησία του οργάνου εξαρτάται από ορισμένες μεταβλητές. Αυτές είναι: η ροή του φέροντος αερίου εκνέφωσης, η ροή του αερίου πλάσματος, η ροή του αερίου ψύξης, το μήκος της φλόγας του πλάσματος και η ισχύς της γεννήτριας για να σχηματιστεί το πλάσμα. Με σκοπό τη βελτίωση του λόγου σήματος προς θόρυβο  $S/N$ , οι παραπάνω παράγοντες τροποποιούνται σύμφωνα με την τεχνική της “Simplex optimisation”. Η περιοχή του φάσματος 175-780nm σαρώνεται, ώστε να πραγματοποιηθεί ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Τα μήκη κύματος, στα οποία αντιστοιχούν παλμοί (counts) με ένταση το λιγότερο ίση με το τριπλάσιο του υποστρώματος, συγκρίνονται με

τις βασικότερες φασματικές γραμμές στοιχείων και ιόντων, που είναι διαθέσιμες στη βιβλιοθήκη του λογισμικού. Τα πιο εξελιγμένα όργανα σαρώνουν με αυτόματα όλη τη φασματική περιοχή σε μόλις 10s, έχοντας αναπαραγωγισιμότητα  $\pm 0,001\text{nm}$ . Για να προσδιοριστεί ποσοτικά ένα στοιχείο, υπολογίζονται οι παλμοί του δείγματος σε καθορισμένο χρόνο ολοκλήρωσης (integration time) στο επιλεγμένο μήκος κύματος, είτε με το μέγιστο της κορυφής, είτε με το εμβαδό καμπύλης ολοκλήρωσης, που προέκυψε από την παραπάνω διαδικασία. Η συγκέντρωση του στοιχείου στο άγνωστο δείγμα προκύπτει από την καμπύλη αναφοράς, που σχηματίζεται από την ανάλυση προτύπων διαλυμάτων του/των προς ανάλυση στοιχείου/ων, από το σήμα που μετριέται συναρτήσει της συγκέντρωσης του στοιχείου σε κάθε πρότυπο. Η δυναμική περιοχή της μεθόδου ICP-OES είναι έως 106 παλμούς.



**Εικόνα 6.1:** Σχηματική απεικόνιση του φασματόμετρου ICP-OES. [64]

Η διαδικασία για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση με τη μέθοδο ICP-OES πραγματοποιείται ως ακολούθως: Αρχικά, γίνεται η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος με διαλυτοποίηση και αραιώσεις. Παρασκευάζονται τα κατάλληλα πρότυπα για τα στοιχεία που πρόκειται να προσδιοριστούν

ποσοτικά. Κατασκευάζεται μία πολυστοιχεική μέθοδος ανάλυσης. Για κάθε στοιχείο επιλέγεται η κατάλληλη φασματική γραμμή και επιλέγονται οι συνθήκες ανάλυσης, όπως το είδος και ο χρόνος ολοκλήρωσης, ο αριθμός των εσωτερικών επαναλήψεων, το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτορα, η ενίσχυση του ανιχνευτή. Η ευαισθησία του ανιχνευτή ειδικά για αυτή τη φασματική γραμμή βελτιστοποιείται και επιλέγεται το παράθυρο μέτρησης. Το δείγμα εισάγεται στο όργανο και διεγείρεται με πλάσμα. Εκπέμπεται πολυχρωματική ακτινοβολία, η οποία διαχωρίζεται από το μονοχρωμάτορα σε μονοχρωματική. Η ένταση στη γραμμή του φάσματος βαθμονομείται με πρότυπα διαλύματα και κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς μέσω της οποίας μετρούνται τα στοιχεία στα δείγματα.

Η μέθοδος ICP-OES παρουσιάζει παρεμβολές. Πρόκειται για παρεμβολές φάσματος (spectral interferences), παρεμβολές μητρών (matrix interferences) και παρεμβολές που αφορούν το υπόστρωμα (background interferences).

Η τεχνική ICP-OES εφαρμόζεται σε διάφορες περιπτώσεις. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό στοιχείων που ιονίζονται δύσκολα, όπως ο φώσφορος, το βόριο, το βολφράμιο, το νιόβιο, το ταντάλιο, οι λανθανίδες κ.ά., σε μικρές συγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, ενδείκνυται για πολυστοιχειακές αναλύσεις, σε περιπτώσεις όπου σε δείγμα με συγκεκριμένη αραίωση προσδιορίζονται στοιχεία με διαφορετική συγκέντρωση, που κυμαίνεται από ppm μέχρι %, όταν επίσης αναμένονται για το στοιχείο συγκεντρώσεις με μεγάλη διαφορά στα δείγματα και απαιτείται ο σχηματισμός γραμμικής καμπύλης αναφοράς για μεγάλες περιοχές συγκεντρώσεων και όταν αναμένονται παρεμβολές χημικής φύσεως ή ιονισμού λόγω της σύστασης του δείγματος. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται οι φασματικές παρεμβολές, που μπορούν να ελαττωθούν χρησιμοποιώντας μονοχρωμάτορα με μεγάλη διαχωριστική ικανότητα και ο χρόνος που απαιτείται για τη προκατεργασία του δείγματος.

[65]



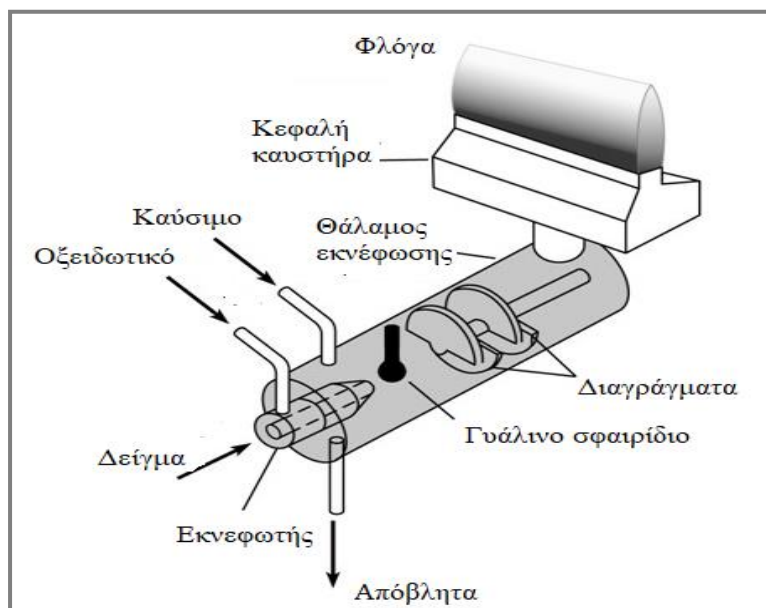
## 6.2 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης

### 6.2.1 Γενικά

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) χρησιμοποιείται ευρέως για τη στοιχειακή ανάλυση δειγμάτων και βασίζεται στη μέτρηση της απορροφούμενης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από τα άτομα ενός στοιχείου, που βρίσκεται στη θεμελιώδη κβαντική κατάσταση και σε αέρια φάση. Η μέθοδος είναι αξιόπιστη, ευαίσθητη, εκλεκτική, με ακρίβεια, ταχύτητα στην ανάλυση, υπάρχει δυνατότητα αυτοματισμού και το κόστος του εξοπλισμού αλλά και της λειτουργίας είναι χαμηλό. Τεχνικές της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης, χρησιμοποιούνται επίσης και για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων. Περίπου 70 στοιχεία του περιοδικού πίνακα είναι δυνατόν να προσδιοριστούν με αυτή. Στην AAS χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τεχνικές, ο διαχωρισμός των οποίων γίνεται κατά κύριο λόγο με βάση την τεχνική ατομοποίησης:

- AAS με φλόγα (Flame AAS, FAAS)
- AAS με φούρνο γραφίτη (GFAAS, ETAAS)
- AAS με σχηματισμό υδριδίων (HGAAS)
- AAS με σχηματισμό ψυχρού ατμού (CVAAS)

Στην εικόνα 6.2 φαίνεται ένας ατομοποιητής με φλόγα και καυστήρα νηματικής στρωτής ροής.



**Εικόνα 6.2:** Ατομοποιητής με φλόγα. [66]

Η ατομοποίηση, είναι ίσως το κρίσιμότερο στάδιο διότι καθορίζει την επαναληψιμότητα της μέτρησης. Η ακρίβεια εξαρτάται από το στάδιο της ατομοποίησης αλλά και από τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος στον χώρο του ατομοποιητή. Η θερμοκρασία της θερμικής πηγής επηρεάζει το βαθμό διέγερσης και επομένως το ποσοστό των ατόμων που παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση, όπως φαίνεται και από την εξίσωση Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \cdot e^{\left(-\frac{E_j}{kT}\right)} \quad (6.2)$$

όπου,  $k=1.28 \cdot 10^{-23}$  J/K σταθερά Boltzmann

Η εισαγωγή του δείγματος είναι ένα μειονέκτημα της μεθόδου, επειδή σε πολλές περιπτώσεις το στάδιο αυτό περιορίζει την ακρίβεια, την επαναληψιμότητα και τα όρια ανίχνευσης των μετρήσεων.

Η ευκολία με την οποία πραγματοποιείται ο στόχος αυτός εξαρτάται πολύ από τη φυσική και χημική κατάσταση του αναλύτη και τη μήτρα του δείγματος. Για στερεά δείγματα δύσσηκτων υλικών, η εισαγωγή του δείγματος αποτελεί συνήθως ένα μεγάλο πρόβλημα, ενώ για διαλύματα το στάδιο της εισαγωγής είναι συχνά μια συνηθισμένη διαδικασία. Για το λόγο αυτό οι περισσότερες μελέτες με ατομική φασματομετρία αναφέρονται σε διαλύματα. Γενικότερα, οι τεχνικές εισαγωγής στερεών δειγμάτων είναι λιγότερο επαναλήψιμες και

είναι υπεύθυνες για διάφορα σφάλματα και για τον λόγο αυτό δεν έχουν τόσο ευρεία εφαρμογή, όσο αυτές που βασίζονται σε υδατικά διαλύματα. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου κατατάσσονται η αδυναμία της ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων και ότι απαιτείται διαλυτοποίηση του δείγματος πριν την ανάλυση ενώ αν απαιτηθεί και προσυγκέντρωση του δείγματος, θα έχει σαν συνέπεια την αύξηση του χρόνου ανάλυσης αλλά και τον κίνδυνο επιμόλυνσης του δείγματος από τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για αυτή. Τα τελευταία χρόνια η αδυναμία πολυστοιχειακής ανάλυσης αντιμετωπίζεται με τη δημιουργία αναλυτικών οργάνων πολλαπλών καναλιών, όπου χρησιμοποιούνται σύνθετες οπτικές διατάξεις. Φυσικά τα όργανα αυτά δεν είναι πολύ διαδεδομένα αφού μόλις το 1995 διατέθηκε στην αγορά το πρώτο εμπορικό όργανο ταυτόχρονων πολυστοιχειακών προσδιορισμών (SIMAA6000 της Perkin Elmer).

Ακόμη ένα μειονέκτημα, αποτελούν οι παρεμποδίσεις, οι οποίες μπορούν να αρθούν σε έναν βαθμό και θα συζητηθούν λεπτομερέστερα πιο κάτω. Τα όρια ανίχνευσης στην AAS, εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή. Όμως η επίδραση και του χημικού υποβάθρου του δείγματος είναι σημαντική. Γενικά, με τη χρήση δύο εκ των τεχνικών ατομοποίησης, φούρνου γραφίτη και φλόγας, δύναται να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από μικρότερες του 1μg/L για το φούρνο γραφίτη μέχρι μερικών δεκάδων mg/L για τη φλόγα.

### 6.2.2 Αρχή φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Είναι γνωστό ότι τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος του υπεριώδους ή του ορατού (χαρακτηριστικό μήκος κύματος απορρόφησης για το κάθε άτομο) με την προϋπόθεση ότι βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Τα άτομα, χρησιμοποιούν τις ενέργειες αυτές για να διεγερθούν, δηλαδή για να μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας σε άλλη στοιβάδα πιο μακριά από τον πυρήνα χωρίς όμως να ιονιστούν. Έτσι η ακτινοβολία της πηγής (που παράγεται από τον ατμό του προς ανάλυση

στοιχείου), απορροφάται από τα άτομα του προς ανάλυση στοιχείου στον ατομοποιητή στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Τα παραπάνω έχουν ως συνέπεια η ένταση της ακτινοβολίας που διέρχεται μέσα από το μέσο, (χώρος του ατομοποιητή), να ελαττώνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου. Στην AAS, μετράται η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας, που προκαλεί τη διέγερση αλλά και εκείνη που διαπερνά το μέσο. Στη διαφορά των δύο εντάσεων, (της εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας) με συγκεκριμένη συχνότητα, βασίζεται όλη η μέθοδος. Η ποσοτικοποίησή της γίνεται με τη χρήση των παρακάτω εννοιών και νόμων. Ως διαπερατότητα (transparency) ορίζεται ο λόγος της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας  $I$ , προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας  $I_0$ , δηλαδή:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.3)$$

Η απορρόφηση ( $A$ ), είναι η ποσότητα, που συνήθως μετριέται στην AAS και ορίζεται από τη σχέση:

$$A = -\log T \quad (6.4)$$

και υπακούει στο νόμο των Lambert –Beer, ο οποίος εκφράζεται ως:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (6.5)$$

Όπου το  $I_0$  είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων,  $I$  η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας,  $\alpha$  μια σταθερά χαρακτηριστική του οργάνου,  $\epsilon$  η μοριακή απορροφητικότητα,  $b$  το μήκος της οπτικής δέσμης (που μπορεί να διατηρηθεί σταθερό) και  $C$  η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. [65]

### 6.2.3 Οργανολογία

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης, αποτελείται από τα εξής μέρη:

- πηγή ακτινοβολίας (συνήθως καθοδικές λυχνίες)
- θάλαμο του δείγματος (σύστημα ατομοποίησης ή ατομοποιητής)

- επιλογέα μήκους κύματος (μονοχρωμάτορας)
- ανιχνευτή
- ενισχυτή σήματος
- καταγραφέα ή Η/Υ

Ένα όργανο μπορεί να είναι απλής ή διπλής δέσμης. Στα φασματόμετρα απλής δέσμης, οι μετρήσεις βασίζονται στη μεταβολή της έντασης μοναδικής δέσμης. Στα πλεονεκτήματα αυτών των οργάνων εντάσσεται το χαμηλό κόστος τους και η υψηλή ευαισθησία τους λόγω της μη διάσπασης της δέσμης. Στα μειονεκτήματα ανήκουν η έλλειψη σταθερότητας όταν υπάρχουν γενικά διακυμάνσεις στα ηλεκτρονικά και στα μηχανικά μέρη του οργάνου, ή παραμορφώσεις στην πηγή ενέργειας.



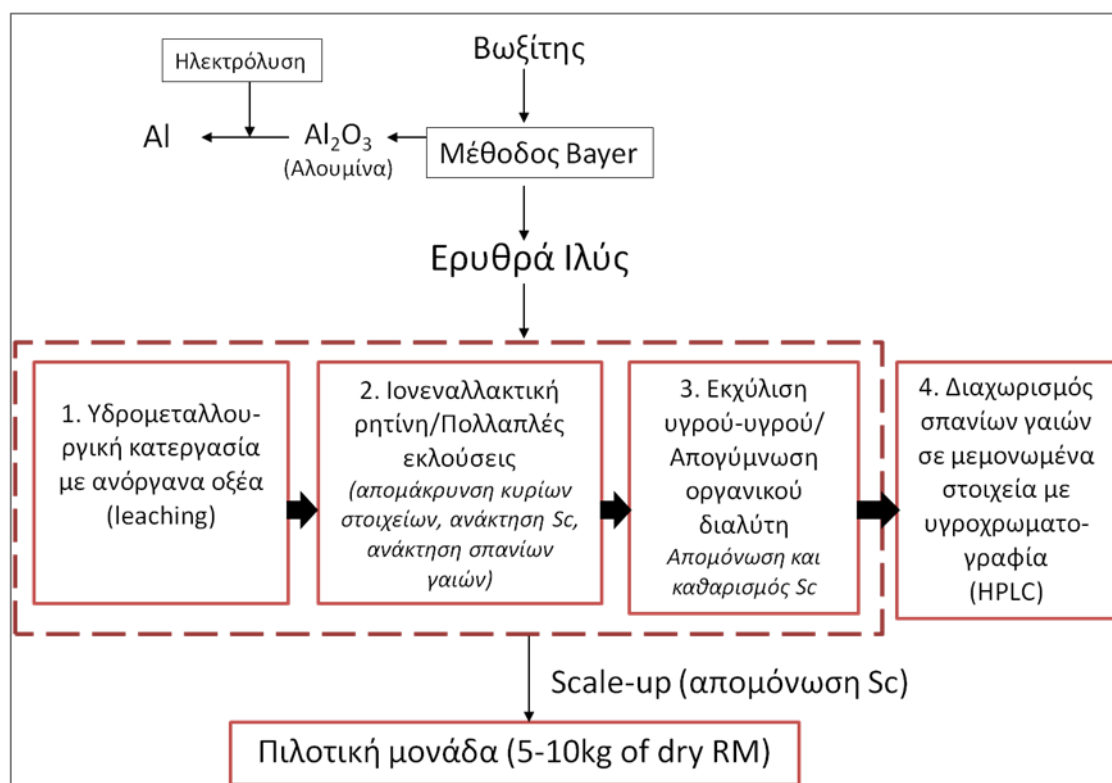
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Τα τελευταία χρόνια οι σπάνιες γαίες γίνονται αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και γίνονται ολοένα και σημαντικότερες αφού συμβάλουν στην ανάπτυξη της πράσινης οικονομίας σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς, όπως είναι η κατασκευή μόνιμων μαγνητών, υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες κ.ά. [67],[68],[69] Έτσι ο αποτελεσματικός διαχωρισμός και η ανάκτησή τους από τις πηγές τους σε υψηλή καθαρότητα κρίνεται αρκετά σημαντικός. Ωστόσο είναι δύσκολο εύκολα να επιτευχθεί διότι οι σπάνιες γαίες παρουσιάζουν κοινές φυσικοχημικές ιδιότητες και τις περισσότερες φορές συνυπάρχουν ως ομάδα σε μικρές ποσότητες και παρουσία πολυάριθμων κυρίων στοιχείων. [70]

Στις προσπάθειες, που έχουν γίνει για να καταστεί αποτελεσματικός ο διαχωρισμός τους, έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές διαχωρισμού, οι οποίες οδηγούν σε μεγάλες ανακτήσεις και υψηλή καθαρότητα. Μερικές από τις μεθόδους αυτές είναι η ιοντοεναλλαγή, η εκλεκτική εκχύλιση, η κλασματική καθίζηση, η κλασματική κρυστάλλωση και ο συνδυασμός αυτών. [71],[72]

Η ερευνητική ομάδα της καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου έχει αναπτύξει και βελτιστοποιήσει μια πρωτοποριακή συνδυασμένη μέθοδο για τον εκλεκτικό διαχωρισμό των σπανίων γαιών και πιο συγκεκριμένα για το σκάνδιο, σε εργαστηριακή κλίμακα. Η όλη τεχνογνωσία έχει μεταφερθεί από την ίδια ομάδα, εν μέρει για την ανάκτηση του σκανδίου και σε πιλοτική μονάδα με τα αποτελέσματα να είναι πολύ ικανοποιητικά. Η μέθοδος περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια, έκπλυσης με οξύ σε περισσότερα του ενός στάδια και καθίζησης παρουσία κροκιδωτικού (ανάκτηση σκανδίου στην πιλοτική μονάδα έως 75%), ιοντοεναλλαγής πολλαπλών διαδοχικών σταδίων για απομάκρυνση κύριων στοιχείων (π.χ. σίδηρος Fe) με HCl εξαιτίας του συμπλόκου  $[\text{FeCl}_4]^-$  και εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ποσοστό ανάκτησης 80%) και των υπολοίπων σπανίων γαιών με HCl, εκχύλισης υγρού-υγρού για τον περαιτέρω καθαρισμό και την απομόνωση του σκανδίου σε

υψηλή καθαρότητα και απογύμνωσης του οργανικού διαλύτη για την επανάκτησή του σε κατάλληλο υδατικό διάλυμα (καθαρότητα Sc 99% και Al 1%) και χρωματογραφικό διαχωρισμό μεμονωμένων σπανίων γαιών (Εικόνα 7.1). [47],[48],[73],[74],[75],[76],[77],[78],[79],[80],[81],[82],[83],[84],[85],[86]



**Εικόνα 7.1:** Διάγραμμα ροής της συνδυασμένης μεθόδου για την ανάκτηση του σκανδίου και των υπόλοιπων σπανίων γαιών από την ερυθρά ιλύ. [87]

Στην εικόνα 7.2 παρουσιάζεται η πιλοτική μονάδα που κατασκευάστηκε και λειτούργησε στο ημιβιομηχανικό εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για το διαχωρισμό και την απομόνωση του σκανδίου από την ερυθρά ιλύ, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν -Πετροπούλου.





**Εικόνα 7.2:** Η πιλοτική μονάδα για την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος (Ερευνητική Ομάδα Μ. Όξενκιουν–Πετροπούλου, Ημιβιομηχανικό εργαστήριο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο). [86]

Στη διαρκή αυτή έρευνα έχουν μελετηθεί αρκετά ανόργανα οξέα για την έκλυση της ερυθράς ιλύος, όπως το υδροχλωρικό οξύ ( $\text{HCl}$ ), το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), το νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) και το φωσφορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Συγκρίνοντας τα οξέα ως προς την ανάκτηση τους το νιτρικό οξύ κρίνεται καταλληλότερο από τα υπόλοιπα, όπως παρουσιάζεται και στον πίνακα 7.1, αφού επιτυγχάνει την υψηλότερη ανάκτηση του σκανδίου με τη μικρότερη συνανάκτηση σιδήρου (~2-3%). Ωστόσο εξαιτίας της περιβαλλοντικής και οικονομικής απήχησης του, το θειικό υπερτερεί έναντι του νιτρικού (1/3 της τιμής του νιτρικού), δίνοντας ικανοποιητικές ανακτήσεις μεγαλύτερες από 50% με μικρή επίσης συνανάκτηση του σιδήρου (~4-5%). [47, 48, 81, 83-87]

**Πίνακας 7.1:** Ανάκτηση σκανδίου από έκπλυση Ε.Ι. με διάφορα ανόργανα οξέα υπό τις βέλτιστες συνθήκες για κάθε περίπτωση [47,48,83-87]

Οξέα έκπλυσης	Ανάκτηση σκανδίου (%)
HCl	68
HNO <sub>3</sub> (εργαστηριακή κλίμακα)	78
HNO <sub>3</sub> (πιλοτική κλίμακα, 2 στάδια leaching)	75
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	52
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	48

Στον πίνακα 7.2 δίνεται ενδεικτικά η σύσταση του «κυοφορούντος» διαλύματος σε κύρια στοιχεία και σκάνδιο μετά την έκπλυση με 1-2M θειικό οξύ.[88]

**Πίνακας 7.2:** Ενδεικτικές τιμές συγκεντρώσεων κυρίων στοιχείων και σκανδίου στο «κυοφορούν» διάλυμα έκπλυσης με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 10%, σε συνθήκες περιβάλλοντος για 1h. [88]

Μετρούμενο στοιχείο	Συγκέντρωση	Μονάδες	% ανάκτηση
Al	3.4	g/L	44
Fe	0.9-1.0	g/L	3.1
Ti	1.45	g/L	48
Si	2.6	g/L	66
Ca	272	g/L	4.5
Na	2.1	g/L	81
Sc	4.6	mg/L	46

Η ερευνητική ομάδα του C.R. Borra μελέτησε διάφορα οξέα, όπως νιτρικό οξύ, υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ, οξικό οξύ, κιτρικό οξύ και μεθανοσουλφικό οξύ. Τα πειράματα έκπλυσης έγιναν σε διάφορες συγκεντρώσεις και αναλογίες υγρού προς στερεό, χρόνους έκπλυσης και θερμοκρασίες. Οι ανακτήσεις για τις σπάνιες γαίες βρέθηκαν για όλα τα οξέα παρόμοιες, όταν οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλές με εξαίρεση το κιτρικό και το οξικό οξύ, τα οποία απέδωσαν μικρότερες ανακτήσεις. Τα πειράματα επίσης έδειξαν πως η συγκέντρωση των σπάνιων γαιών αυξανόταν με την αύξηση του χρόνου, την αναλογία υγρού-στερεού και της συγκέντρωσης του εκάστοτε οξέος.

Αξιοσημείωτα αποτελέσματα έδωσαν τα πειράματα με υδροχλωρικό οξύ. Οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών ήταν υψηλότερες για τις εκχυλίσσεις με υδροχλωρικό οξύ συγκριτικά με άλλα οξέα. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν οι κανονικότητες 0,5M, 1M, 1,5M, 3M, 6M, σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Η μέθοδος της έκπλυσης, που χρησιμοποιήθηκε έγινε σε κλειστές σφραγισμένες πολυαιθυλενικές φιάλες υπό συνεχή ανάδευση με εργαστηριακό αναδευτήρα (160 rpm). Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα και σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου χρησιμοποιήθηκε κεραμική θερμαντική πλάκα για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και σύστημα μαγνητικής

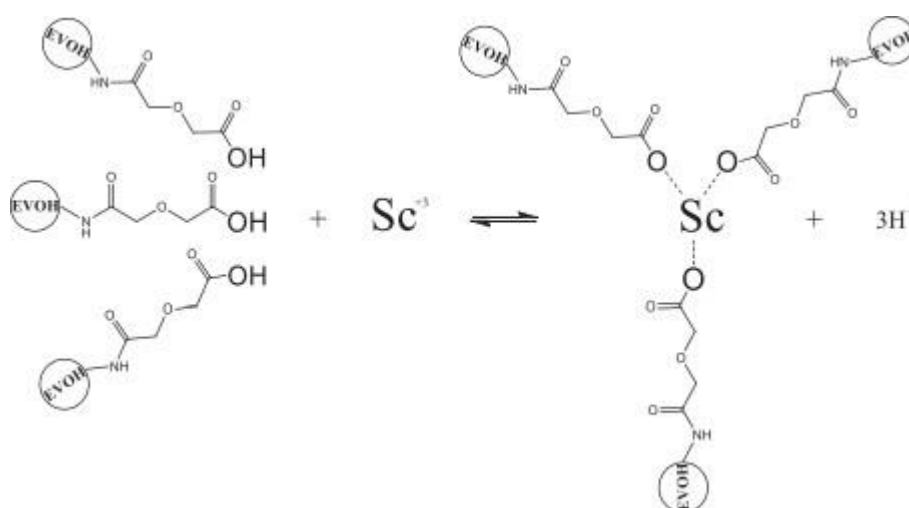
ανάδευσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ανάκτηση του σκανδίου αυξάνεται καθώς αυξάνει και η συγκέντρωση και φτάνει έως και 75%. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε αύξηση της συνανάκτησης κύριων στοιχείων και πιο συγκεκριμένα του σιδήρου, που αγγίζει το 70%. Στην προσπάθεια του να μειώσει το ποσοστό της συνανάκτησης κύριων στοιχείων αλλά και του σιδήρου, έκανε μια σειρά από πειράματα έκπλυσης με νερό. Ακόμα μελέτησε και πως επηρεάζεται το pH. Ο σκοπός ήταν να καταφέρει να μειώσει την ποσότητα του οξέος, που θα απαιτούνταν για την αύξηση της απομάκρυνσης των κύριων στοιχείων. Έτσι πραγματοποίησε πειράματα σε δύο αναλογίες υγρού/στερεού. Οι αναλογίες ήταν 1/5 και 1/50. Το αποτέλεσμα έδειξαν πως το pH έμεινε σταθερό και δεν μειώθηκε αλλά ούτε βοήθησε στην απομάκρυνση των κύριων στοιχείων. Επομένως η βέλτιστη κανονικότητα για

το υδροχλωρικό είναι η 3M αφού αποδίδει ανάκτηση ~50% και συνανάκτηση σιδήρου ~10%. [49]

Η ερευνητική ομάδα του Xuekai Zhang, πραγματοποίησε πειράματα για τον εκλεκτικό διαχωρισμό του σκανδίου από τον σίδηρο χρησιμοποιώντας την ανιονική ρητίνη D201 με λειτουργικές ομάδες  $-N^+(CH_3)$ . Η έκπλυση έγινε με HCl συγκέντρωσης 3,2 mol/L και αναλογία υγρού προς στερεού 5/1. Η θερμοκρασία, που πραγματοποιήθηκε η έκπλυση ήταν 333K. Στα batch πειράματα, προκειμένου να σχηματιστεί το ανιόν  $[FeCl_4]^-$  προστέθηκε αρκετή συγκέντρωση χλωρίου στο διάλυμα και έπειτα ήρθε σε επαφή με την ρητίνη. Οι συνθήκες ήταν ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα με 300 rpm/min για 120min στους 298K και pH=2. Οι βέλτιστες συνθήκες για τον εκλεκτικό διαχωρισμό είναι 6,65 mol/L συγκέντρωση ιόντων χλωρίου και η αναλογία της ρητίνης με το διάλυμα έκπλυσης 10g ανά 100mL. Η απόδοση της προσρόφησης του σιδήρου ήταν 96%, ενώ για το σκάνδιο αμελητέα. Όσον αφορά τα πειράματα στήλης αυτά πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινη στήλη ύψους 50cm. Η μάζας της ρητίνης ήταν 20g και ο όγκος του διαλύματος ήταν 50mL, ο ρυθμός της ροής ήταν 1mL/min. Στο διάλυμα έκπλυσης προστέθηκε χλωριούχο ασβέστιο, ώστε να είναι η συγκέντρωση των χλωριόντων υψηλή. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως χρειάζονται αρκετοί όγκοι διαλύματος έκπλυσης (διάλυμα τροφοδοσίας της στήλης) ώστε να έρθει σε κορεσμό η ρητίνη για το σίδηρο (1250mL), ενώ αντίθετα για το σκάνδιο χρειάζεται αρκετά μικρότερη ποσότητα (50mL). Έτσι η παραπάνω μελέτη είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μιας οικονομικής μεθόδου για την σημαντική μείωση του σιδήρου από το διάλυμα έκπλυσης. [89]

Η ερευνητική ομάδα του NghiemVanNguyen, χρησιμοποίησε μια συνθετική ρητίνη από γλυκολοαμιδικό οξύ για το διαχωρισμό του σκανδίου από ένα πρότυπο διάλυμα που περιέχει σκάνδιο, δημήτριο, λανθάνιο και αλουμίνιο. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν πειράματα με συνθετικά διαλύματα, σκανδίου, δημητρίου, λανθανίου και αλουμινίου συγκέντρωσης 20, 750, 300 και 2000 mg/L, αντίστοιχα. Η συμπεριφορά της ρητίνης μελετήθηκε τόσο σε

πειράματα διαλείποντος έργου, όσο και σε πειράματα συνεχούς έργου. Τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε κωνική φιάλη σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ τα πειράματα συνεχούς έργου έγιναν με την χρήση στήλης από γυαλί Pyrex με διάμετρο 16mm και μήκος 200mm. Ο όγκος κλίνης (BV) της ρητίνης προσδιορίστηκε με την χρήση κυλίνδρου, όπου ελήφθησαν 25mL ρητίνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ρητίνη έχει εκλεκτικότητα για την προσρόφηση του σκανδίου σε pH 1. Η εκλεκτικότητα αποδίδεται στο γεγονός πως το σκάνδιο έχει την μικρότερη ιοντική ακτίνα από τα υπόλοιπα ιόντα και έχει παρόμοιο μέγεθος με τα σφαιρίδια της ρητίνης (εικόνα 7.3). Η χωρητικότητα της ρητίνης για την προσρόφηση του σκανδίου ήταν 7,0 mg/mL ρητίνης. Επιπλέον, το σκάνδιο, που φορτώθηκε στη ρητίνη εκλούστηκε πλήρως με διάλυμα HCl 2M εκλουστικό μέσο στους 80 °C. [88]



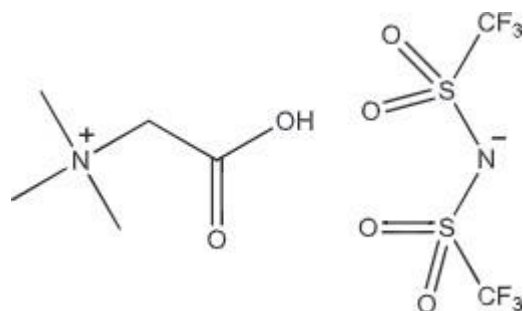
**Εικόνα 7.3:** Αντίδραση προσρόφησης του σκανδίου με τη ρητίνη. [90]

Ο DženitaAvdibegović και οι συνεργάτες του, έλεγξαν το διαχωρισμό του σκανδίου από το σίδηρο, χρησιμοποιώντας προσροφητικά από ζιρκόνιο και φωσφορικά άλατα τόσο σε άμορφες όσο και σε κρυσταλλικές μορφές. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν το  $\alpha$ -ZrP,  $\alpha$ -TiP, am-ZrP και am-TiP. Τα υλικά μελετήθηκαν σε πειράματα διαλείποντος έργου αλλά και σε πειράματα σε συνεχή λειτουργία (στήλη). Τα πειράματα διαλείποντος έργου τα πραγματοποίησαν σε γυάλινο φιαλίδιο, όπου προστέθηκε 0,05g του ιοντοεναλλάκτη και 20mL από διάλυμα τροφοδοσίας HCl. Η ταχύτητα

περιστροφής ήταν 300rpm σε θερμοκρασία δωματίου. Για τα πειράματα στήλης χρησιμοποιήθηκε γυάλινη στήλη χαμηλής πίεσης μήκους 10 cm με εσωτερική διάμετρο 1 cm. Η ταχύτητα ροής ήταν 2BV/ώρα. Η έρευνα έδειξε πως το υλικό  $\alpha$ -ZrP παρουσίασε ικανοποιητική εκλεκτικότητα για το σκάνδιο έναντι του σιδήρου σε σύγκριση με τα υπόλοιπα υλικά, που εξετάστηκαν σε πειράματα διαλείποντος έργου, καθώς παρατηρήθηκε γρήγορη ρόφηση του σκανδίου σε ~15 λεπτά σε υψηλό ποσοστό 95%. Στα πειράματα στήλης μετά την φόρτωση της με διάλυμα έκπλυσης E.I. με 0,7mol/L HCl, συγκρατήθηκε το 99% του σκανδίου και συγκέντρωση 1,9 mg/mL. Έπειτα με έκλουση 2M HCl ανέκτησαν περίπου το 60% του σκανδίου. [91]

Μια άλλη ερευνητική προσέγγιση είναι αυτή της μεθόδου της εκχύλισης με διαλύτες. Συχνά χρησιμοποιούνται πτητικές οργανικές ενώσεις, όπου οι περισσότερες είναι αρκετά επιβλαβείς για το περιβάλλον και την ατμόσφαιρα και κατ'επέκταση για τον άνθρωπο, αφού εξατμίζονται αρκετά εύκολα στο περιβάλλοντα χώρο. Έτσι η ανάγκη για την χρήση χημικών προϊόντων φιλικών προς το περιβάλλον έδωσε ώθηση για περαιτέρω έρευνα. Μια από αυτές είναι τα ιοντικά υγρά. Τα υγρά αυτά αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Η θερμοκρασία τήξης τους είναι κοντά στην θερμοκρασία δωματίου. [92][93] Μερικές από τις γενικές ιδιότητες τους είναι πως είναι διαυγή όπως το νερό. Επίσης υπάρχει ένα ευρύ φάσμα από υγρά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τέλος έχουν χαμηλή πτητικότητα. Σε αντίθεση με τους οργανικούς διαλύτες τα ιοντικά υγρά είναι ασφαλέστερα αφού είναι μη αναφλέξιμα σε σχέση με τους οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο λίγες έρευνες έχουν γίνει χρησιμοποιώντας ιοντικά υγρά. [94],[95],[96]

Η ερευνητική ομάδα του B. Onghena χρησιμοποίησε ένα υδρόφοβο ιοντικό υγρό ως διαλύτη. Η χημική του σύσταση φαίνεται στην εικόνα 7.4 και η ονομασία του είναι διστριφλιμίδιο βεταινίου ή εν συντομία [Hbet][Tf<sub>2</sub>N].



**Εικόνα 7.4:** Χημική δομή [Hbet][Tf<sub>2</sub>N]. [92]

Για να γίνει αποτελεσματικά ο διαχωρισμός του σκανδίου το διάλυμα της έκπλυσης ήρθε σε επαφή με το ιοντικό υγρό, που κρίνεται κατάλληλο για την υψηλή εκλεκτική εκχύλιση του σκανδίου σε αντίθεση με τα άλλα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα εκτός του σιδήρου. Έτσι το επόμενο βήμα ήταν η χρήση του ασκορβικού οξέος σε συγκεντρώσεις 8mM και πάνω ώστε ο σίδηρος να αναχθεί σε Fe(II). Η καθαρότητα του σκανδίου ανήλθε στο 98%. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω επιλέχθηκε να γίνει η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία σύμφωνα με την κλασσική μέθοδο της καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου, διότι έχει ήδη δοκιμαστεί για έκπλυση με νιτρικό οξύ και υπάρχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα και σε και σε πιλοτική κλίμακα.





# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



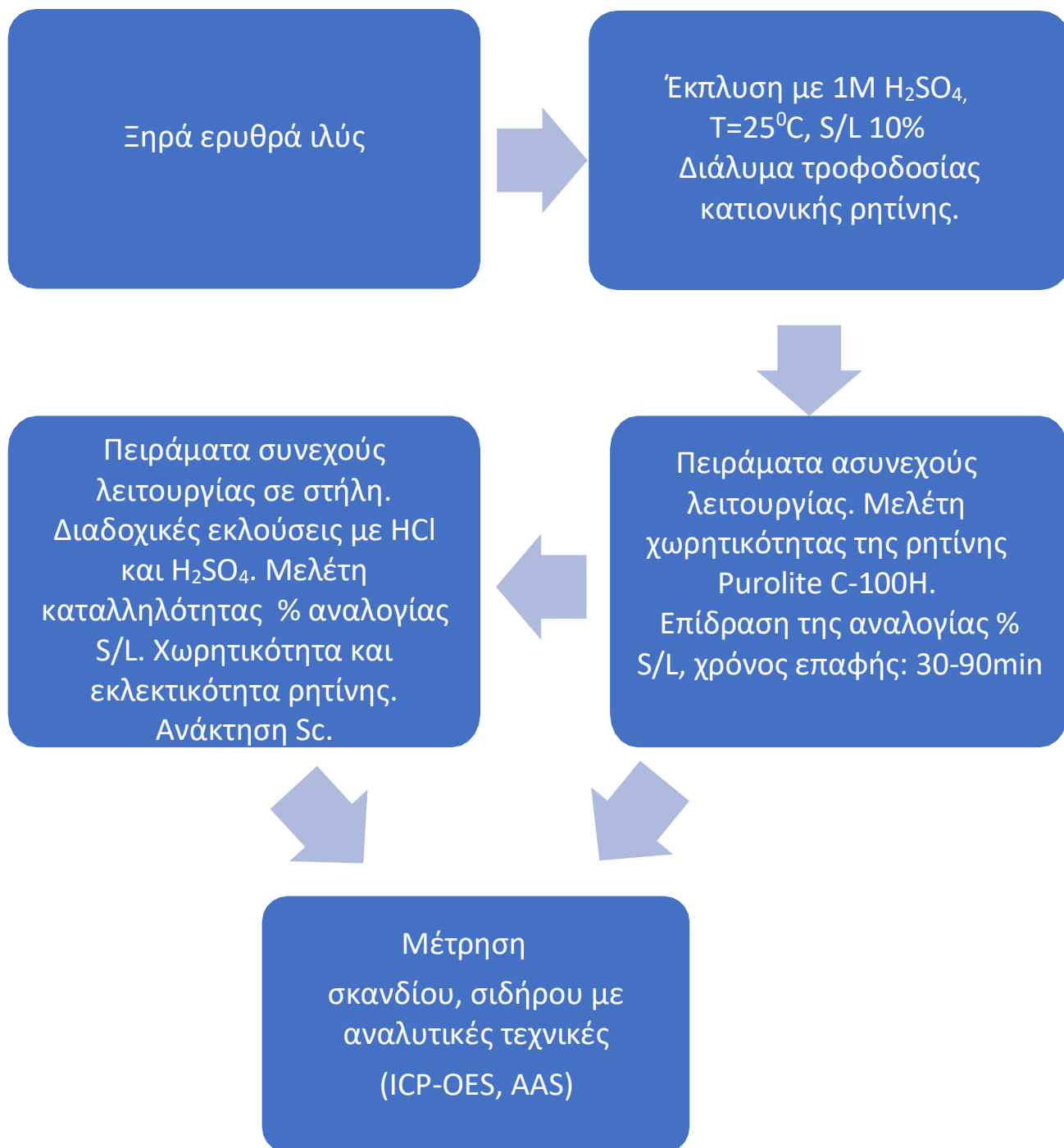
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

### 8.1: Σχεδιασμός πειραμάτων

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως στόχο τον διαχωρισμό του σκανδίου από τα κύρια στοιχεία και ιδίως από το σίδηρο, από διάλυμα έκπλυσης ερυθράς ιλύος (Ε.Ι.) με θειικό οξύ.

Η μελέτη της επικεντρώνεται στην ανάκτηση του σκανδίου μετά το διαχωρισμό του από το σίδηρο με την τεχνική της ιοντοεναλλαγής στοχεύοντας στην μέγιστη δυνατή και υψηλής καθαρότητας ανάκτηση του στοιχείου. Πιο συγκεκριμένα η παρούσα μεταπτυχιακή είναι μια συνέχεια της μακροχρόνιας έρευνας της καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, η οποία επικεντρώνεται στη μελέτη και βελτιστοποίηση της ανάκτησης του σκανδίου από διάλυμα έκπλυσης θειικού οξέος. Τα βήματα της πειραματικής διαδικασίας και οι παράμετροι, που μελετήθηκαν παρουσιάζονται σχηματικά στο **διάγραμμα ροής 8.1**. Για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε η πρότερη τεχνογνωσία με διάλυμα έκπλυσης με νιτρικό οξύ [47, 74, 67-78, 85, [86]

Η έκπλυση (leaching) της ερυθράς ιλύος πραγματοποιήθηκε με  $H_2SO_4$  υπό τις βέλτιστες συνθήκες, που έχουν προκύψει από προηγούμενες έρευνες της ερευνητικής ομάδας της Καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής 8.1. Με βάση τα παραπάνω, η συγκέντρωση του οξέος που επιλέχθηκε ήταν 1M  $H_2SO_4$ , η αναλογία S/L (Ε.Ι.-οξύς) 10% και η θερμοκρασία στους 25°C. [88]



**Διάγραμμα 8.1:** Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

### 9.1 Διάταξη διαλείποντος έργου

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως με ανάδευση πάνω σε μαγνητική πλάκα. Το σύστημα ήταν υπό συνεχή ανάδευση ώστε η ρητίνη να αιωρείται μέσα στο ποτήρι με αποτέλεσμα να είναι σε διαρκή επαφή με το διάλυμα έκπλυσης φορτωμένο σε σκάνδιο και σίδηρο. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η πειραματική διάταξη.



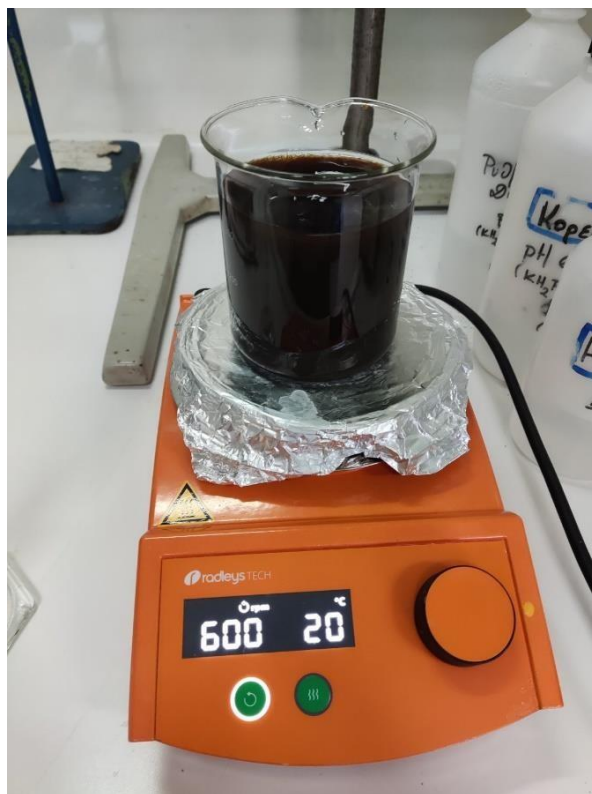
**α**

**β**

**γ**

**Εικόνα 9.1:** Εξοπλισμός πειραμάτων διαλείποντος έργου:

**α)** ποτήρι ζέσεως, **β)** μαγνητιός αναδευτήρας, **γ)** μαγνητική πλάκα



**Εικόνα 9.2:** Πειραματική διάταξη για τα πειράματα διαλείποντος έργου.

## 9.2 Πειραματική διάταξη στήλης (συνεχούς λειτουργίας)

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων στήλης χρησιμοποιήθηκε γυάλινη προχοΐδα μήκους 25cm και διαμέτρου 1cm. Στο κάτω μέρος της τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας ώστε να διατηρηθεί ακέραιο το μήκος στα 25cm και να συγκρατηθεί η ρητίνη.

Για την τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε περιστατική αντλία, με την ροή στο 1mL/min, της εταιρίας ismatec. Η πειραματική διάταξη συνεχούς λειτουργίας (στήλης) φαίνεται στην εικόνα 9.3.



**Εικόνα 9.3:** Πειραματική διάταξη συνεχούς λειτουργίας (στήλης).

### 9.3 Φασματόμετρο εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES)

Για την ανάλυση των δειγμάτων σε Sc εφαρμόσθηκε η αναλυτική τεχνική φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ICP-OES. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Optima 7000DV διαδοχικής ανάλυσης από την εταιρία Perkin Elmer. Για την ανάλυση των δειγμάτων του σκανδίου επιλέχθηκε η φασματική γραμμή των 361.381nm.

Στους πίνακες καταγράφονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά αλλά και οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου.

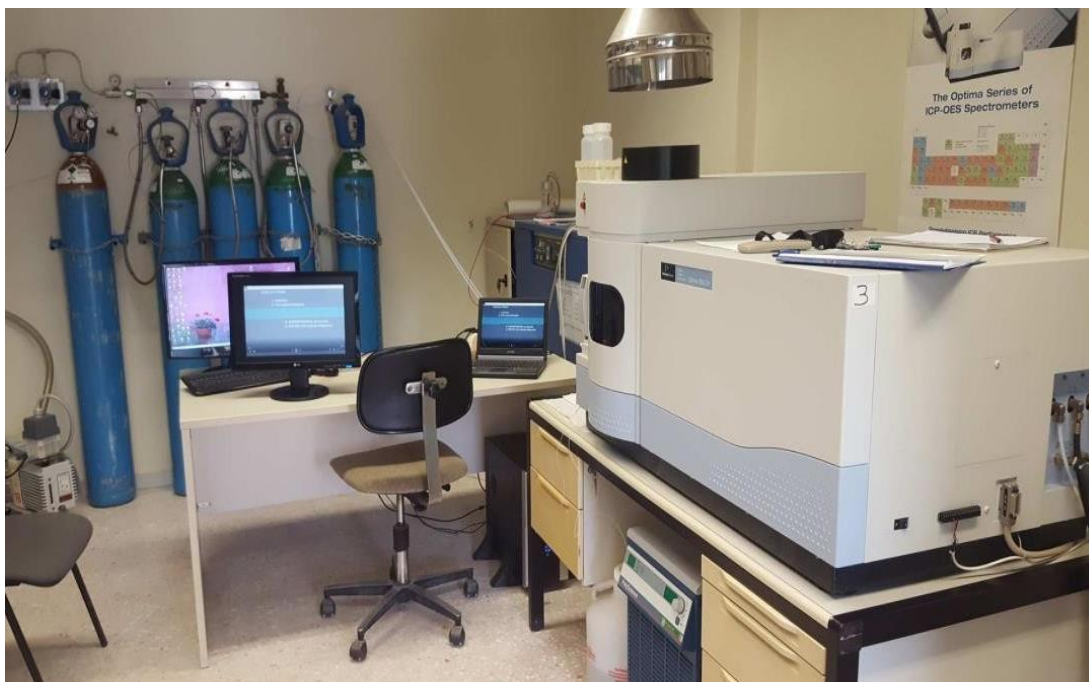
**Πίνακας 9.1:** Τεχνικά χαρακτηριστικά ICP-OES Optima 7000DV διαδοχικής  
ανάλυσης PerkinElmer

<b>Ανιχνευτής</b>	CCDarray (2 τμήματα 176x168pixels)
<b>Μονοχρωμάτορας</b>	Διπλό echelle με διπλή προβολή Οπτικών (οριζόντια, κάθετη)
<b>Εκνεφωτής</b>	Τύπου Meinhard
<b>Ισχύς Πλάσματος</b>	1450W
<b>Πυρσός</b>	Οριζόντιος, διαχωριζόμενος
<b>Αντλία</b>	Περισταλτική για σταθερή ροή Ρυθμιζόμενη από H/Y
<b>Γεννήτρια</b>	Συχνότητας 40MHz
<b>Spray chamber</b>	Cyclonic



**Πίνακας 9.2:** Παράμετροι λειτουργίας ICP-OES Optima 7000DV  
διαδοχικής λειτουργίας Perkin Elmer

<b>Ροή Ar πλάσματος</b>	15L/min
<b>Ροή δείγματος</b>	1,5mL/min
<b>Βοηθητική ροή Ar</b>	0,2L/min
<b>Ροή αερίου εκνεφωτή (Ar)</b>	0,7L/min
<b>Ροή αερίου ψύξης (Ar)</b>	18-25L/min
<b>Ευθυγράμμιση</b>	x:a5, y:0
<b>Αριθμός μετρήσεων</b>	3
<b>Χρόνος ολοκλήρωσης</b>	1-5s



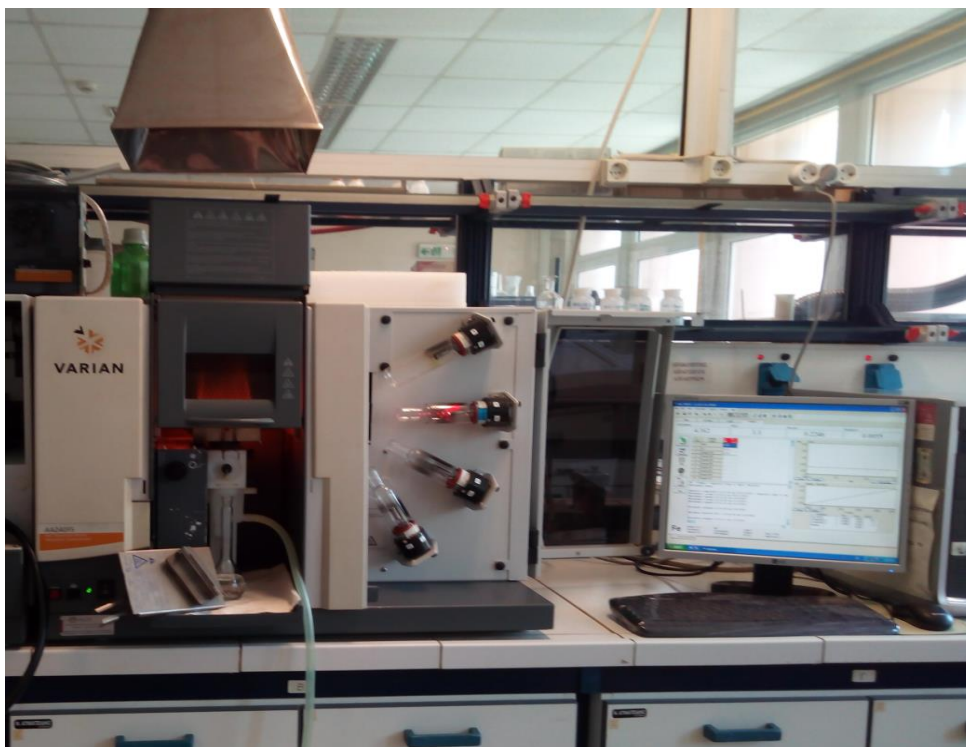
**Εικόνα 9.4:** Το φασματόμετρο ICP-OES Optima 7000DV της PERKIN ELMER, που βρίσκεται στο Οριζόντιο Εργαστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

## 9.4 Φασματόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FSAAS)

Ο προσδιορισμός του σιδήρου έλαβε χώρα με την τεχνική της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FSAAS). Χρησιμοποιήθηκε το όργανο AA240FS της εταιρίας VARIAN. Η φασματική γραμμή που επιλέχθηκε ήταν 248nm, με όριο ανίχνευσης  $D.L > 50 \mu\text{g/L}$ .

**Πίνακας 9.3:** Παράμετροι λειτουργίας AA240FS Varian.

<b>Slit</b>	0,2nm
<b>Ροή</b>	6mL/min
<b>Αέριο/Καύσιμο</b>	Αέρας/Ασετυλίνη



**Εικόνα 9.5:** Το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης AA240FS της VARIAN, που βρίσκεται στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

## 9.5 Συσσκευές - Μικροεξοπλισμός

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε χρήση διάφορων σκευών. Μερικά από αυτά ήταν ποτήρι ζέσεως, κωνική φιάλη, ιγδίο και ύπερος, σπαθίδα, ογκομετρικοί κύλινδροι, ογκομετρικές φιάλες, χωνί διηθήσεως, μαγνητικός αναδευτήρας, κ.ά.

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να πραγματοποιηθούν τα πειράματα ήταν:

- Φυγόκεντρος: ROTOFIX 32 HETIICH (Germany) (Volt 240-280, 50-80 HZ, 6000U/min)
- Ζυγός ακριβείας: OHAUS Adventurer, μοντέλο AR2140,  $\pm 0.0001\text{gr}$
- Μαγνητική πλάκα με θέρμανση: RADLEYS (United Kingdom) Pt1000S/S Sensor Tech & Advanced Stirring Hotplate RR91226, (30-1400 rpm, up to 300°C, 800Watt)
- Περισταλτική αντλία

## 9.6 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν:

- Ερυθρά ιλύς (παρτίδα σιδηροαλουμίνας προερχόμενη από το εργοστάσιο «»ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε. πρώην “Αλουμίνιον της Ελλάδος”)
- Πυκνό βιομηχανικό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98% w/w (Καλογερόπουλος Α.Ε.)
- π.  $\text{HCl}$ , 37%w/w, p.a. (Honeywell)
- Πρότυπα διαλύματα:
  - I. Πρότυπο διάλυμα σκανδίου (Sc) για ICP, 1000mg/L σε 5% w/w  $\text{HNO}_3$ , TraceCERT 92273 της εταιρείας Fluka
  - II. Πολυστοιχειακό πρότυπο διάλυμα 27 στοιχείων, 100mg/L για κάθε στοιχείο σε 2-5%  $\text{HNO}_3$  και ίχνη HF, QCS-27 (27E) CL01.13612.0100 της εταιρείας CHEMLAB

Ως ιοντοεναλλάκτης χρησιμοποιήθηκε κατιονική βιομηχανική ρητίνη Purolite C-100H (Purolite Company). Η ρητίνη Purolite C-100H είναι ένας κατιονικός εναλλάκτης που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μετάλλων από το νερό. Η ρητίνη παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας μια πολυμερική μήτρα διασταυρωμένου στυρενίου με διβινυλβενζένιο, με βαθμό διασταύρωσης 8%. Η ρητίνη παρέχεται σε σταθερούς ακέραιους κόκκους. Στον πίνακα 9.4, που ακολουθεί, φαίνονται τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της ρητίνης Purolite C-100H.

**Πίνακας 9.4:** Χαρακτηριστικά της ρητίνης Purolite C-100H. [97]

<b>Δομή πολυμερούς</b>	Πολυστυρένιο διασταυρωμένο με DVB (8%)
<b>Ενεργές ομάδες</b>	R-SO <sub>3</sub>
<b>Φυσική εμφάνιση</b>	Διαφανείς σφαιρικοί κόκκοι
<b>Ιοντική μορφή</b>	Υδρογονοκατιόντα
<b>Μέγεθος κόκκων</b>	16-45Mesh
<b>Κατανομή μεγέθους κόκκων</b>	+16mesh<5%-50mesh<1%
<b>Κατακράτηση νερού</b>	49-55%
<b>Διόγκωση (Na-H)</b>	5%
<b>Περιορισμοί pH</b>	-
<b>Περιορισμοί στη θερμοκρασία</b>	140°C
<b>Ολόκληροι διαυγείς κόκκοι</b>	95% τουλάχιστον
<b>Βάρος</b>	800g/L
<b>Ολική χωρητικότητα (σε μορφή H<sup>+</sup>)</b>	1,8meq/mLελάχιστη ογκομετρική 4,9meq/mL ελάχιστη κατά βάρος
<b>Περιεχόμενο σε D.V.B</b>	8%
<b>Χρώμα</b>	Σκούρο καφέ



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 10.1 Σύντηξη ερυθράς ιλύος

Κατά τη διαδικασία της σύντηξης, λειοτριβούνται η ερυθρά ιλύ και το ευτηκτικό μέσο ( $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_4$ ) πολύ καλά και έπειτα τοποθετούνται στο πυραντήριο στους  $105^\circ\text{C}$  για απομάκρυνση της υγρασίας. Στη συνέχεια ζυγίζονται 0,4 γραμμάρια ερυθράς ιλύος και 1,2 γραμμάρια από το  $\text{Li}_2\text{B}_7\text{O}_4$  και τοποθετούνται σε χωνευτήριο πλατίνας σε αναλογία 1:3. Αναμιγνύονται καλά ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές μείγμα. Στο τέλος το μίγμα επικαλύπτεται με μία μικρή ποσότητα από το ευτηκτικό. Το χωνευτήριο αφού σκεπαστεί τοποθετείται σε φούρνο στους  $1100^\circ\text{C}$  για 30 λεπτά. Μετά το πέρας των 30 λεπτών αποσύρεται από το φούρνο και τοποθετείται σε κάψα στην οποία έχει προστεθεί νερό, ώστε να δημιουργηθούν ρωγμές στη μάζα του και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί η διαλυτοποίηση του υλικού με προσθήκη 7mL πυκνού νιτρικού οξέος μαζί με μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού υπό ήπια θέρμανση και ταυτόχρονη ανάδευση για να διευκολυνθεί η διαλυτοποίηση. Σημαντική παράμετρος της διαδικασίας είναι η θερμοκρασία και για αυτό θα πρέπει να γίνεται έλεγχος ώστε να μην ξεπεραστεί το σημείο βρασμού. Το διάλυμα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη, η οποία πληρώνεται μέχρι τη χαραγή με απιονισμένο νερό  $\text{H}_2\text{O}$ , όπου και φυλάσσεται για ανάλυση. [47]

### 10.2 Πειράματα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εφαρμόσθηκε η διαδικασία έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με  $\text{H}_2\text{SO}_4$  για την εκλεκτική ανάκτηση του Sc από την Ελληνική ερυθρά ιλύ. Τα πειράματα έκπλυσης πραγματοποιήθηκαν για δύο % αναλογίες στερεού/υγρού (% S/L) ήτοι 2 και 10%. Η υδρομεταλλουργική κατεργασία πραγματοποιούνταν υπό μαγνητική ανάδευση σε ένα εύρος ταχύτητας 600-950 rpm. Ο χρόνος ανάδευσης ήταν 1-1,5 h, η συγκέντρωση του θειικού οξέος ήταν 1M και η θερμοκρασία (T) ήταν ίση με  $25^\circ\text{C}$ .

## 10.3 Πειράματα διαλείποντος έργου – Ασυνεχούς λειτουργίας (Batch)

Στα πειράματα σε ασυνεχή λειτουργία, η ρητίνη έρχεται σε ισορροπία με το διάλυμα μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα (χρόνος επαφής). Έτσι προκύπτουν η μέγιστη απορρόφηση, η ταχύτητα ιοντοεναλλαγής και τέλος ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ .

Τα πειράματα σε ασυνεχή λειτουργία (batch), που έγιναν πραγματοποιήθηκαν για την μελέτη της στατικής χωρητικότητας της βιομηχανικής ρητίνης Purolite C-100H, της ταχύτητας ιοντοεναλλαγής και του συντελεστή κατανομής  $K_d$ , σε διάλυμα έκπλυση ερυθράς ιλύος 1M  $H_2SO_4$ .

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαλύματα τροφοδοσίας που προέκυψαν από έκπλυση ερυθράς ιλύος με λόγο S/L 2% και 10%. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την λήψη των δειγμάτων ήταν η παρακάτω: Σε κατάλληλο όγκο ρητίνης προστίθενται σε ποτήρι ζέσεως. Ακολουθεί η προσθήκη διαλύματος 1M  $H_2SO_4$  και ξεκινά η ανάδευση προκειμένου να έρθουν σε επαφή. Μελετήθηκαν διάφορες αναλογίες όγκων διαλύματος έκπλυσης-ρητίνης από 0,6 έως 4. Παραλαμβάνονται δείγματα 1 έως 5mL σε τακτά χρονικά διαστήματα. Ο συνολικός χρόνος ανάδευσης κυμαίνονταν από 30-150 λεπτά.

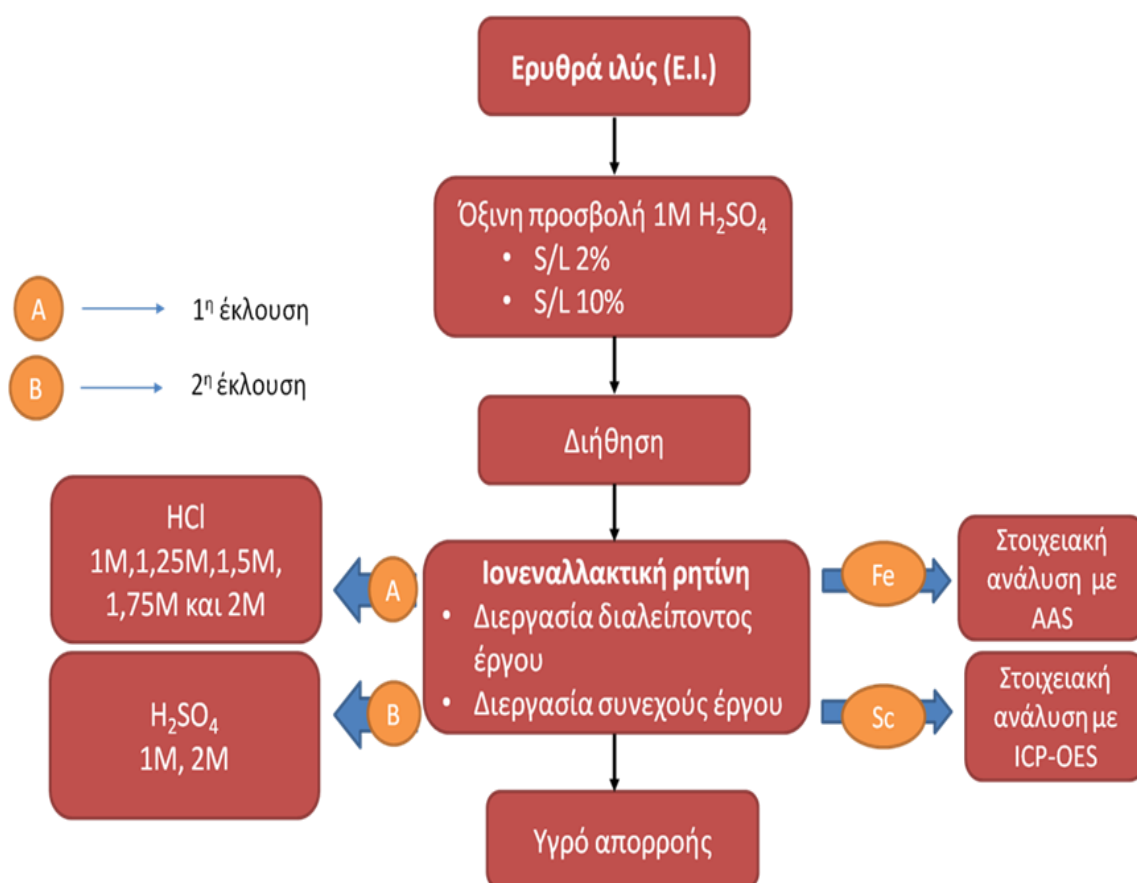


## 10.4 Πειράματα σε συνεχή λειτουργία στήλης

Ο στόχος των πειραμάτων σε συνεχή λειτουργία στήλης ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς της βιομηχανικής ρητίνης Purolite C-100H για το διαχωρισμό και την ποσοτική απομόνωση του σκανδίου από διάλυμα έκπλυσης ερυθράς ιλύος 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε αρχικά η χωρητικότητα της κατιοντικής ρητίνης και στη συνέχεια βελτιστοποιήθηκαν διάφορες παράμετροι όπως η μοριακότητα και ο απαιτούμενος όγκος των οξέων που χρησιμοποιούνται για την έκλυση τόσο των κυρών στοιχείων όσο και του σκανδίου. Η διαδικασία της απομόνωσης του σκανδίου πραγματοποιήθηκε βάσει της προηγούμενης εμπειρίας της ερευνητικής ομάδας με τη χρήση νιτρικού ως μέσου έκπλυσης, σε πολλαπλά διαδοχικά στάδια αποτελούμενα από τη φόρτωση της ρητίνης, την απομάκρυνση των κυρίων στοιχείων και ιδιαίτερα του σιδήρου με υδροχλωρικό οξύ (1<sup>η</sup> έκλυση) και την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου με θειικό οξύ (2<sup>η</sup> έκλυση).

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διάλυμα τροφοδοσίας, το οποίο προέκυψε από έκπλυση της ερυθράς ιλύος με λόγο S/L 10%. Αναλυτικότερα, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε συνεχή λειτουργία ήταν η εξής: Στήλη διαμέτρου 1cm και ύψους 25cm πληρώνεται με 25ml διογκωμένης κατιοντικής βιομηχανικής ρητίνης Purolite C-100H. Στη συνέχεια η στήλη φορτώνεται με το διάλυμα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος με θειικό οξύ 1M και S/L 10%. Η τροφοδοσία του διαλύματος πραγματοποιείται με τη βοήθεια περισταλτικής αντλίας με ταχύτητα 1mL/min σε κατάσταση ισορροπίας του συστήματος (ταχύτητα εισόδου = ταχύτητα εξόδου). Αφού ολοκληρωθεί το στάδιο της φόρτωσης της ρητίνης και συλλεχθεί το effluent (το οποίο φυλάσσεται προς ανάλυση), ακολουθεί η διαδικασία της ποσοτικής απομάκρυνσης του σιδήρου από την ρητίνη με υδροχλωρικό οξύ κατάλληλου όγκου και μοριακότητας. Το διάλυμα έκπλυσης συλλέγεται στην έξοδο

προκειμένου να αναλυθεί ως προς σκάνδιο και σίδηρο. Η διαδικασία ολοκληρώνεται με τη δεύτερη έκλουση της ρητίνης με θειικό οξύ για την εκλεκτική ποσοτική ανάκτηση του σκανδίου. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά όλη η διαδικασία των πειραμάτων σε συνεχή λειτουργία στήλης, που αναφέρθηκε παραπάνω.



**Διάγραμμα10.1:** Διάγραμμα ροής πειραμάτων στήλης, S=Solid-E.I., L=liquid 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 11.1 Σύσταση ερυθράς ιλύος

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

Η πολυετής, μελέτη της χημικής σύστασης της ελληνικής ερυθράς ιλύος έχει δείξει ότι το απόβλητο παρουσιάζει σχεδόν την ίδια σύσταση τα τελευταία 25 χρόνια. Επομένως το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί και ως χημικά σταθερό με την περιεκτικότητα του σκανδίου να παραμένει υψηλή με το μέσο όρο να αγγίζει τα  $112,9 \pm 13 \text{ g/t}$ .

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε δείγμα ερυθράς ιλύος με μέση περιεκτικότητα σε σκάνδιο  $98 \pm 3 \text{ mg/Kg}$  ερυθράς ιλύος, προερχόμενη από τη βιομηχανία «ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε.» πρώην «Αλουμίνιο της Ελλάδος». Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η σύσταση της ερυθράς ιλύος, σε σκάνδιο και κύρια στοιχεία. Η χημική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την τεχνική ICP-OES μετά από σύντηξη του προς εξέταση δείγματος. Όπως φαίνεται ο σίδηρος είναι το επικρατέστερο κύριο στοιχείο με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε ποσοστό 28,6%. Ακολουθούν και άλλα κύρια στοιχεία όπως Al, Ca, Si, Ti, Na κατά φθίνουσα σειρά, ενώ το σκάνδιο συνυπάρχει ως ιχνοστοιχείο.

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

Στοιχείο	Περιεκτικότητα (% κ.β.)
<b>Fe</b>	28,6%
<b>Al</b>	8,7%
<b>Si</b>	4%
<b>Ti</b>	3%
<b>Ca</b>	7,5%
<b>Na</b>	2,6%
<b>Sc</b>	98mg/kg

## 11.2 Πειράματα έκπλυσης ερυθράς ιλύος

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων του σκανδίου και του σιδήρου στα «κυοφορούντα» διαλύματα έκπλυσης, που χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία της κατιονικής ρητίνης στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται στον πίνακα 11.2. Αναλυτικότερα, δίνονται όλες οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις καθώς και η μέση τιμή τους, για τις δύο διαφορετικές % αναλογίες στερεού-υγρού (% S/L) που μελετήθηκαν.

**Πίνακας 11.2:** Συγκεντρώσεις σκανδίου και σιδήρου στα διαλύματα έκπλυσης για διαφορετικές αναλογίες % S/L και 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

% αναλογία στερεού-υγρού (%S/L)	Μοριακότητα H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Συγκέντρωση Sc (mg/L)	Συγκέντρωση Fe (mg/L)	Μέση τιμή Sc (mg/L)	Μέση τιμή Fe (mg/L)
2%	1M	1,20	285,9	1,15±0,07	296,1±14,3
2%	1M	1,10	306,2		
10%	1M	4,50	1363,3	4,05±0,40	1136,1±136,1
10%	1M	3,80	1134,0		
10%	1M	3,50	1086,8		
10%	1M	4,00	1000,0		
10%	1M	4,40	1096,5		

Όπως αναμένεται, όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία στερεού / υγρού, τόσο αυξάνεται η συγκέντρωση του σκανδίου και σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, στα πειράματα έκπλυσης με αναλογία S/L 10% η ποσότητα του σκανδίου είναι σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερη έναντι της αντίστοιχης με έκπλυση σε αναλογία S/L 2%.

### 11.3 Πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας

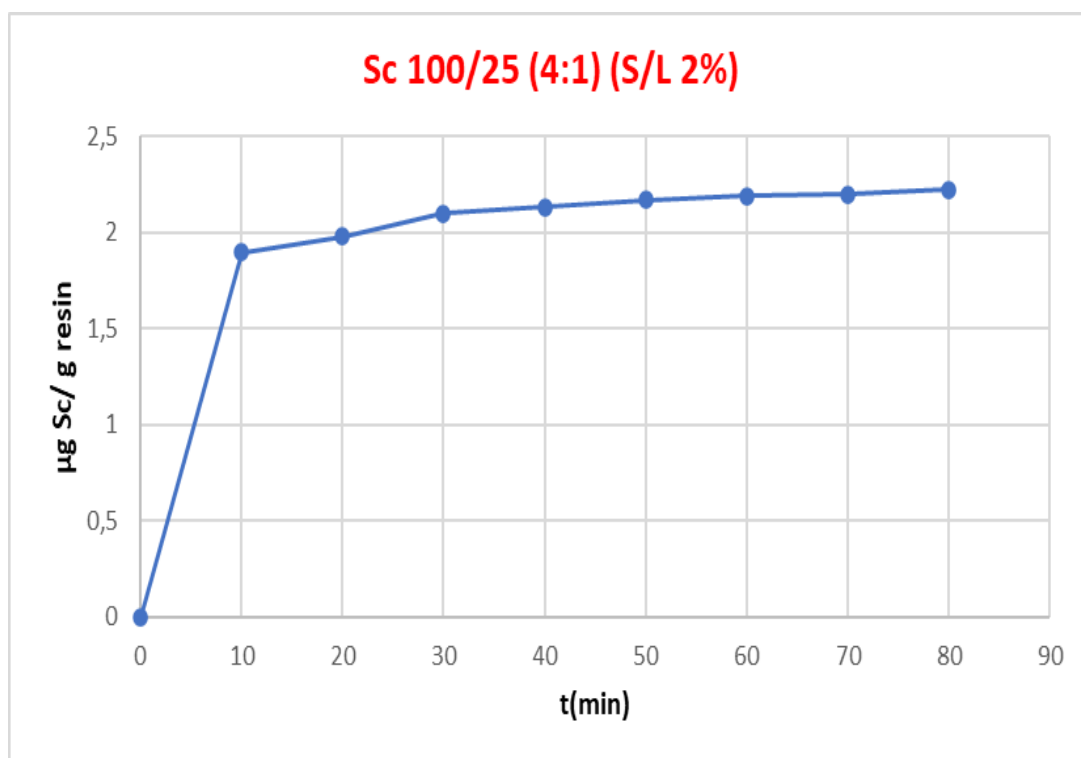
Στα πειράματα σε ασυνεχή λειτουργία, η ρητίνη έρχεται σε ισορροπία με το διάλυμα μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα (χρόνος επαφής). Έτσι προκύπτουν η μέγιστη απορρόφηση και ο συντελεστής κατανομής  $K_d$ .

Πραγματοποιήθηκαν τα ακόλουθα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας (batch) για διαφορετικές αναλογίες διαλύματος έκπλυσης ερυθράς ιλύος- ρητίνης S/L 2% και S/L 10% προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη αναλογία για την οποία επιτυγχάνεται η ποσοτική προσρόφηση του σκανδίου:

1. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 2%.
2. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 10%

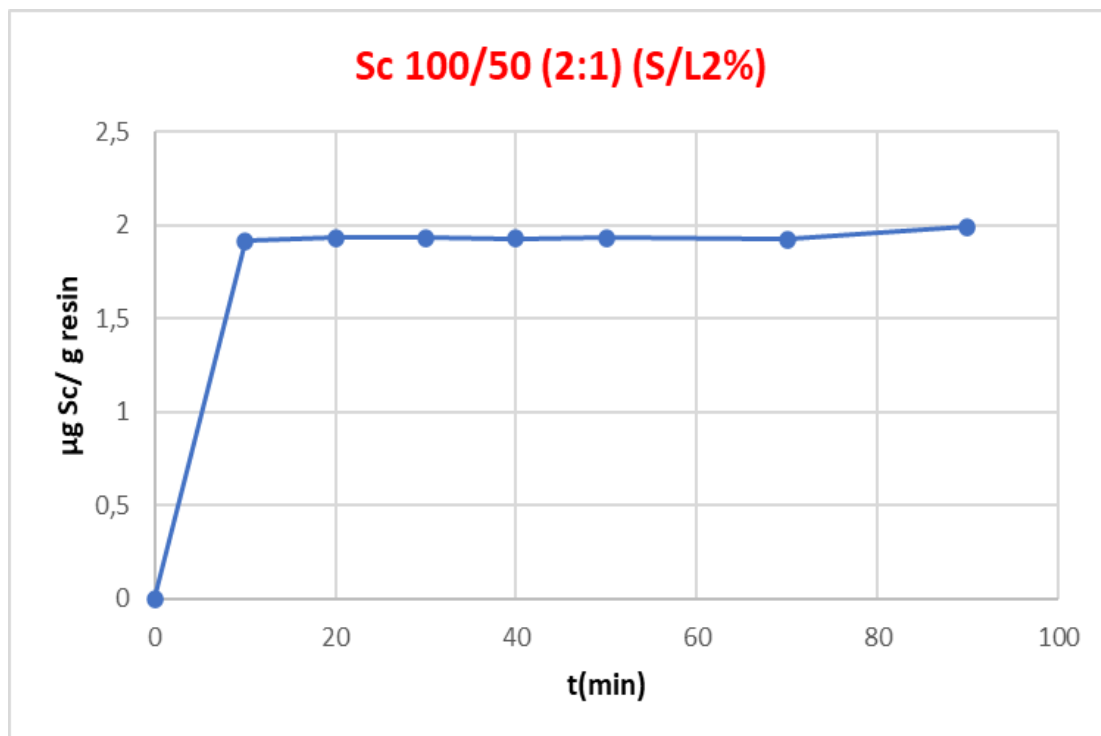
Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον 3 φορές για λόγους επαναληψιμότητας.

Στα διαγράμματα 11.1 και 11.2 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το σκάνδιο για 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 2% και για αναλογίες 4:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης με 25mL διογκωμένης ρητίνης, διάγραμμα 11.1) και 2:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης με 50 mL διογκωμένης ρητίνης, διάγραμμα 11.2).



**Διάγραμμα 11.1:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 4:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης Ε.Ι. 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 25mL διογκωμένης ρητίνης), δειγματοληψία ανά 10 λεπτά

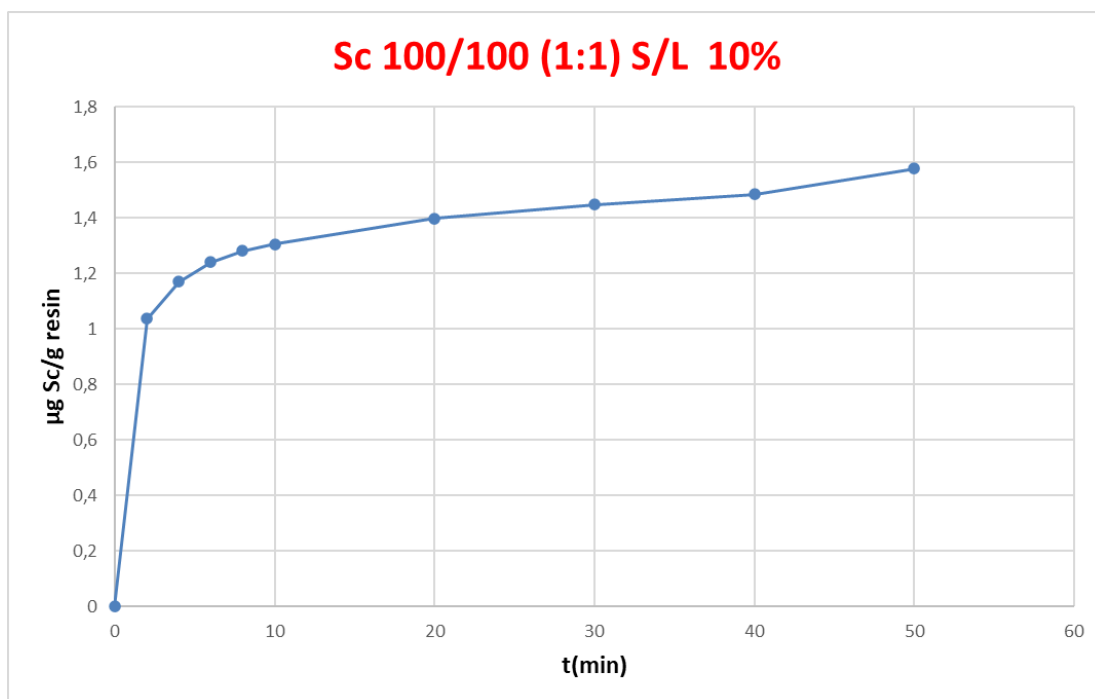
Στο διάγραμμα 11.1 παρατηρείται πως για την αναλογία 4:1 στα 80 λεπτά δεν έχει επέλθει ακόμα πλήρης ισορροπία για το σύστημα καθώς παρουσιάζεται μία μικρή αυξανόμενη τάση. Επομένως απαιτείται περισσότερος χρόνος επαφής για να υπολογιστεί η μέγιστη χωρητικότητα.



**Διάγραμμα 11.2:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 2:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 50mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

Συγκρίνοντας τα δύο διαγράμματα ως προς την αναλογία διαλύματος έκπλυσης-ρητίνης αυτό που παρατηρείται είναι πως στο διάγραμμα 11.1 υπάρχει η τάση για αύξηση της χωρητικότητας, επομένως δεν έχει επέλθει η ισορροπία. Αντίθετα στο διάγραμμα 11.2 φαίνεται πως βρίσκονται σε ισορροπία. Ωστόσο δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στη χωρητικότητα της ρητίνης. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 11.1 η ποσότητα της ρητίνης ήταν αρκετή ώστε να επέλθει η ισορροπία στο σύστημα, ωστόσο δεν είναι αρκετή ώστε να ροφηθεί όλη την ποσότητα του σκανδίου που υπάρχει στο διάλυμα. Στα διαγράμματα 11.3 - 11.5 δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων για S/L 10% και διάφορες αναλογίες διαλύματος έκπλυσης - ρητίνης. και S/L 10%. Οι αναλογίες που μελετήθηκαν σε αυτή την περίπτωση ήταν: 100mL δ. έκπλυσης /100mL ρητίνης (1:1), (Διάγρ. 11.5), 100mL δ. έκπλυσης /125mL ρητίνης (0,8:1) (Διάγρ. 11.4), 100mL δ. έκπλυσης /150mL ρητίνης (0,66:1) (Διάγρ. 11.5). Η δειγματοληψία ήταν 1ml/δείγμα. Ο χρόνος δειγματοληψίας ήταν 2 λεπτά/δείγμα για τα πρώτα 10 λεπτά του πειράματος και στη συνέχεια

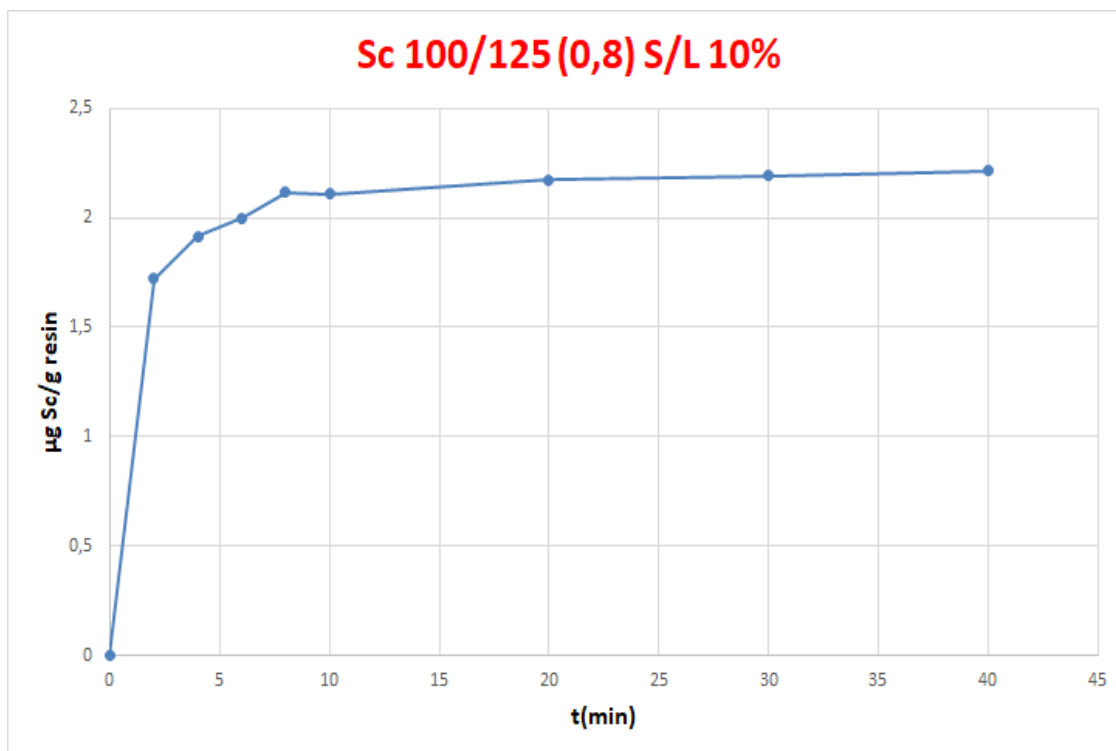
μετά το πέρας των 10 λεπτών ήταν 10 λεπτά/δείγμα.



**Διάγραμμα 11.3:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 1:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με  $1\text{MH}_2\text{SO}_4$  (S/L 10%) - 100mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10λεπτά.

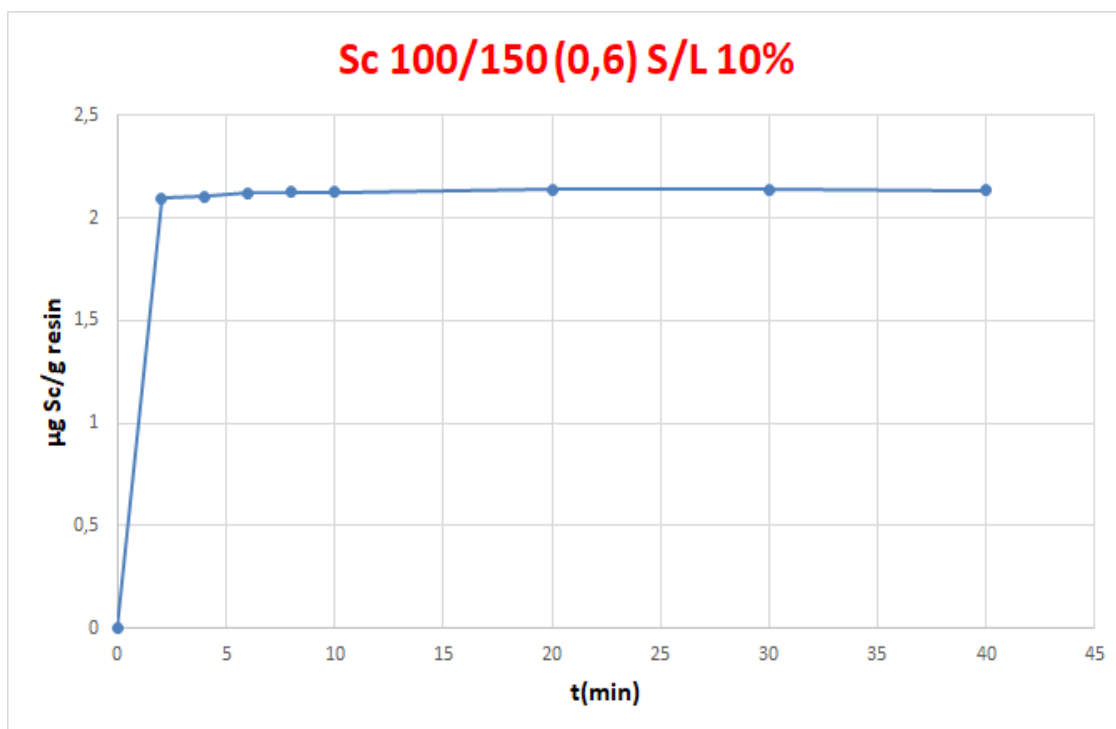
Από το διάγραμμα 11.3 προκύπτει πως δεν έχει επέλθει η ισορροπία στο σύστημα μετά το πέρας των 50 λεπτών και ίσως να χρειαζόταν περισσότερος χρόνος επαφής διαλύματος με τη ρητίνη.





**Διάγραμμα 11.4:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,8:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης Ε.Ι. με  $1\text{MH}_2\text{SO}_4$  (S/L 10%) - 125mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

Από το διάγραμμα 11.4 προκύπτει πως επιτυγχάνεται η ισορροπία του συστήματος μετά τα 20 λεπτά του χρόνου επαφής της ρητίνης με το διάλυμα έκπλυσης.



**Διάγραμμα 11.5:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,6:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 150mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

Στο διάγραμμα 11.5 προκύπτει πως στο σύστημα επέρχεται η ισορροπία από τα πρώτα 2 λεπτά της δειγματοληψίας και παρατηρείται υψηλή και σχεδόν σταθερή ρόφηση σκανδίου.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα 11.3, 11.4, 11.5 παρατηρείται πως όταν η ρητίνη είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα από το διάλυμα τότε ο χρόνος επαφής που χρειάζεται το σύστημα για να έρθει σε ισορροπία είναι μικρότερος από όταν η ρητίνη είναι στην ίδια ποσότητα με το διάλυμα.

Τέλος στον πίνακα 11.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά ρόφησης και οι τιμές του συντελεστή κατανομής  $K_d$  του σκανδίου για κάθε αναλογία στα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας. Ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  υπολογίσθηκε βάσει του παρακάτω τύπου: [98]

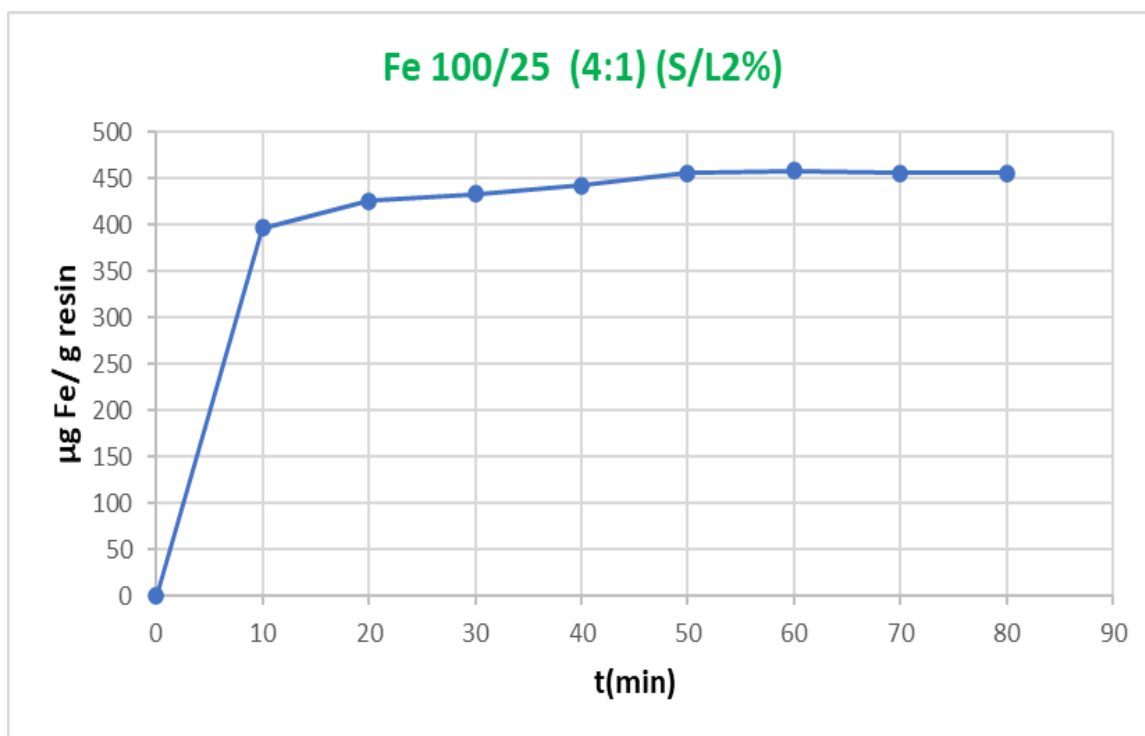
$$K_d = \frac{\frac{\text{ποσότητα απορροφηθέντος στοιχείου}}{\text{ποσότητα απορροφητικού μέσου}}}{\frac{\text{ποσότητα εναπομείναντος στοιχείου στο διάλυμα}}{\text{ποσότητα διαλύματος}}} \quad (11.1)$$

**Πίνακας 11.3:** Ποσοστά ρόφησης και τιμές συντελεστή κατανομής  $K_d$  το σκάνδιο.

Sc	Leaching % S/L	Αρχική ποσότητα Sc (mg/L)	Διάλυμα (ml)	Ρητίνη (ml)	Ρητίνη (g)	Ρόφηση Sc (μg/g ρητίνης)	Εναπομείνασα ποσότητα Sc στο διάλυμα (mg/L)	Ποσοστό ρόφησης (%)	$K_d$
	2%	1,1	100	25	27	2,1	0,7	36,3%	3
	2%	1,2	100	50	54	1,9	0,08	93,3%	23,7
	10%	3,54	100	100	108	1,7	0,131	96,2%	15,2
	10%		100	125	135	2,2	0,11	96,80%	20
	10%		100	150	162	2,1	0,082	97,6%	25,6

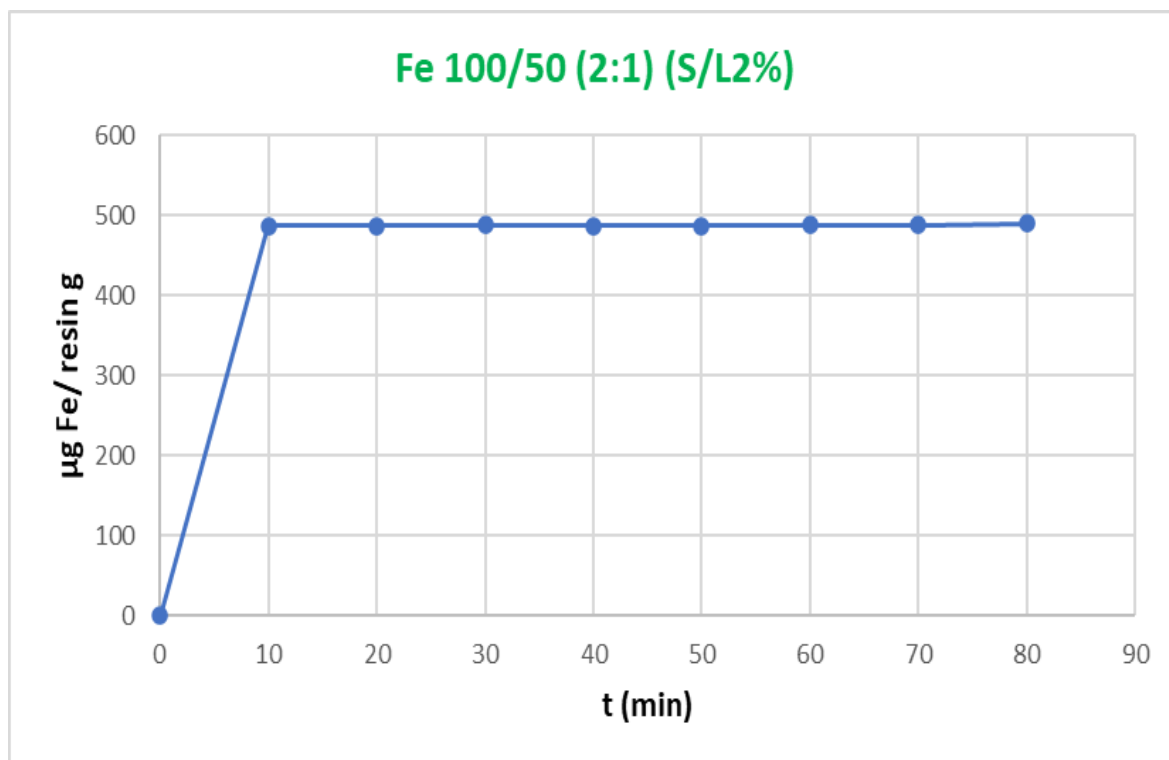
Όπως προκύπτει από τον πίνακα 11.13 ο καλύτερος συντελεστής κατανομής επιτυγχάνεται για την αναλογία 100mL διαλύματος / 50mL ρητίνη για S/L 2% και στην αναλογία 100mL διαλύματος / 150mL ρητίνη για S/L 10%.

Ακολουθούν τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων για το σίδηρο (Fe). Στα διαγράμματα που ακολουθούν η αναλογία ήταν 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  S/L 2%. Οι αναλογίες ήταν για το διάγραμμα 11.6, 100mL διαλύματος έκπλυσης-25mL διογκωμένης ρητίνης (4:1) και για το διάγραμμα 11.7, 100ml διαλύματος έκπλυσης με 50mL διογκωμένης ρητίνης.



**Διάγραμμα 11.6:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 4:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S/L 2%) - 25mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

Όπως προκύπτει από το διάγραμμα 11.6 το σύστημα επέρχεται στην ισορροπία μετά τα 50λεπτά από το χρόνο επαφής τους. Επομένως έχει ροφήσει η ρητίνη τη μέγιστη δυνατή ποσότητα σε σίδηρο.

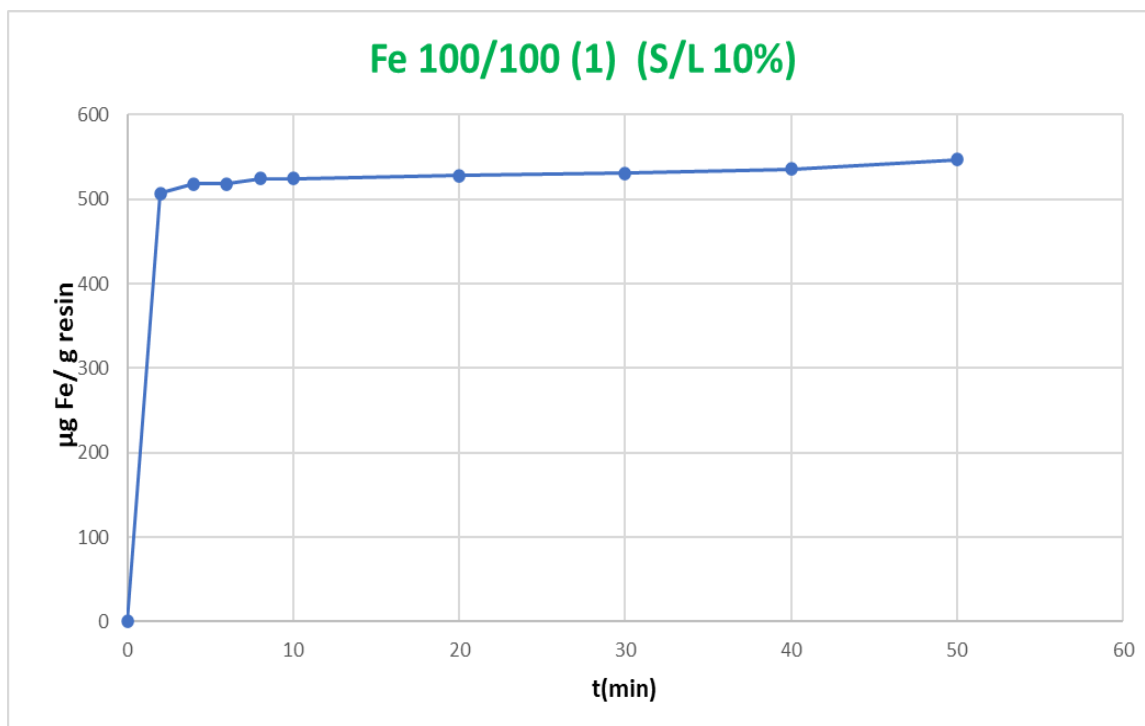


**Διάγραμμα 11.7:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 2:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης Ε.Ι. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 2%) - 50mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 10 λεπτά.

Από το διάγραμμα 11.7 προκύπτει πως το σύστημα μας έχει επέλθει σε κατάσταση ισορροπίας από τα πρώτα 10 λεπτά του χρόνου επαφής και επομένως έχει ροφηθεί όλη η δυνατή ποσότητα σε σίδηρο.

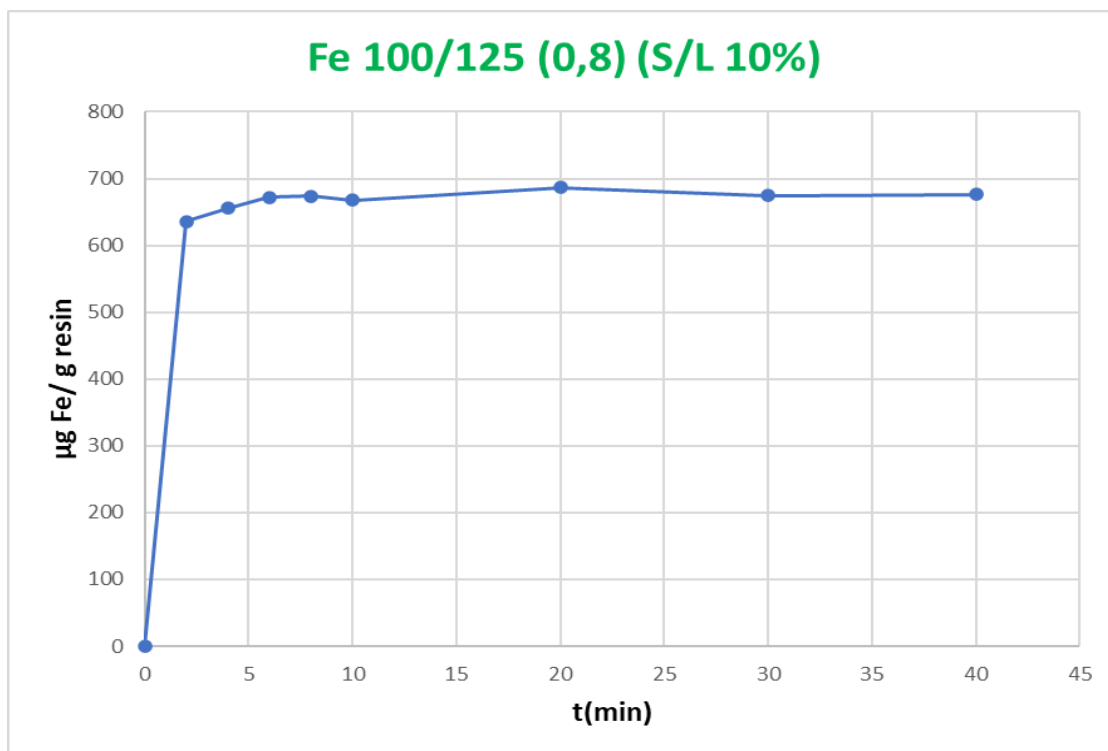
Συγκρίνοντας τις δύο διαφορετικές αναλογίες 4:1 και 2:1 παρατηρούμε πως με την αύξηση της μάζας της ρητίνης επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ρόφηση ποσοτικά και σε συντομότερο χρονικό διάστημα.

Ακολουθούν τα πειράματα στις διάφορες αναλογίες διαλύματος έκπλυσης-ρητίνης με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> S/L 10%. Η δειγματοληψία ήταν 1ml/δείγμα. Ο χρόνος δειγματοληψίας ήταν 2 λεπτά/δείγμα για τα πρώτα 10 λεπτά του πειράματος και στη συνέχεια μετά το πέρας των 10 λεπτών ήταν 10 λεπτά/δείγμα.



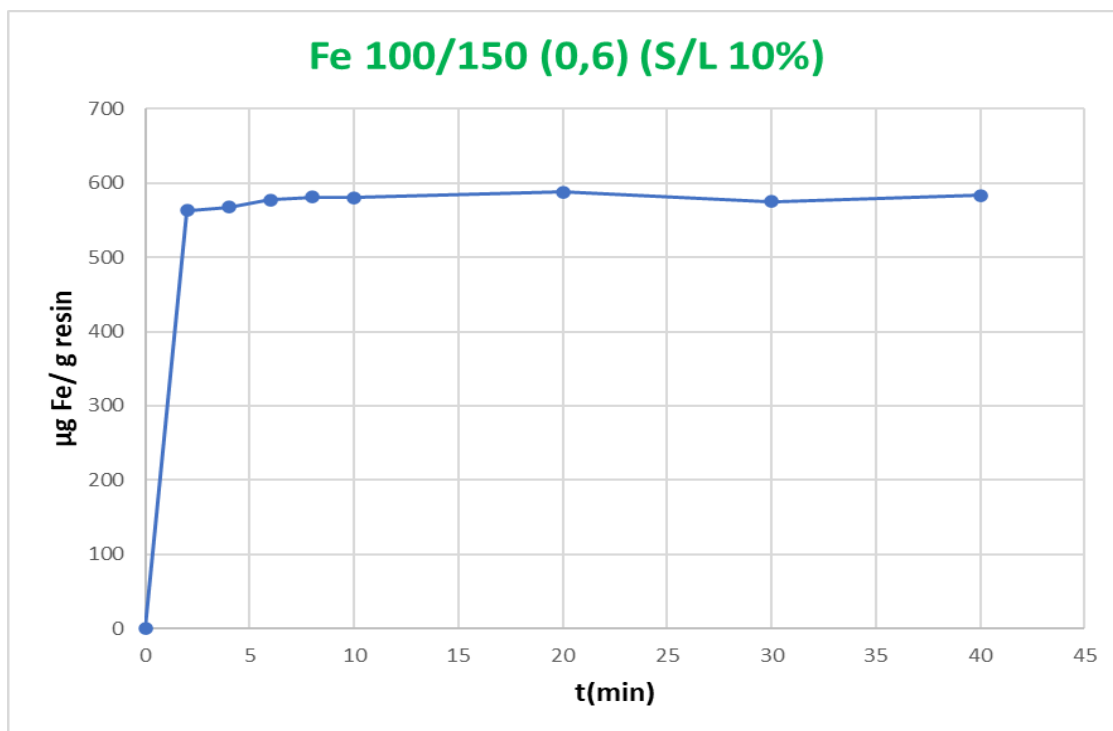
**Διάγραμμα 11.8:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 1:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης Ε.Ι. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 100mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

Εξετάζοντας το διάγραμμα 11.8 παρατηρείται πως το σύστημα δε δείχνει να βρίσκεται σε ισορροπία καθώς υπάρχει μια ανοδική τάση με το πέρασμα του χρόνου. Επομένως δεν έχει ροφηθεί όλη η ποσότητα σιδήρου.



**Διάγραμμα 11.9:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,8:1 (100mLl διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 125mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

Από το διάγραμμα 11.9 προκύπτει πως το σύστημα έρχεται σε κατάσταση ισορροπίας μετά τα 10 λεπτά του χρόνου επαφής τους. Επομένως η ρητίνη έχει ροφήσει όλη την δυνατή ποσότητα σε σίδηρο.



**Διάγραμμα 11.10:** Διάγραμμα ισορροπίας σκανδίου για αναλογία 0,6:1 (100mL διαλύματος έκπλυσης E.I. με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S/L 10%) - 150mL διογκωμένης ρητίνης. Χρόνος δειγματοληψίας ανά 2-10 λεπτά.

Από το διάγραμμα 11.10 προκύπτει πως το σύστημα έρχεται σε ισορροπία από τα πρώτα λεπτά του χρόνου επαφής που έχει το διάλυμα έκπλυσης και η ρητίνη. Επομένως έχει ροφήσει όλη τη δυνατή ποσότητα.

Τέλος στον πίνακα 11.3 παρουσιάζονται τα ποσοστά ρόφησης και οι τιμές του συντελεστή κατανομής  $K_d$  (τύπος 11.1), που έγιναν για τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας για το σίδηρο για κάθε αναλογία.



**Πίνακας 11.4:** Ποσοστά ρόφησης και τιμές συντελεστή κατανομής  $K_d$  το σίδηρο.

Fe	Leaching % S/L	Αρχική ποσότητα Fe (mg/L)	Διάλυμα (mL)	Ρητίνη (mL)	Ρητίνη (g)	Ρόφηση Fe(μg/ρη τίνης)	Εναπομείνασα ποσότητα Fe στο διάλυμα (mg/L)	Ποσοστό ρόφησης (%)	$K_d$
	2%	218	100	25	27	455	95	56,4%	4,7
	2%	306,2	100	50	54	490	41,6	86,6%	11,7
	10%	1050	100	100	108	547	164	84,3%	3,3
	10%		100	125	135	676	137,4	87%	4,9
	10%		100	150	162	583	105,6	90%	5,5

Όπως προκύπτει από το πίνακα 11.14, ο καλύτερος συντελεστής κατανομής εμφανίζεται στην αναλογία 100mL διαλύματος / 50mL ρητίνη για S/L 2% και στην αναλογία 100mL διαλύματος / 150mL ρητίνη για S/L10%.

Σε σύγκριση με τον πίνακα 11.13 παρατηρείται πως το σκάνδιο εμφανίζει μεγαλύτερη ρόφηση συγκριτικά με το σίδηρο στην ρητίνη Purolite C-100H στις συνθήκες των παραπάνω πειραμάτων (με έκπλυση 1M  $H_2SO_4$ ).

## 11.4 Πειράματα στήλης (συνεχούς λειτουργίας)

Αρχικά ελέγχθηκε η χωρητικότητα της βιομηχανικής κατιονικής ρητίνης Purolite C-100H (ροφητική ικανότητα στήλης), ο τρόπος με τον οποίο η ρητίνη κατακρατά τα μελετηθέντα στοιχεία (Sc, Fe) και η σειρά με την οποία τα στοιχεία εμφανίζονται στην έξοδο της στήλης συναρτήσει του χρόνου.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των κλασμάτων που ελήφθησαν, υπολογίστηκε η χωρητικότητα εμφάνισης, η ωφέλιμη χωρητικότητα και η ολική χωρητικότητα του σιδήρου και του σκανδίου. Για τον υπολογισμό όλων των παραπάνω χωρητικοτήτων διαιρείται η ροφημένη ποσότητα του κάθε στοιχείου με τον αντίστοιχο όγκο του διαλύματος. Τα δεδομένα προκύπτουν από την καμπύλη κορεσμού κάθε στοιχείου. Για τη χωρητικότητα εμφάνισης η κατακρατημένη ποσότητα είναι ο λόγος  $C/C_0$  ίσος με το 1%, για την ωφέλιμη χωρητικότητα ο λόγος ισούται με 50% και τέλος για την ολική χωρητικότητα ο λόγος ισούται με το 100%. [98]

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων η ρητίνη τροφοδοτήθηκε με τη βοήθεια αντλίας με διάλυμα προερχόμενο από έκπλυση της ερυθράς ιλύος με διάλυμα  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$  και  $S/L=10\%$  ενώ ακολούθησε η συλλογή 30 κλασμάτων όγκου 5mL το καθένα στην έξοδο της στήλης. Τα δείγματα αναλύθηκαν με ICP-OES για το σκάνδιο και AAS για το σίδηρο με τη μέθοδο της καμπύλης αναφοράς με εξωτερικά πρότυπα. Οι συνθήκες λειτουργίας της διεργασίας ιοντοεναλλαγής παρουσιάζονται ακολούθως στον πίνακα 11.5.

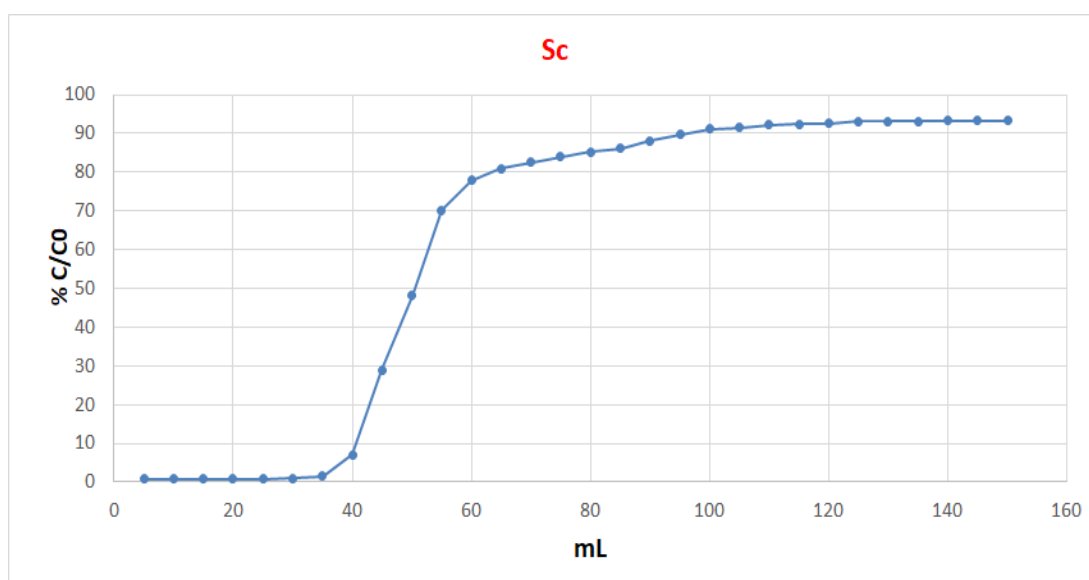
**Πίνακας 11.5:** Συνθήκες της διεργασίας ιοντοεναλλαγής. [97]

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΣΥΜΒΟΛΟ	ΤΙΜΗ
Ταχύτητα ροής (mL/min)	$u$	1
Όγκος ρητίνης Purolite C-100H (mL)	$V$	25
Χρόνος Παραμονής (min)	$\tau$	25

Ο χρόνος παραμονής στη στήλη 25 min, προέκυψε βάσει του τύπου: [97]

$$\tau = \frac{u}{V} \quad (11.2)$$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το σκάνδιο και το σίδηρο, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 11.11 και 11.12, όπου φαίνονται οι καμπύλες κορεσμού της ρητίνης και για τα δύο στοιχεία.

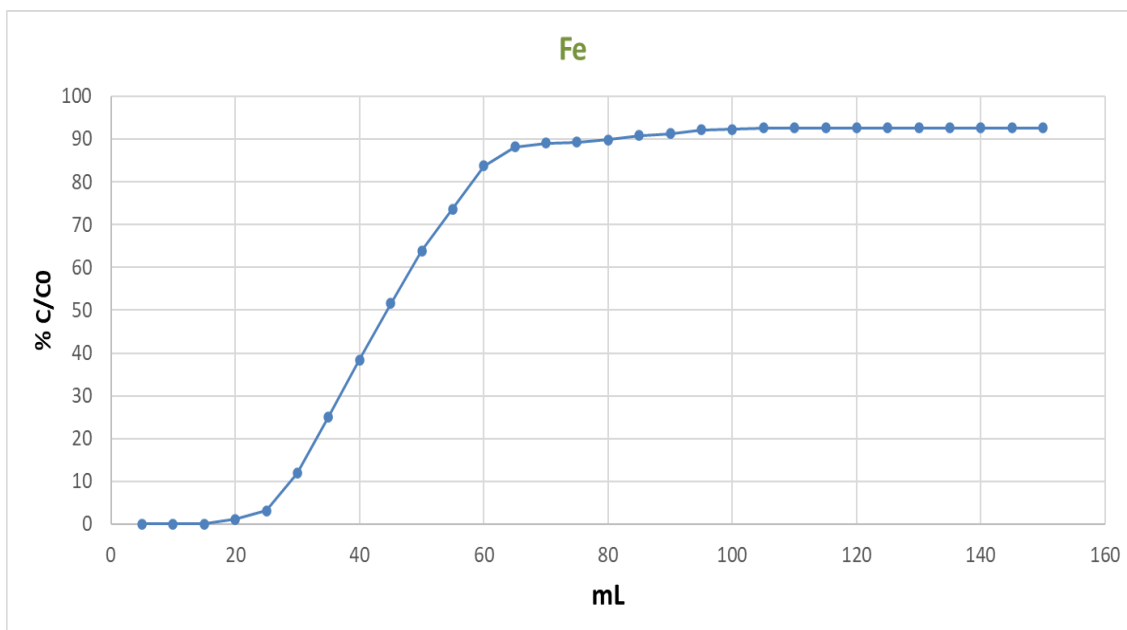


**Διάγραμμα 11.11:** Καμπύλη εμφάνισης (breakthrough curve) του σκανδίου κατά τη διέλευση του υγρού τροφοδοσίας στην ρητίνη Purolite C-100H σε όγκο 25 mL. Το υγρό τροφοδοσίας προέρχεται από έκπλυση ερυθράς ιλύος με 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και S/L 10%.

Στον πίνακα 11.6 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες χωρητικότητες για το σκάνδιο.

**Πίνακας 11.6:** Χωρητικότητες ρητίνης Purolite C-100H για Sc.

Χωρητικότητα εμφάνισης, 1% ( $\mu\text{g}$ στοιχείου/mL ρητίνης)	0,045
Ωφέλιμη χωρητικότητα, 50% ( $\mu\text{g}$ στοιχείου/mL ρητίνης)	4,24
Ολική χωρητικότητα, 100% ( $\mu\text{g}$ στοιχείου/mL ρητίνης)	20,5



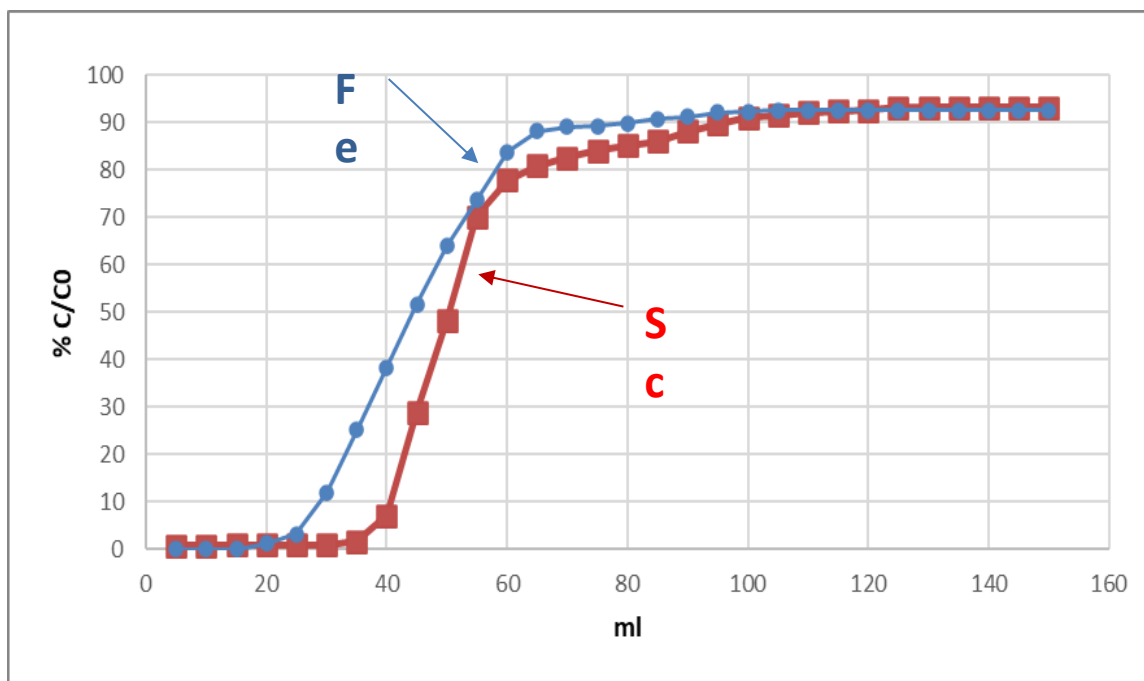
**Διάγραμμα 11.12:** Καμπύλη εμφάνισης (breakthrough curve) του σιδήρου κατά τη διέλευση του υγρού τροφοδοσίας στην ρητίνη Purolite C-100H σε όγκο 25 mL. Το υγρό τροφοδοσίας προέρχεται από έκπλυση ερυθράς ιλύος με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και S/L 10%.

Στον πίνακα 11.7 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες χωρητικότητες για το σίδηρο.

**Πίνακας 11.7:** Χωρητικότητες ρητίνης Purolite C-100H για Fe.

Χωρητικότητα εμφάνισης, 1% (mg στοιχείου/mL ρητίνης)	0,01
Ωφέλιμη χωρητικότητα, 50% (mg στοιχείου/mL ρητίνης)	1,05
Ολική χωρητικότητα, 100% (mg στοιχείου/mL ρητίνης)	4,41

Εξετάζοντας τα διαγράμματα 11.2.1 και 11.2.2 προκύπτει ότι ο σίδηρος εξέρχεται από τη ρητίνη αρκετά νωρίτερα σε σύγκριση με το σκάνδιο. Πιο συγκεκριμένα ο σίδηρος εμφανίζεται από το 5<sup>ο</sup> κιόλας κλάσμα, ενώ το σκάνδιο κατακρατείται στη στήλη έως και το 7<sup>ο</sup> κλάσμα. Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι για το σίδηρο η ισορροπία επέρχεται από το 14<sup>ο</sup> κλάσμα και έπειτα, ενώ για το σκάνδιο η ισορροπία λαμβάνει χώρα μετά το 20<sup>ο</sup> κλάσμα. Ακολούθως δίνεται το κοινό διάγραμμα και για τα δύο στοιχεία για λόγους σύγκρισης.



**Διάγραμμα 11.13:** Σύγκριση καμπυλών εμφάνισης (breakthrough curves) σιδήρου και σκανδίου (με μπλε χρώμα ο σίδηρος και με κόκκινο το σκάνδιο).

## 11.5 Επίδραση της αναλογίας όγκου διαλύματος έκπλυσης E.I. / όγκο διογκωμένης ρητίνης.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της αναλογίας του όγκου διαλύματος έκπλυσης / όγκο διογκωμένης ρητίνης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με διαφορετικούς όγκους φόρτωσης της ρητίνης. Οι αναλογίες που αρχικά μελετήθηκαν ήταν:

- 100mL διαλύματος έκπλυσης ερυθράς ιλύος 1M  $H_2SO_4$  / 25mL διογκωμένης ρητίνης (αναλογία 4:1) και
- 50mL διαλύματος έκπλυσης ερυθράς ιλύος 1M  $H_2SO_4$  / 25mL διογκωμένης ρητίνης (αναλογία 2:1).

Η επιλογή βασίστηκε στην προηγούμενη εμπειρία της ερευνητικής ομάδας με τη χρήση του νιτρικού οξέος (0,5M) ως μέσου έκπλυσης της ερυθράς ιλύος. Στον πίνακα 11.8 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα.

**Πίνακας 11.8:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης για την ικανότητα ρόφησης της ρητίνης στο στάδιο της φόρτωσης, σε διαφορετικούς όγκους τροφοδοσίας και σταθερό όγκο ρητίνης.

Στοιχείο	Σκάνδιο (Sc)	Σίδηρος (Fe)
<b>Αναλογία 2:1</b>		
Αρχική ποσότητα	161μg	36000μg
Τελική ποσότητα στο διάλυμα απορροής (effluent) μετά τη διέλευση από τη ρητίνη	17,8μg	970μg
Ποσοστό ρόφησης	88,9%	97,3%
<b>Αναλογία 4:1</b>		
Αρχική ποσότητα	322μg	72000μg
Τελική ποσότητα στο διάλυμα απορροής (effluent) μετά τη διέλευση από τη ρητίνη	202μg	49480μg
Ποσοστό ρόφησης	37,2%	31,0%

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα του πίνακα 11.8 φαίνεται ότι στα πειράματα στήλης η ρητίνη δεν έχει την ίδια συμπεριφορά με τα πειράματα σε ασυνεχή λειτουργία. Επίσης συμπεραίνεται ότι ο όγκος του διαλύματος τροφοδοσίας είναι μια σημαντική παράμετρος αφού επηρεάζει σημαντικά τη ρόφηση. Έτσι, όσο αυξάνεται η ποσότητα του ροφητικού μέσου (μείωση της αναλογίας διαλύματος έκπλυσης E.I. με την ρητίνη) τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσοστό ρόφησης και για τα δύο στοιχεία (Sc και Fe). Έτσι εξαιτίας της χαμηλής ρόφησης 37,2% και 31,0% για το σκάνδιο και το σίδηρο αντίστοιχα, η αναλογία

4:1 δεν κρίθηκε κατάλληλη και τα πειράματα συνεχίστηκαν με μικρότερες αναλογίες ήτοι 2:1 (50mL διάλυμα-25mL ρητίνης) και 1:1 (25mL διάλυμα-25mL ρητίνης).Επομένως κρίθηκε απαραίτητο να εξεταστούν και μικρότερες αναλογίες υγρού τροφοδοσίας - ρητίνης.

Στους παρακάτω πίνακες 11.9 και 11.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις δύο διαφορετικές αναλογίες διαλύματος τροφοδοσίας – ρητίνης στις ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα.

**Πίνακας 11.9:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης (συνεχούς λειτουργίας)  
σε όγκο 1:1 (25mL διάλυμα-25mL ρητίνης).

Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	Ποσοστό ρόφησης
Fe	23750μg	15,75μg	99,9%
Sc	92,1μg	0,325μg	99,6%



**Πίνακας 11.10:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης (συνεχούς λειτουργίας) σε όγκο 2:1 (50mL διάλυμα-25mL ρητίνης).

Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (50mL)	Ποσοστό ρόφησης
<b>Fe</b>	47500μg	445μg	99,9%
<b>Sc</b>	184,2μg	13,65μg	92,5%

Όπως προκύπτει από τους πίνακες 11.9 και 11.10 η καταλληλότερη αναλογία είναι 25 mL διαλύματος τροφοδοσίας με 25 mL διογκωμένης ρητίνης (1:1), διότι επιτυγχάνεται υψηλότερη ρόφηση του σκανδίου στη ρητίνη 99,6% έναντι 92,5%.

## 11.6 Απομάκρυνση σιδήρου με υδροχλωρικό οξύ. (1<sup>η</sup> έκλουση)

Το HCl επιλέχθηκε ως καταλληλότερο διάλυμα έκλουσης του σιδήρου εξαιτίας της δημιουργίας ενός πολύ ισχυρού συμπλόκου, του χλωριούχου σιδήρου  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Στο πλαίσιο της παρούσας έρευνας μελετήθηκαν διάφορες μοριακότητες HCl στοχεύοντας στην πλήρη απομάκρυνση του σιδήρου σε συνδυασμό με τις ελάχιστες απώλειες σε σκάνδιο, το οποίο πρέπει να παραμείνει ποσοτικά στη ρητίνη ώστε να ανακτηθεί εκλεκτικά σε επόμενο στάδιο με κατάλληλο διαλύτη και σε υψηλή καθαρότητα. Σε κάθε πείραμα ο όγκος του διαλύματος τροφοδοσίας της ρητίνης ήταν 25mL.

**Πίνακας 11.11:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1M HCl.

1M HCl							
Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό απομάκρυνσης	Ποσοστό που έμεινε στη ρητίνη
Fe	25000μg	3,0μg (0,012%)	15,5μg (0,062%)	24,0μg (0,096%)	203,7μg (0,81%)	1,0%	99,0%
Sc	102,5μg	0,075μg (0,073%)	0,075μg (0,073%)	0,025μg (0,024%)	0,050μg (0,048%)	0,3%	99,7%

\*Τα ποσοστά στις παρενθέσεις έχουν προσδιοριστεί επί της υπολειπόμενης ποσότητας του στοιχείου στη ρητίνη σε κάθε έκλουση.

Όπως προκύπτει η μοριακότητα 1M HCl δεν έχει καμία επίδραση όσον αφορά την απομάκρυνση του σιδήρου, καθώς επιτυγχάνεται πολύ μικρή απομάκρυνση 1% μετά τη διέλευση 75mL HCl (3:1 αναλογία δ.HCl – όγκος δ/τος τροφοδοσίας).

**Πίνακας 11.12:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,25M HCl.

1,25M HCl							
Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό απομάκρυνσης	Ποσοστό που έμεινε στη ρητίνη
Fe	25000μg	12,8μg (0,051%)	89,1μg (0,35%)	5583,7μg (22,3%)	11615μg (59,9%)	69,3%	30,7%
Sc	102,5μg	0,050μg (0,048%)	0,300μg (0,29%)	0,275μg (0,26%)	0,275μg (0,27%)	1,0%	99,0%

\*Τα ποσοστά στις παρενθέσεις έχουν προσδιοριστεί επί της υπολειπόμενης ποσότητας του στοιχείου στη ρητίνη σε κάθε έκλουση.

Στον πίνακα 11.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίδραση της μοριακότητας του 1,25M HCl. Όπως προκύπτει ο σίδηρος απομακρύνεται σε μεγάλο ποσοστό ~70%. Ωστόσο ένα σημαντικό ποσοστό ~30% παραμένει στη στήλη δυσχεραίνοντας την περαιτέρω εκλεκτική απομόνωση του σκανδίου.

**Πίνακας 11.13:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,5M HCl.

1,5M HCl							
Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό απομάκρυνσης	Ποσοστό που έμεινε στη ρητίνη
Fe	25000μg	7,08μg (0,028%)	682,5μg (2,7%)	17580μg (73%)	6730,4μg (100%)	<b>100%</b>	-
Sc	102,5μg	0,025μg (0,024%)	0,275μg (0,26%)	0,375μg (0,36,6%)	0,750μg (0,73%)	1,4%	98,6%

\*Τα ποσοστά στις παρενθέσεις έχουν προσδιοριστεί επί της υπολειπόμενης ποσότητας του στοιχείου στη ρητίνη σε κάθε έκλουση.

Στον πίνακα 11.13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίδραση της μοριακότητας του 1,5M HCl. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα επιτυγχάνεται η πλήρης ποσοτική απομάκρυνση του σιδήρου και επιπλέον το σκάνδιο έχει κατακρατηθεί σχεδόν όλο στην ρητίνη.

**Πίνακας 11.14:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 1,75M HCl.

1,75M HCl							
Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό απομάκρυνσης	Ποσοστό που έμεινε στη ρητίνη
<b>Fe</b>	25000μg	12,8μg (0,051%)	177,5μg (0,71%)	19000μg (76%)	2600μg (43,6%)	86,6%	13,4%
<b>Sc</b>	102,5μg	0,082μg (0,08%)	0,26μg (0,26%)	0,98μg (0,96%)	1,84μg (1,8%)	3,0%	97,0%

\*Τα ποσοστά στις παρενθέσεις έχουν προσδιοριστεί επί της υπολειπόμενης ποσότητας του στοιχείου στη ρητίνη σε κάθε έκλουση.

Στον πίνακα 11.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίδραση της μοριακότητας του 1,75M HCl. όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα επιτυγχάνεται η κατακράτηση του σκανδίου σε ένα μεγάλο ποσοστό, όμως το ποσοστό του σιδήρου που παραμένει είναι αρκετό ώστε να μην επιτρέπει την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου.

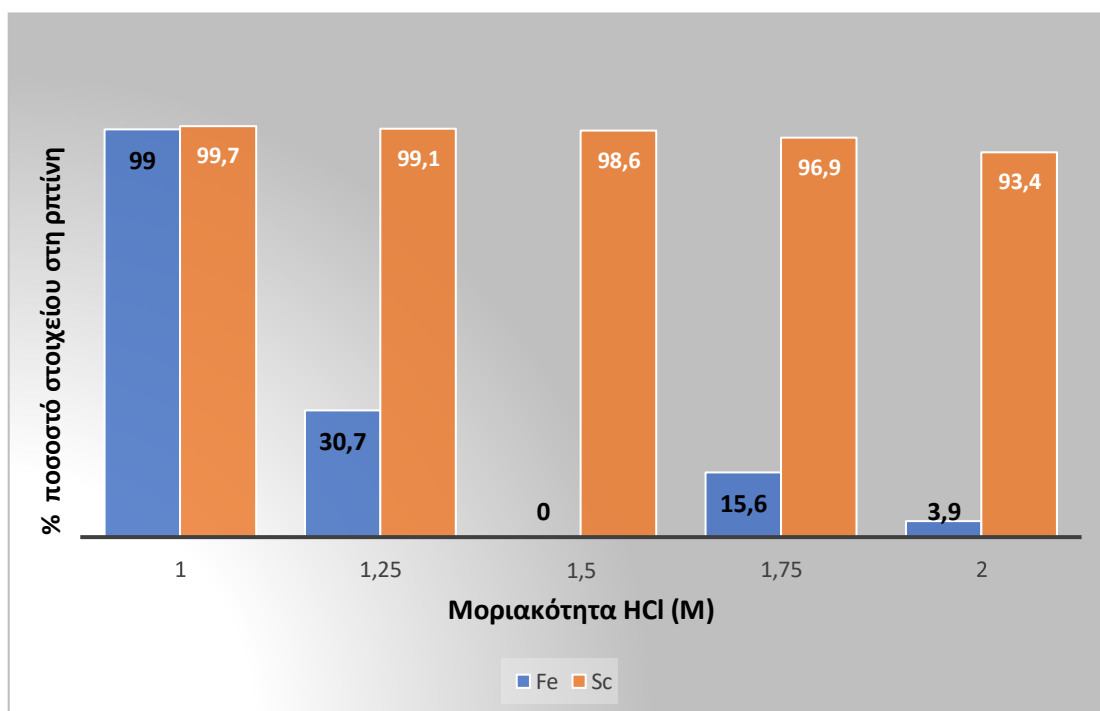
**Πίνακας 11.15:** Πίνακας αποτελεσμάτων μοριακότητας 2M HCl.

2M HCl							
Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό απομάκρυνσης	Ποσοστό που έμεινε στη ρητίνη
Fe	25000μg	7,5μg (0,03%)	5298,4μg (21,2%)	16976μg (86,2%)	1726,2μg (63,4%)	96,1%	3,90%
Sc	102,5μg	0,020μg (0,02%)	1,02μg (1%)	2,43μg (2,4%)	3,26μg (3,3%)	6,6%	93,4%

\*Τα ποσοστά στις παρενθέσεις έχουν προσδιοριστεί επί της υπολειπόμενης ποσότητας του στοιχείου στη ρητίνη σε κάθε έκλουση.

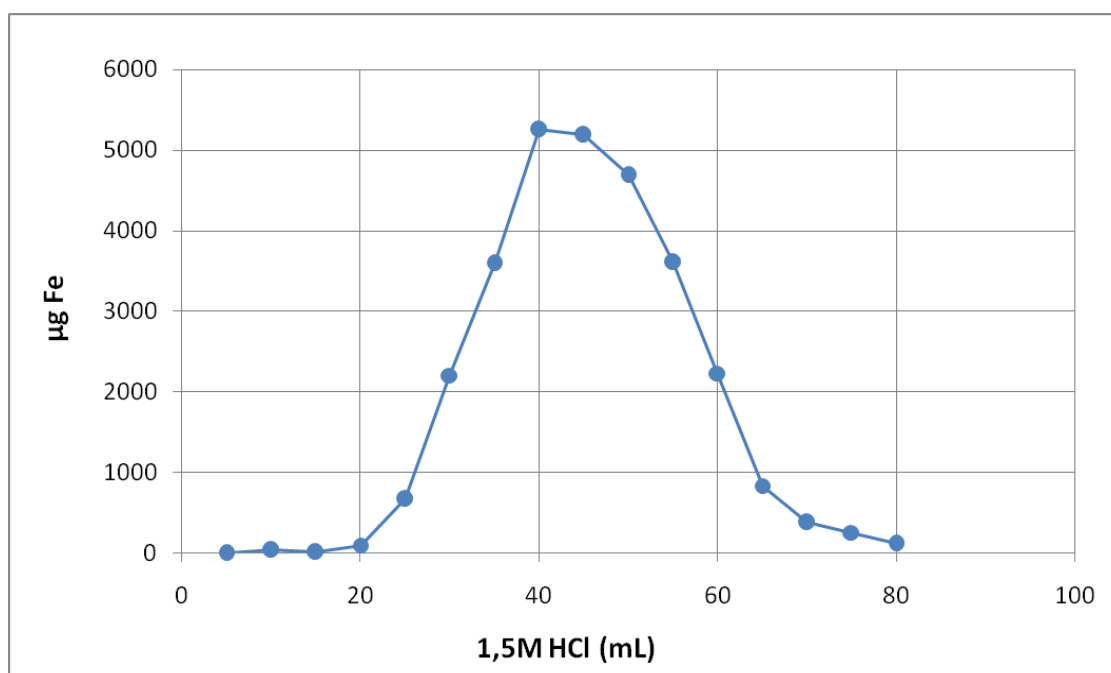
Στον πίνακα 11.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίδραση της μοριακότητας του 2M HCl. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα επιτυγχάνεται η απομάκρυνση του σιδήρου σε μεγάλο ποσοστό (96%) αλλά συμπαρασύρεται και σκάνδιο σε μεγαλύτερο ποσοστό (~7%) σε σύγκριση με τις προηγούμενες μοριακότητες υδροχλωρικού.

Επομένως βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων, ως καταλληλότερες μοριακότητες ως προς την εκλεκτικότητα του HCl στην ποσοτική απομάκρυνση του σιδήρου με τη μικρότερη απώλεια σε σκάνδιο επιλέχθηκαν το **1,5M** και το **1,75M**. Στο διάγραμμα 11.14 παρουσιάζονται τα ποσοστά, που έχουν κατακρατηθεί στην στήλη μετά το πέρας και των τριών όγκων HCl (75mL) για τα δύο μελετηθέντα στοιχεία.

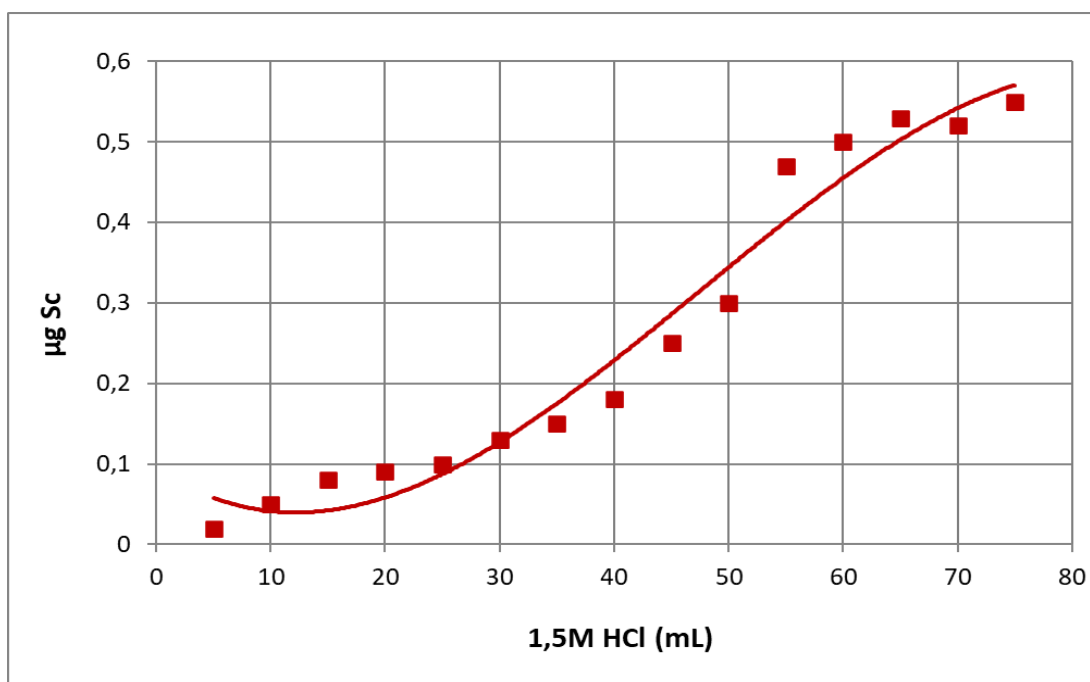


**Διάγραμμα 11.14:** Ποσοστιαίο διάγραμμα για τις διάφορες μοριακότητες HCl που μελετήθηκαν. Παρουσιάζονται τα ποσοστά των στοιχείων (Fe με μπλε και Sc με πορτοκαλί), τα οποία έχουν κατακρατηθεί από τη ρητίνη μετά το πέρας και του τρίτου όγκου δ. HCl.

Στα διαγράμματα 11.15α και 11.15β, δίνονται οι καμπύλες έκλουσης στο 1,5M HCl για το σίδηρο και το σκάνδιο αντίστοιχα.



**Διάγραμμα 11.15α:** Καμπύλη έκλουσης Fe με δ. HCl 1,5M (αρχική ποσότητα Fe 29187μg).



**Διάγραμμα 11.15β:** Καμπύλη έκλουσης Sc με δ. HCl 1,5M (αρχική ποσότητα Sc 100,88μg).

Όπως παρατηρείται το δ. HCl 1,5M απομακρύνει ποσοτικά το σίδηρο από τη στήλη εμφανίζοντας μέγιστο στο 8ο κλάσμα περίπου μετά τη διέλευση 40mL. Αντίθετα το σκάνδιο παραμένει ποσοτικά στη στήλη, παρουσιάζοντας πολύ μικρές απώλειες στο δ. HCl, με αυξητική τάση καθώς ο όγκος του διερχόμενου διαλύματος αυξάνεται.

## 11.7 Επίδραση της πλύσης ρητίνης με απιονισμένο νερό.

Προκειμένου να βελτιωθεί η ανάκτηση του Sc στο τελευταίο στάδιο με το 1M  $H_2SO_4$  (το οποίο είχε επιλεγεί ως καταλληλότερο για την ανάκτηση σκανδίου σε προηγούμενες έρευνες), μελετήθηκε η επίδραση ενδιάμεσης πλύσης της ρητίνης με απιονισμένο νερό δηλαδή μεταξύ του σταδίου του υδροχλωρικού για την απομάκρυνση του σιδήρου και της έκλουσης με θειικό για την ανάκτηση του σκανδίου.[81] Ο όγκος του νερού που πέρασε από τη ρητίνη ήταν ίσος με έναν όγκο στήλης ρητίνης δηλαδή 25mL.

Τα πειραματικά αποτελέσματα δίνονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίν. 11.16).

**Πίνακας 11.16:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης με ενδιάμεσο στάδιο πλύσης με νερό για αναλογία φόρτωσης ρητίνης 1:1 (25mL διάλυμα τροφοδοσίας-25mL ρητίνης).

Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	% ρόφηση	1,5M HCl 75mL	% απομά-κρυνση στο HCl	H <sub>2</sub> O 25mL	% απομά-κρυνση στο H <sub>2</sub> O	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60mL	% ανάκτηση στο H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Fe</b>	23750μg	7,2μg	99,9%	23350μg	98,3%	299μg	1,2%	100μg	0,4%
<b>Sc</b>	95,75μg	0,775μg	99,1%	0,875μg	1%	0,225	0,2%	64,9μg	<b>67,7%</b>

**Πίνακας 11.17:** Αποτελέσματα πειραμάτων στήλης χωρίς το στάδιο της πλύσης με νερό για αναλογία φόρτωσης ρητίνης 1:1 (25mL διάλυμα τροφοδοσίας-25mL ρητίνης).

Στοιχείο	Αρχική ποσότητα	Effluent (25mL)	% ρόφηση	1,5M HCl 75mL	% απομά-κρυνση στο HCl	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60mL	% ανάκτηση στο H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Fe</b>	23750μg	4,5μg	99,9%	23550μg	99,1%	104μg	0,4%
<b>Sc</b>	95,75μg	0,475μg	99,5%	1μg	1%	62,4μg	<b>65%</b>



Όπως παρατηρείται από τους παραπάνω πίνακες 11.16 και 11.17 η πλύση της ρητίνης δεν οδήγησε σε βελτίωση της ανάκτησης του σκανδίου μετά την έκλουση 1M θειικού οξέος. Παρατηρήθηκε μία πολύ μικρή αύξηση από 65% σε 67,7%, που μπορεί να εννοηθεί και στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Προκειμένου επομένως να επιτευχθεί μεγαλύτερη ανάκτηση σκανδίου στο τελικό στάδιο η περαιτέρω έρευνα στράφηκε στη μελέτη αφενός της επίδρασης της αύξησης της συγκέντρωσης του θειικού οξέος σε 2M και αφετέρου της διατήρησης της συγκέντρωσης στο 1M και της αύξησης του όγκου διαλύματος έκλουσης.

## 11.8 Εκλεκτική ανάκτηση σκανδίου με θειικό οξύ. (2<sup>η</sup> έκλουση)

Αναφορικά με το  $H_2SO_4$  φαίνεται πως η εκλεκτικότητα ως προς την ανάκτηση του σκανδίου εξαρτάται από την συγκέντρωση και τον όγκο του  $H_2SO_4$  που διέρχεται από τη στήλη.

Στους πίνακες 11.18 και 11.19 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για δύο μοριακότητες θειικού οξέος 1M και 2M. Όπως παρατηρείται στην περίπτωση του 1M  $H_2SO_4$  η υψηλή ανάκτηση του σκανδίου (~75%) επιτυγχάνεται με μεγαλύτερους όγκους διαλύματος δηλαδή για αναλογία διαλύματος  $H_2SO_4$  / όγκο δ/τος τροφοδοσίας 3:1 με τη συγκέντρωση του σκανδίου να κυμαίνεται στα 1,08mg/L.

Αύξηση της συγκέντρωσης του θειικού οδηγεί σε ακόμα υψηλότερη ανάκτηση του σκανδίου (91%) με μικρότερους όγκους διαλύματος (αναλογία 2:1) επιτυγχάνοντας παράλληλα μείωση των υγρών αποβλήτων και πυκνότερα σε σκάνδιο διαλύματα (υψηλότερη συγκέντρωση σκανδίου στο έκλουσμα ~1,7mg/L).

**Πίνακας 11.18 :** Επίδραση της μοριακότητας του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M και 2M) στην ανάκτηση του σκανδίου με προηγούμενη απομάκρυνση του σιδήρου με 1,5M HCl.

1,5M HCl / 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
	Ποσότητα (μg)				Ποσοστό απομάκρυ- νσης	Ποσότητα (μg)			Ποσοστό ανάκτησης
Στοιχείο	Effluent	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)		1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	
Sc	1,0	1,2	1,2	1,5	4,3%	16,0	26,9	26,1	77,4%
Fe	5,7	1220	18468	8469	99%	66,3	87,0	75,0	0,8%
1,5M HCl /2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
	Ποσότητα (μg)				Ποσοστό απομάκρυ- νσης	Ποσότητα (μg)			Ποσοστό ανάκτησης
Στοιχείο	Effluent	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)		1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	—	
Sc	0,8	1,0	1,1	1,6	4,1%	50,0	31,2		
Fe	5,4	1001	20685	6250	98%	415	87,5		

\*Αρχικές ποσότητες: Sc=89,1μg, Fe=28450μg

**Πίνακας 11.19:** Επίδραση της μοριακότητας του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M και 2M) στην ανάκτηση του σκανδίου με προηγούμενη απομάκρυνση του σιδήρου με 1,75M HCl.

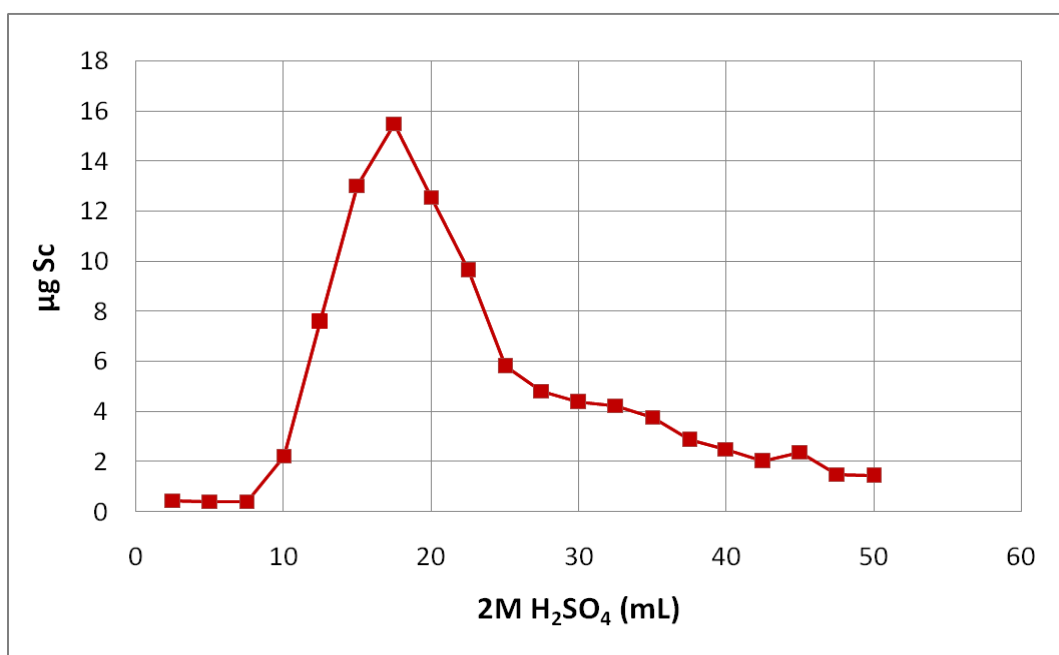
1,75MHCl/1MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
	Ποσότητα (μg)				Ποσοστό απομάκρυ- -σης	Ποσότητα (μg)			
Στοιχείο	Effluent	1 <sup>ος</sup> Όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)		1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	Ποσοστό ανάκτησης
Sc	1,0	0,9	1,4	1,9	4,7%	16,8	25,5	23,2	73%
Fe	4,6	2126	17835	7081	95%	312,5	54,6	55,0	1,5%
1,75MHCl/2MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									
	Ποσότητα (μg)				Ποσοστό απομάκρυ- -σης	Ποσότητα (μg)			Ποσοστό ανάκτησης
Στοιχείο	Effluent	1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	3 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)		1 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)	2 <sup>ος</sup> όγκος (25mL)		
Sc	0,9	1,1	1,6	2,3	5,6%	46,1	25,3	–	80%
Fe	5,3	2770	20985	3133	94,5%	745	325		3,7%

\*Αρχικές ποσότητες: Sc=89,1μg, Fe=28450μg

Συγκρίνοντας επίσης τα αποτελέσματα των πινάκων 11.18 και 11.19, παρατηρείται πως όταν η πρώτη έκλουση πραγματοποιείται με 1,5M HCl και σε αναλογία 3:1 είναι αποτελεσματικότερη η απομάκρυνσή του σιδήρου (99%), σε αντίθεση με 1,75M HCl (95%). Επιπροσθέτως οι απώλειες σε σκάνδιο μειώνονται από 5,6% (1,75M HCl) σε 4,1% (1,5M HCl). Όσο αφορά τη δεύτερη έκλουση με 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σημειώνεται σημαντική αύξηση στην ανάκτηση του

σκανδίου σε ποσοστό 91% όταν προηγείται έκλυση με 1,5M HCl έναντι 80% στην περίπτωση που η απομάκρυνση του σιδήρου γίνεται με 1,75M HCl. Η διαφορά αυτή ίσως να δικαιολογείται από το γεγονός πως στην έκλυση με 1,75M HCl απομακρύνεται το 95% του σιδήρου και όχι το 99% όπως στην περίπτωση του 1,5M HCl, επηρεάζοντας την έκλυση του σκανδίου στο θεικό.

Στα διαγράμματα 11.16 εμφανίζεται η καμπύλη έκλυσης του σκανδίου στο 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Διάγραμμα 11.16:** Καμπύλη έκλυσης Sc με δ. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M (αρχική ποσότητα Sc 100,88μg).

Όπως παρατηρείται, το θεικό οξύ απομακρύνει ποσοτικά το σκάνδιο από τη στήλη παρουσιάζοντας μέγιστο στο 7<sup>ο</sup> κλάσμα αφού έχουν δηλαδή διέλθει περίπου 18mL διαλύματος θειικού οξέος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ

### ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

#### 12.1 Συμπεράσματα

Τα τελευταία χρόνια το σκάνδιο έχει χαρακτηριστεί ως ένα από τα κρίσιμα υλικά εξαιτίας της υψηλής ζήτησής του για την Παρασκευή προηγμένων υλικών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις λιγοστές οικονομικά εκμεταλλεύσιμες πηγές του έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας για την εύρεση εναλλακτικών πηγών ανάκτησής του. Όπως ήδη έχει αναφερθεί η ελληνική ερυθρά ιλύς (E.I.) περιέχει υψηλές ποσότητες σκανδίου, με αποτέλεσμα να θεωρείται μια πολλά υποσχόμενη δευτερεύουσα πρώτη ύλη.

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την ανάκτηση του σκανδίου στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, βασίστηκε στην προγενέστερη έρευνα της ομάδας της Καθηγήτριας Μ. Όξενκιουν - Πετροπούλου. Πιο συγκεκριμένα έγινε προσπάθεια για ποιοτική και ποσοτική ανάκτηση του σκανδίου με φιλικότερα προς το περιβάλλον οξέα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε σαν κύριο οξύ για την συνολική διαδικασία το θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) τόσο για το υγρό έκπλυσης και φόρτωσης της ρητίνης όσο και για το στάδιο της εκλεκτικής ανάκτησης. Επίσης χρησιμοποιήθηκε  $\text{HCl}$  για την απομάκρυνση του σιδήρου.

Από τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας / διαλείποντος έργου προέκυψε πως σε αραιά διαλύματα έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S/L 2%) η αναλογία 4:1 διαλύματος τροφοδοσίας - όγκου ρητίνης είναι αρκετή για να έρθει σε ισορροπία το σύστημα, όμως απαιτείται η διπλάσια ποσότητα ρητίνης για να λάβει χώρα η ολική ρόφηση του σκανδίου. Σε πυκνότερα διαλύματα έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S/L 10%) προέκυψε πως η κατάσταση ισορροπίας επέρχεται σε συντομότερο χρόνο επαφής του διαλύματος με τη ρητίνη ανεξάρτητα από την αναλογία του διαλύματος τροφοδοσίας με τη ρητίνη.

Με βάση τα πειράματα στήλης αποδείχθηκε ότι το θειικό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως μέσο έκπλυσης αλλά και στο στάδιο εκλούσεων

ανάκτησης του σκανδίου.

Από τα πειράματα ασυνεχούς λειτουργίας / διαλείποντος έργου προέκυψε ότι σε αραιά διαλύματα έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (λόγος στερεού/υγρού 2%) η αναλογία 4:1 διαλύματος τροφοδοσίας – όγκου ρητίνης είναι αρκετή για να έρθει σε ισορροπία το σύστημα, ωστόσο απαιτείται η διπλάσια ποσότητα ρητίνης, αναλογία 2:1 διαλύματος τροφοδοσίας - όγκου ρητίνης για να ροφηθεί πλήρως το σκάνδιο. Σε πυκνότερα διαλύματα έκπλυσης E.I. με 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και S/L 10%, προέκυψε πως η κατάσταση ισορροπίας επέρχεται σε μικρότερο χρόνο επαφής του διαλύματος με την ρητίνη ανεξάρτητα από την αναλογία διαλύματος τροφοδοσίας - ρητίνης.

Στα πειράματα συνεχούς έργου αποδείχθηκε ότι η χρήση του θειικού οξέος ως μέσου έκπλυσης στο στάδιο της υδρομεταλλουργικής κατεργασίας δε δημιουργεί πρόβλημα στην κατακράτηση του σκανδίου στη ρητίνη στο επόμενο στάδιο διαχωρισμού με ιοντοεναλλαγή ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως διάλυμα έκλουσης για την εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου από τη ρητίνη στο τελευταίο στάδιο της διεργασίας με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας ιοντοεναλλαγής προέκυψαν από τη μελέτη διάφορων μεταβλητών, όπως η μοριακότητα των οξέων έκλουσης και ο απαιτούμενος όγκος τους σε κάθε στάδιο της διεργασίας. Συγκεκριμένα προέκυψε πως η καταλληλότερη μοριακότητα του HCl είναι το 1,5M HCl για αναλογία 3:1 (όγκος HCl / όγκο διαλύματος τροφοδοσίας) με την οποία επιτυγχάνεται η σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του σιδήρου σε πολύ υψηλό ποσοστό που αγγίζει το 100% περίπου. Για την ποσοτική εκλεκτική ανάκτηση του σκανδίου στο επόμενο στάδιο επιλέχθηκε το 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και αναλογία 2:1 (όγκος  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / όγκο διαλύματος τροφοδοσίας) καθώς επιτυγχάνονται υψηλά ποσοστά ανάκτησης 91 % με μικρότερους όγκους διαλύματος έναντι του 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80%).

## 12.2 Προοπτικές

Μελλοντικές προσπάθειες για τη βελτιστοποίηση του διαχωρισμού και της απομόνωσης του σκανδίου από διάλυμα έκπλυσης της ερυθράς ιλύος, θα μπορούσαν να επικεντρωθούν στη σύνθεση εκλεκτικού ροφητικού υλικού ή εκλεκτικής εργαστηριακής ρητίνης με κατάλληλες ενεργές ομάδες εκλεκτικές ως προς το σκάνδιο.

Επίσης θα ήταν ενδιαφέρουσα η μελέτη της μετάπτωση του ανταγωνιστικού στοιχείου δηλαδή του σιδήρου στο διάλυμα έκπλυσης E.I. από  $\text{Fe}^{3+}$  σε  $\text{Fe}^{2+}$  με αναγωγή του στο διάλυμα έκπλυσης πριν αυτό φορτωθεί στη στήλη, ώστε να μην παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το σκάνδιο και να απομακρύνεται σε μεγάλο ποσοστό προηγουμένως στο διάλυμα απορροής.

Επίσης σημαντική είναι και η μελέτη της συμπεριφοράς και των υπόλοιπων κυρίων στοιχείων αλλά και των άλλων ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα του υτρίου και των λανθανιδών σε όλα τα στάδια της διεργασίας.

Τέλος για την ολοκλήρωση της μελέτης της συμπεριφοράς της ρητίνης Purolite C-100H θα πρέπει να διερευνηθεί τόσο η επαναχρησιμοποίηση και οι κύκλοι ζωής της μελετηθείσας κατονικής ρητίνης όσο και οι κατάλληλοι τρόποι αναγέννησής της.





## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R. M. Rivera, “Innovative Technologies for Rare Earth Element Recovery From Bauxite Residue”, KU LEUVEN, 2019.
- [2] [https://www.aluminiumleader.com/history/industry\\_history/](https://www.aluminiumleader.com/history/industry_history/).
- [3] S. Yadava, A. Banerjee, M. Jhariya, R. S. Meena, N. Khan, and D. Raj, “Eco-restoration of bauxite mining: An ecological approach”, in *Natural Resources Conservation and Advances for Sustainability*, 1st ed., Candice Janco, p. vol 8, 173-193 2021.
- [4] L. A. Macías-p, D. Borschneck, L. Poizat, and W. Achouak, “Contrasted microbial community colonization of a bauxite residue deposit marked by a complex geochemical context”, *Enviromental Sci. Technol.*, vol. 424, pp. 155–156, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127470.
- [5] Y. Li, X. Pan, Z. Lv, H. Wu, and H. Yu, “Multi-element comprehensive utilization of high-silicon bauxite by roasting pretreatment and two-stage leaching”, *Miner. Eng.*, vol. 187, pp. 1–3, 2022, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107805.
- [6] M. C. Gentzmann, K. Schraut, C. Vogel, G. Hans-eike, T. Huthwelker, and C. Adam, “Applied Geochemistry Investigation of scandium in bauxite residues of different origin”, *Appl. Geochemistry*, vol. 126, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.apgeochem.2021.104898.
- [7] S. Yang, Q. Wang, X. Liu, Z. Kan, M. Santosh, and J. Deng, “Global spatio-temporal variations and metallogenic diversity of karst bauxites and their tectonic, paleogeographic and paleoclimatic relationship with the Tethyan realm evolution”, *Earth-Science Rev.*, vol. 233, pp. 1–7, 2022, doi: 10.1016/j.earscirev.2022.104184.
- [8] G. Mongelli, R. Buccione, and R. Sinisi, “Genesis of autochthonous and allochthonous Apulian karst bauxites ( Southern Italy ): Climate constraints”, *Sediment. Geol.*, vol. 325, pp. 168–176, 2015, doi: 10.1016/j.sedgeo.2015.06.005.
- [9] S. Yang *et al.*, “Genesis of end-Guadalupian bauxite and pyrite deposits in the Youjiang Basin (South China): Insights into the causative link between

- magmatic events and mass extinction”, *J. Asian Earth Sci.*, vol. 215, no. 29, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1016/j.jseae.2021.104801.
- [10] D. G. Eliopoulos and M. Economou-eliopoulos, “Geochemical and mineralogical characteristics of Fe – Ni- and bauxitic-laterite deposits of Greece”, *Ore Geol. Rev.*, vol. 16, pp. 41–58, 2000.
- [11] N. Mondillo, M. Di, S. Kalaitzidis, M. Boni, L. Santoro, and G. Balassone, “Petrographic and geochemical features of the B3 bauxite horizon ( Cenomanian-Turonian ) in the Parnassos-Ghiona area : A contribution towards the genesis of the Greek karst bauxites”, *Ore Geol. Rev.*, vol. 143, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1016/j.oregeorev.2022.104759.
- [12] P. Smith and N. Asia, “The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes”, *Hydrometallurgy*, vol. 98, pp. 162–176, 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2009.04.015.
- [13] <https://www.worldofchemicals.com/591/chemistry-articles/manufacturing-of-alumina-through-bayer-process.html>.
- [14] E. Jamieson, “Introducing Bayer Liquor – Derived Geopolymers Aluminum Production,” pp. 38–40, 2017.
- [15] P. Kannan, F. Banat, S. W. Hasan, and M. Abu, “Hydrometallurgy Neutralization of Bayer bauxite residue ( red mud ) by various brines : A review of chemistry and engineering processes,” *Hydrometallurgy*, vol. 206, pp. 1–9, 2021.
- [16] [www.alteo-alumina.com/en/alumina-refinig](http://www.alteo-alumina.com/en/alumina-refinig).
- [17] I. H. & A. R. Roelof Den Hond, “Alumina Yield in the Bayer Process Past, Present and Prospects”, in *Essential Readings in Light Metals*, Springer, Cham, 2016, pp. 528–533.
- [18] Λ. Μούσουλος, "Μεταλλουργiai Αλουμινίου και Μαγνησίου", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1976.
- [19] W. C. and B. L. Z. Liu, W Li., “The Application of Nepheline in Alumina Industry.,” in *PRODUCTION OF ALUMINA*, Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2009, pp. 125–130.
- [20] R.F.Nunn, ““Advances in Red Mud Dewatering and Disposal Technologies”,

- Light Metals. BJ Welch Ed. Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale p. 107–113, 1998,” vol. 5, pp. 107–113, 1998.
- [21] S. Pilurzu, L. Cucca., G. Tore and F. Ullu "Proceedings of REWAS '99 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology", Gaballah I., Hager J., and Solozabal R. Minerals Eds. Metals & Materials Society, Warrendale, PA. p. 471–480, 1999.
- [22] B. Welch, ““The status of the materials science, the opportunities they present and the challenges that need resolving before commercial implementation”, *Light Met.*, vol. 8, p. 971, 2009.
- [23] Wu Xianxi, “Aluminum Electrolysis Production Process”, in *Inert Anodes for Aluminum Electrolysis*, 1st ed., vol. 1, Springer Cham, 2021, pp. 13–20.
- [24] H. K. James Metson, “Production of alumina, Production of primary aluminium”, in *Fundamentals of Aluminium Metallurgy Production, Processing and Applications*, Roger Lumley, Ed. Woodhead Publishing Series in Biomaterials, 2011, pp. 23–67.
- [25] K. Evans, E. Nordheim, and K. Tsesmelis, “Bauxite residue management”, *Light Met.*, pp. 63–66, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-48179-1\_11.
- [26] H. Sutar, S. C. Mishra, and S. K. Sahoo, “Progress of Red Mud Utilization : An Overview Progress of Red Mud Utilization : An Overview”, no. September 2017.
- [27] Q.D. Avery, M. Bach, S. Beaulieu, D. Cooling, K. Evans, PE, F. Schoenbrunn, "Bauxite Residue/Red Mud", In: Raahauge, B.E., Williams, F.S. (eds) *Smelter Grade Alumina from Bauxite*. Springer Series in Materials Science, vol 320. Springer, Cham. h., 2022.
- [28] X. Liu, Y. Han, F. He, P. Gao, and S. Yuan, “Characteristic, hazard and iron recovery technology of red mud - A critical review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 420, pp. 1–8, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126542.
- [29] R. Mila, T. Zuliani, and J. Šč, "*Science of the Total Environment Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures*", vol. 426, Elsevier, 2012.

- [30] E. Di, A. Boullemant, and R. Courtney, "A field assessment of bauxite residue rehabilitation strategies," *Sci. Total Environ.*, vol. 663, pp. 915–926, 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.376.
- [31] W. Liu, X. Chen, W. Li, Y. Yu, and K. Yan, "Environmental assessment, management and utilization of red mud in China," *J. Clean. Prod.*, vol. 84, pp. 606–610, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2014.06.080.
- [32] C. A. Gasser and É. U. Viktória Feigl, Mónika Molnár, "Red mud as secondary source for critical raw materials – extraction study," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, pp. 2835–2844, 2017, doi: 10.1002/jctb.5300.
- [33] E. Mukiza and L. Zhang, "Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, pp. 187–199, 2019, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.10.031.
- [34] H. T. and W. S. Li Wang, Ning Sun, "A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud," *Miner. Eng.*, vol. 9, p. 362, 2019.
- [35] [www.sciencehistory.org/rare-earth-elements-project](http://www.sciencehistory.org/rare-earth-elements-project).
- [36] <https://www.rsc.org/periodic-table/element/21/scandium>.
- [37] [Scandium.org](http://Scandium.org).
- [38] Stephen K. Bitter, "A whole new world for rare earths: How the technologically important metals rose from obscurity to ubiquity," *J. Chem. Eng.*, vol. 95, pp. 30–34, 2017.
- [39] Dezni Qi, *Hydrometallurgy of Rare Earths*, pp1-14, 1st ed. Elsevier, 2018.
- [40] <http://sciencenotes.org/rare-earth-elements/>.
- [41] J.Gambogi, "Rare Earths," *U.S. Geol. Surv. Miner. Commod. Summ.*, pp. 134–135, 2017.
- [42] Fathi Habashi, "Scandium," *J. Met.*, vol. 62, pp. 814–816, 2008.
- [43] "https://ise-metal-quotes.com/?l=en."
- [44] Σ. Αγατζίνη-Λεονάρδου, *Εισαγωγικές σημειώσεις υδρομεταλλουργίας*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα. 2016.
- [45] Π. Νέου-Συγκουνά, "Εξαγωγική μεταλλουργία, Πυρομεταλλουργικές και υδρομεταλλουργικές διεργασίες", Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο,

Αθήνα 2000.

- [46] B. L. Yang Qu, "Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10," *Bioresour. Technol.*, vol. 136, pp. 16–23, 2013.
- [47] Λ. Α. Τσακανίκα, "Διαχωρισμός και παραλαβή λανθανίδων από την ερυθρά ιλύ με εκλεκτική εκχύλιση και χρωματογραφικές τεχνικές", Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2013.
- [48] M. Ochsenkiihn-Petropulu, Th. Lyberopulu, K.M. Ochsenkiihn, G. Parissakis 'Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 319, pp. 249-254, 1996," 1996.
- [49] C. Rao, B. Bart, B. Yiannis, and P. Koen, "Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue ( Red Mud ): A Review", *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, pp. 365–386, 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0068-2.
- [50] <https://bzchem.gr/ritines-udrometallourgias/>.
- [51] Degremont Company, *Water Treatment Handbook*. Somerset, New Jersey, U.S.A.: John Wiley amp; Sons Inc, 1979.
- [52] K. Savvakis, "Εισαγωγή στην περιβαλλοντική τεχνολογία", Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 2002.
- [53] M. Mitrakas, "Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού", Εκδόσεις Tziola, 2001.
- [54] H. Strathmann, "Assessment of Electrodialysis Water Desalination Process Costs", *Proc. Int. Conf. Desalin. Costing, Lemassol, Cyprus, December 6-8, 2004*, pp. 32–54, 2004.
- [55] J. M. Erickson, "Elution of copper and neodymium from a cation-exchange resin with ammoniaethylenediaminetetraacetic acid solutions", *Ames Lab.*, pp. 8–11, 1956.
- [56] Tarek A. Fayed, "Chromatographic Methods of Analysis", vol 4, pp 1-10, 2020.
- [57] T. Uop, A. E. The, and L. B. Iv, "Adsorption and Ion Exchange", in *Chemical Process Equipment, Selection and Design*, 2nd ed., Elsevier, 2005, pp. 523–554.
- [58] S. Songa, G. Consumer, H. Care, and M. Uhumwangho, "Review Ion-Exchange

- Resins as Controlled Drug Delivery Carriers”, *J. Sci. Res.*, vol. 2, p. 597, 2010, doi: 10.3329/jsr.v2i3.4991.
- [59] Θ. Δ. Λέκκας, "Περιβαλλοντική μηχανική", Εκδόσεις Κόσμος, 1996.
- [60] F. Helfferich, "Ion exchange", McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1962, pp. 72–94.
- [61] S. H. Jeong and K. Park, “Development of sustained release fast-disintegrating tablets using various polymer-coated ion-exchange resin complexes”, *Int. J. Pharm.*, vol. 353, pp. 195–204, 2008, doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.11.033.
- [62] N. J. Rees, J.T. , Van Abbé, “Amberlite Resin XE-88 as a Tablet Disintegrant”, *J. Am. Pharm. Assoc. (Scientific ed.)*, vol. 47, pp. 487–489, 1958, doi: 10.1002/JPS.3030470707.
- [63][https://www.serva.de/enDE/99\\_Ion\\_Exchangers\\_I\\_Ion\\_Exchange\\_Resins.html#Selectivity](https://www.serva.de/enDE/99_Ion_Exchangers_I_Ion_Exchange_Resins.html#Selectivity).
- [64][https://www.researchgate.net/publication/330101477\\_Stabilization\\_and\\_comparison\\_of\\_manufacturing\\_technologies\\_for\\_production\\_of\\_nano-crystalline\\_suspensions/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/330101477_Stabilization_and_comparison_of_manufacturing_technologies_for_production_of_nano-crystalline_suspensions/figures?lo=1).
- [65] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Φασματομετρικές Μέθοδοι στην Σύγχρονη Ενόργανη Ανάλυση", Εκδόσεις Τσότρας, Αθήνα 2020.
- [66] <https://slideplayer.com/slide/9619630/>.
- [67] M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, and J. Y. Lee, “Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals,” *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 2–26, 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.01.035.
- [68] P. Maestro and D. Huguenin, “Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century,” *J. Alloys Compd.*, vol. 225, no. 1–2, pp. 520–528, 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)07095-4.
- [69] K. Binnemans *et al.*, “Recycling of rare earths: A critical review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- [70] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, and F. Doyle, “A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions”, *Miner. Eng.*, vol. 56, pp. 10–28, 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.021.

- [71] C. A. Morais and V. S. T. Ciminelli, "Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, vol. 73, no. 3–4, pp. 237–244, 2004, doi: 10.1016/j.hydromet.2003.10.008.
- [72] B. R. Reddy, B. N. Kumar, and S. Radhika, "Solid-Liquid Extraction of Terbium from Phosphoric Acid Medium using Bifunctional Phosphinic Acid Resin, Tulsion CH-96", *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 27, no. 5–6, pp. 695–711, Dec. 2009, doi: 10.1080/07366290903270031.
- [73] L.-A. V. Tsakanika and M. T. Ochsenkühn-Petropoulou, "Quantitative separation of Sc/Lu and Y/Dy from rare earth elements mixtures using reversed phase HPLC", *Proceed. AACD 2006-5th Int. Conf. Aegean Ana*, 2006.
- [74] M. Ochsenkuhn-Petropoulou, L. Mendrinou, L. Tsakanika "Separation of scandium from red mud by a selective ion-exchange process," *Proceed. IMA 2001, Ioannina*, p. 85, 2001.
- [75] L. Tsakanika, M. Ochsenkühn-Petropoulou, L. Mendrinou "Investigation of the separation of Rare Earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, pp. 796–802, 2004.
- [76] M. Ochsenkuhn-Petropulu , T. Lyberopulu, G. Parissakis, "Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 315,Is.1–2, p.231 1995.
- [77] L.-A. Tsakanika, M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Separation and recovery of rare earths after red mud leaching by cation - exchange chromatography", *Proceed. Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference - BR2015, Leuven, Belgium*, 2015.
- [78] L.-A. Tsakanika and M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Study of the separation of scandium and other rare earth elements using cation exchange resins from enriched solutions of red mud", *Proceed. IMA 2005, Greece*."
- [79] L.-A. Tsakanika and M. Ochsenkühn-Petropoulou, "Separation of scandium and rare earth elements using liquid-liquid extraction", *Proceed. IMA 2009 Athens, Greece*, 2009, p. 217.

- [80] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Λ. Μενδρινός, Λ. Τσακανίκα "Διαχωρισμός σκανδίου από σίδηρο με εκλεκτική εκχύλιση από διεργασία αξιοποίησης της ερυθράς ιλύος", Πρακτ. 4ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, 29-31 Μαΐου 2003, σελ. 921-924.
- [81] M. Ochsenkuhn-Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinou, Constantinos E. Salmas, "Pilot-Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud", Ind. Eng. Chem., Vol 41, p. 5794-5801, 2002.
- [82] Λ.-Α. Τσακανίκα, Εμμ. Φουντουλάκης, Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, "Μελέτη διαχωρισμού σκανδίου και σπανίων γαιών από μίγματα τους με εκχύλιση υγρού-υγρού με μίγμα τριαλκυλοφωσφινοξειδίων", Πρακτ. 6ου Πανελληνίου Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Αθήνα 2007.
- [83] M. Ochsenkuhn-Petropoulou, L. Tsakanika, T. Lymperopoulou, K. Ochsenkuhn, K. Hatzilyberis, and P. Georgiou, "Efficiency of Sulfuric Acid on Selective Scandium Leachability from Bauxite Residue", vol 8, pp 915, 2018, doi: 10.3390/met8110915.
- [84] Θ. Λυμπεροπούλου, "Προσδιορισμός και ανάκτηση ασπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ", Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 1996."
- [85] ΕΠΕΤ II – Έργα 98ΒΙΑ-29, "Εφαρμογή και επίδειξη σε πιλοτική κλίμακα πρωτότυπης μεθόδου επεξεργασίας και αξιοποίησής της μεθόδου της ερυθράς ιλύος, αποβλήτου μεταλλουργικής δραστηριότητας της ελληνικής βιομηχανίας", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2001.
- [86] "Π. Παγώνας, "Εφαρμογές σε πιλοτική κλίμακα πρωτότυπης εργαστηριακής μεθόδου διαχωρισμού και ανάκτησης σκανδίου από ερυθρά ιλύ. Διευρεύνηση της βελτιστοποίησης ορισμένων σταδίων της διεργασίας", Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2004.
- [87] Γ. Παναγιωτάτος, "Προσδιορισμός και ανάκτηση σκανδίου (Sc), από βιομηχανικό παραπροϊόν επεξεργασίας βωξίτη", Μεταπτυχιακή εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2020.
- [88] <http://scale-project.eu/scandium/>.



- [89] X. Zhang, K. Zhou, Y. Wu, Q. Lei, C. Peng, and W. Chen, "Separation and recovery of iron and scandium from acid leaching solution of red mud using D201 resin", *J. Rare Earths*, vol. 38, no. 12, pp. 1322–1329, 2020, doi: 10.1016/j.jre.2019.12.005.
- [90] N. Van Nguyen, A. Iizuka, E. Shibata, and T. Nakamura, "Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions", *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 51–56, 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.11.016.
- [91] D. Avdibegović, W. Zhang, J. Xu, M. Regadío, R. Koivula, and K. Binnemans, "Selective ion-exchange separation of scandium(III) over iron(III) by crystalline A-zirconium phosphate platelets under acidic conditions", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 215, no. September 2018, pp. 81–90, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.079.
- [92] B. Onghena, C. Rao, T. Van Gerven, and K. Binnemans, "Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis ( trifluoromethylsulfonyl ) imide", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 176, pp. 208–219, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.12.009.
- [93] T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis", *Chem.Rev*, vol. 99, no. 1, pp. 2071–2083, 1999.
- [94] X. Sun, Y. Ji, L. Guo, J. Chen, and D. Li, "A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides", *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, pp. 25–30, 2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.06.034.
- [95] J. C. Xiaoqi Sun, Dongbei Wu, "Separation of scandium(III) from lanthanides(III) with room temperature ionic liquid based extraction containing Cyanex 925", *Chem. Technology Biotechnol.*, vol. 82, pp. 267–272, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.1664>.
- [96] M. G. Zhigang Zhao, Yuzo Baba, Fukiko Kubota, Noriho Kamiya, "Synergistic Extraction of Rare-Earth Metals and Separation of Scandium Using 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tri-n-octylphosphine Oxide in an Ionic Liquid

System", *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 47, no. 8, pp. 656–662, 2014, doi:  
<https://doi.org/10.1252/jcej.14we360>.

[97] <https://www.purolite.com/product/c100h>.

[98] Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Ανάκτηση ουρανίου από το θαλασσινό νερό, Μονογραφία, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1982.

# Βιογραφικό Σημείωμα



## Νικόλαος Λούκας

Material Scientist - Επιστήμονας Υλικών

Είμαι απόφοιτος του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών και τελειόφοιτος μεταπτυχιακός φοιτητής στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Εργάζομαι ως ερευνητής στο ΕΜΠ στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας, ενώ ταυτόχρονα αναζητώ εργασία ως Επιστήμονας Υλικών.

✉ Nikolaos.p.loukas@gmail.com

☎ +30 6982003729

📍 Καλλωνής 2, Αθήνα 10442, Αθήνα, Ελλάδα

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### ΔΠΜΣ στην "Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών" Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

10/2020 - Present

Αθήνα, Ελλάδα

Βαθμός: 8.30

- Διπλωματική Εργασία: "Παρακολούθηση της διαδικασίας διαχωρισμού και ανάκτησης σκανδίου από βιομηχανικό παραπροϊόν μέσω προηγμένων φυσικών μεθόδων ανάλυσης"

#### Πτυχίο στην Επιστήμη των Υλικών Πανεπιστήμιο Πατρών

09/2012 - 12/2020

Πάτρα, Ελλάδα

Βαθμός: 9.00

- Διπλωματική Εργασία: "Μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και φωτοαγωγιμότητας λεπτών υμενίων οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO)"

### ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

#### Ερευνητής (Πρακτική) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

10/2021 - Present

Αθήνα, Ελλάδα

#### Barista Achinios Beach bar

06/2021 - 09/2022

Αθήνα, Ελλάδα

#### Barista TerraRossa

07/2020 - 09/2020

Πάτρα, Ελλάδα

#### Υπεύθυνος Παραγωγής Playhouse Patras

09/2019 - 03/2020

Πάτρα, Ελλάδα

#### Barista TerraRossa

07/2019 - 09/2019

Πάτρα, Ελλάδα

#### Barista Coffee Island

01/2019 - 06/2019

Πάτρα, Ελλάδα

#### Υπεύθυνος Γενικής Διαχείρισης Bourbon microroasters

03/2018 - 12/2018

Πάτρα, Ελλάδα

#### Barista Coffee Island

07/2017 - 01/2018

Αθήνα, Ελλάδα

#### Barista - Υπεύθυνος Παραγωγής Retro Coffee

09/2013 - 05/2016

Πάτρα, Ελλάδα

### SOFT SKILLS

- Επικοινωνία
- Διαχείριση Χρόνου
- Αναλυτική Σκέψη
- Ομαδικότητα
- Έμφαση στη λεπτομέρεια
- Οργανωτικότητα
- Δημιουργικότητα
- Επίλυση Προβλημάτων
- Προσαρμοστικότητα

### HARD SKILLS

IT SKILLS - MS Windows, Mac OS, Fortran, Mathematica, Origin Pro

Χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων-X (Bruker D8 Advance)

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Εργασίες σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (PureLab Glovebox)

Χρήση σκληρόμετρου Rockwell (μοντέλο SHR-150M)

### ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

XXXIV Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science (09/2019)

Πάτρα, Ελλάδα

12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (05/2019)

Αθήνα, Ελλάδα

12th Hellenic Polymer Society International Conference (09/2018 - 10/2018)

Ιωάννινα, Ελλάδα

### ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

- Ερασιτέχνης Ποδοσφαιριστής
- Ταξίδια
- Μπριτζ