



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

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ
ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ**

Διπλωματική Εργασία

Δανάη Μαρίνου

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013



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

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Δανάη Μαρίνου

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας

Αναπληρωτής Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις/...../ 2010

Πάνιας Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής, (Υπογραφή)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής,(Υπογραφή)

Ταξιάρχου Μαρία, Λέκτορας, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2013

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Εργαστηριακή διερεύνηση μιας νέας μεθόδου παραγωγής σπανίων γαιών με τη χρήση ιοντικών ρευστών» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούνιο του 2013, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η διάλυση καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών, καθώς επίσης και η διάλυση συμπυκνώματος μεταλλεύματος ευδιαλύτη, στο ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate.

Η μελέτη της Διπλωματικής Εργασίας, άνοιξε το δρόμο για περαιτέρω έρευνα όσον αφορά τα ιοντικά ρευστά και τις σπάνιες γαίες. Για όλους αυτούς τους λόγους, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένα άτομα για την πίστη τους σε αυτή την προσπάθεια.

Πολλές ευχαριστίες οφείλω στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Δ. Πάνια για την ανάθεση του θέματος, το ενδιαφέρον που έδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας και για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, μέσω της καθοδήγησής του.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, Ερευνήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου, την υποστήριξη της και τις συμβουλές της. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω επίσης να εκφράσω στον κύριο Παναγιώτη Δάβρη, Υποψήφιο Διδάκτορα, για τη συνεργασία και τη βοήθεια κατά την εκτέλεση των πειραμάτων.

Ευχαριστώ επίσης, όλους τους ανθρώπους του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. που με δέχθηκαν στην εργαστηριακή ομάδα και με βοήθησαν στην εξοικείωσή μου με το χώρο και τα όργανα του εργαστηρίου.

Ιδιαίτερα αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου που με στήριξαν και ιδιαίτερω τον πατέρα μου, όπως επίσης και πολύ αγαπημένα πρόσωπα που ήταν στο πλευρό μου και με βοήθησαν στην ολοκλήρωση των στόχων μου.

Μαρίνου Δανάη

Ιούνιος 2013

Περιεχόμενα

| | |
|--|-----------|
| Κατάλογος Σχημάτων | vi |
| Κατάλογος Εικόνων | vii |
| Κατάλογος Πινάκων | viii |
| Περίληψη | ix |
| Abstract | xi |
| Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος..... | 1 |
| 1.1 Εξαγωγική Μεταλλουργία των Σπανίων Γαιών..... | 2 |
| 1.1.1 Γενικά | 2 |
| 1.1.2 Ορυκτά και Αποθέματα..... | 5 |
| 1.1.3 Τεχνολογίες εξαγωγής των σπανίων γαιών..... | 7 |
| 1.1.4 Χρήσεις των σπανίων γαιών | 16 |
| 1.1.5 Δυσκολίες και Προβλήματα κατά την παραγωγή των σπανίων γαιών | 17 |
| 1.2 Ιοντικά Ρευστά..... | 19 |
| 1.2.1 Γενικά | 19 |
| 1.2.2 Ιδιότητες των ιοντικών ρευστών | 21 |
| 1.2.3 Σύνθεση των ιοντικών ρευστών | 25 |
| 1.2.4 Τοξικότητα των ιοντικών ρευστών..... | 27 |
| 1.3 Ιοντικά Ρευστά στην Εξαγωγική Μεταλλουργία | 28 |
| 1.3.1 Μη-σιδηρούχα Μέταλλα..... | 28 |
| 1.3.2 Σπάνιες Γαίες..... | 30 |
| Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος | 33 |
| 2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών..... | 34 |
| 2.1.1 Ιοντικά ρευστά | 34 |
| 2.1.2 Οξειδία των Σπανίων Γαιών..... | 39 |
| 2.1.3 Συμπύκνωμα Ευδιαλύτη (<i>Eudialyte</i>) | 43 |
| 2.2 Πειραματικές Διατάξεις και Μεθοδολογία | 52 |

| | | |
|--|---|-----------|
| 2.3 | Πειραματικές Σειρές | 54 |
| Κεφάλαιο 3: Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων | | 55 |
| 3.1 | Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διάλυση καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ | 56 |
| 3.1.1 | Διάλυση του οξειδίου του Νεοδυμίου | 58 |
| 3.1.2 | Διάλυση του οξειδίου του Δυσπροσίου | 62 |
| 3.1.3 | Διάλυση του οξειδίου του Υτρίου..... | 65 |
| 3.1.4 | Διάλυση του οξειδίου του Λανθανίου..... | 67 |
| 3.2 | Μελέτη της συνδιάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ | 71 |
| 3.3 | Μελέτη της δυνατότητας διάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών από συμπύκνωμα ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ | 73 |
| Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα | | 76 |
| Βιβλιογραφικές Αναφορές..... | | 79 |

| | Κατάλογος Σχημάτων | Σελ. |
|---------------------|---|-------------|
| Σχήμα 1.1.1 | Συχνότητα των στοιχείων των σπανίων γαιών στο φλοιό της γης. | 3 |
| Σχήμα 1.1.2 | Κατανομή των παγκοσμίων αποθεμάτων των οξειδίων των σπανίων γαιών. | 7 |
| Σχήμα 1.1.3 | Απλουστευμένο διάγραμμα ροής της εξαγωγής σπανίων γαιών με οργανικό διαλύτη. | 13 |
| Σχήμα 1.2.1 | Τα πιο συχνά απαντώμενα κατιόντα των ιοντικών ρευστών | 20 |
| Σχήμα 1.2.2 | Συνήθη ανιόντα των ιοντικών ρευστών | 20 |
| Σχήμα 1.2.3 | Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone- CF_3SO_3 | 26 |
| Σχήμα 1.2.4 | Δομή του απροτικού ιοντικού ρευστού 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. | 27 |
| Σχήμα 2.1.1 | Δομή του ιοντικού ρευστού 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Emim]HSO ₄) | 34 |
| Σχήμα 2.1.2 | Προσδιορισμός της θερμοκρασίας θερμικής διάσπασης του [Emim]HSO ₄ . | 35 |
| Σχήμα 2.1.3 | Είδη παραμορφώσεων της δομής μιας χημικής ένωσης. | 36 |
| Σχήμα 2.1.4 | Διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ . | 37 |
| Σχήμα 2.1.5 | Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Λανθανίου, La ₂ O ₃ . | 41 |
| Σχήμα 2.1.6 | Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Νεοδυμίου, Nd ₂ O ₃ . | 41 |
| Σχήμα 2.1.7 | Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Δυσπροσίου, Dy ₂ O ₃ . | 42 |
| Σχήμα 2.1.8 | Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Υπτρίου, Y ₂ O ₃ . | 42 |
| Σχήμα 2.1.9 | Κοκκομετρική ανάλυση του συμπυκνώματος ΝΚΑ-С | 45 |
| Σχήμα 2.1.10 | Διάγραμμα XRD του συμπυκνώματος ΝΚΑ-С. | 47 |
| Σχήμα 3.1.1 | Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Nd ₂ O ₃ σε 10 mL [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας. | 59 |
| Σχήμα 3.1.2 | Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας. | 60 |
| Σχήμα 3.1.3 | Διαγράμματα FTIR του Nd ₂ O ₃ , του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Nd ₂ O ₃ σε 10 mL [Emim]HSO ₄ , σε θερμοκρασία 210 °C. | 61 |
| Σχήμα 3.1.4 | Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Dy ₂ O ₃ σε 10 mL [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας. | 63 |
| Σχήμα 3.1.5 | Διαγράμματα FTIR του Dy ₂ O ₃ , του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Dy ₂ O ₃ σε 10 mL [Emim]HSO ₄ , σε θερμοκρασία 210 °C. | 64 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Σχήμα 3.1.6 | Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Y_2O_3 σε 10 mL $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. | 66 |
| Σχήμα 3.1.7 | Διαγράμματα FTIR του Y_2O_3 , του ιοντικού ρευστού $[Emim]HSO_4$ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Y_2O_3 σε 10 mL $[Emim]HSO_4$, σε θερμοκρασία 210 °C. | 67 |
| Σχήμα 3.1.8 | Χρόνος πλήρους διάλυσης σε όγκο 10 mL $[Emim]HSO_4$, ποσότητας 1 g των οξειδίων Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3 και La_2O_3 , συναρτήσει της θερμοκρασίας. | 69 |
| Σχήμα 3.1.9 | Διαγράμματα FTIR του La_2O_3 , του ιοντικού ρευστού $[Emim]HSO_4$ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g La_2O_3 σε 10 mL $[Emim]HSO_4$, σε θερμοκρασία 210 °C. | 69 |
| Σχήμα 3.3.1 | Διάλυση των σπανίων γαιών του συμπυκνώματος ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει του χρόνου, σε θερμοκρασία 190 °C. | 74 |
| Σχήμα 3.3.2 | Διάλυση των υπολοίπων μετάλλων του συμπυκνώματος ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει του χρόνου, σε θερμοκρασία 190 °C. | 75 |

| | Κατάλογος Εικόνων | Σελ. |
|---------------------|--|------|
| Εικόνα 2.1.1 | Υψηλής καθαρότητας οξειδία του (α) Νεοδυμίου, (β) Δυσπρωσίου, (γ) Υτρίου και (δ) Λανθανίου που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία. | 40 |
| Εικόνα 2.1.2 | Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. | 48 |
| Εικόνα 2.1.3 | Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (α) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2. | 48 |
| Εικόνα 2.1.4 | Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (β) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2. | 49 |
| Εικόνα 2.1.5 | Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (γ) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2. | 49 |
| Εικόνα 3.1.1 | Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος ιοντικό ρευστό / Nd_2O_3 | 59 |
| Εικόνα 3.1.2 | Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος ιοντικό ρευστό / La_2O_3 | 70 |
| Εικόνα 3.2.1 | Το ρευστό που προέκυψε από τη διάλυση των τεσσάρων οξειδίων των σπανίων γαιών στο $[Emim]HSO_4$ | 72 |

| | Κατάλογος Πινάκων | Σελ. |
|----------------------|---|------|
| Πίνακας 1.2.1 | Πυκνότητα ιοντικών ρευστών του ιμιδαζολίου (E: ethyl-, M: methyl-, B: butyl-). | 24 |
| Πίνακας 2.1.1 | Πειραματικές μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους του ρευστού [Emim]HSO ₄ . | 35 |
| Πίνακας 2.1.2 | Περιοχές κυματαριθμών του διαγράμματος FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄ . | 38 |
| Πίνακας 2.1.3 | Χημική ανάλυση του συμπυκνώματος ΝΚΑ-С. | 46 |
| Πίνακας 3.1.1 | Σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων Ln(SO ₄) ₂ ⁻ (k ₁) και Ln(SO ₄) ⁺ (b ₂) | 56 |
| Πίνακας 3.1.2 | Χρόνος πλήρους διάλυσης του Nd ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε διάφορες θερμοκρασίες. | 58 |
| Πίνακας 3.1.3 | Χρόνος πλήρους διάλυσης του Dy ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε διάφορες θερμοκρασίες. | 63 |
| Πίνακας 3.1.4 | Χρόνος πλήρους διάλυσης του Y ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε διάφορες θερμοκρασίες. | 65 |
| Πίνακας 3.1.5 | Χρόνος πλήρους διάλυσης του La ₂ O ₃ στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε διάφορες θερμοκρασίες. | 68 |
| Πίνακας 3.2.1 | Διάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών (Ln ₂ O ₃) στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε θερμοκρασία 190 °C και χρόνο 1 h. | 71 |
| Πίνακας 3.3.1 | Διάλυση των οξειδίων του συμπυκνώματος στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄ , σε θερμοκρασία 190 °C και χρόνο 1 h, 6h και 24h. | 73 |

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η εργαστηριακή διερεύνηση μίας καινούργιας μεθόδου παραγωγής των σπανίων γαιών, η οποία βασίζεται στη διάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών σε ιοντικά ρευστά. Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας, ήταν η αναζήτηση μίας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση των σπανίων γαιών, απ' ευθείας από ένα μη υδατικό διάλυμα, σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επομένως, σημαντική προϋπόθεση για την εφαρμογή αυτής της νέας μεθόδου σε ευρεία κλίμακα, αποτελεί η δυνατότητα της ηλεκτρολυτικής ανάκτησης των μετάλλων των σπανίων γαιών από το ιοντικό ρευστό, στο οποίο έχει επιτευχθεί η διάλυσή τους.

Η Διπλωματική Εργασία αποτελείται ουσιαστικά από δύο Ενότητες. Η πρώτη είναι θεωρητική και αφορά στη βιβλιογραφική προσέγγιση του ζητήματος. Περιλαμβάνει γενικές πληροφορίες για τις σπάνιες γαίες και τα ιοντικά ρευστά και περιγράφει αναλυτικά τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα βιομηχανικά, για την παραγωγή των σπανίων γαιών, καθώς και τα προβλήματα των μεθόδων αυτών., Αναφέρεται επίσης, στις έρευνες που έχουν γίνει έως τώρα για τη χρήση των ιοντικών ρευστών στη εξαγωγική μεταλλουργία. Ειδικότερα στην παραγωγή των σπανίων γαιών, το ενεργειακό κόστος των διαφόρων μεθόδων, η πολύπλοκη διαδικασία, αλλά και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις, ώθησαν τα τελευταία χρόνια την έρευνα προς την κατεύθυνση της διάλυσης των σπανίων γαιών σε ιοντικά ρευστά και της ανάκτησής τους από αυτά. Τα ιοντικά ρευστά θεωρούνται τα πιο υποσχόμενα υποψήφια εκχυλιστικά μέσα που έχουν ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια, λόγω των ιδιοτήτων τους, όπως η σημαντική διαλυτική τους δράση, το χαμηλό σημείο τήξης και η χαμηλή τάση ατμών, αλλά και λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους και των ανεπαίσθητων περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούν.

Η δεύτερη Ενότητα περιγράφει με λεπτομέρεια την πειραματική έρευνα που έγινε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. για την εκχύλιση σπανίων γαιών από οξειδιά τους με τη χρήση ιοντικού ρευστού της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών που τις αποτελούσαν τόσο στερεά, όσο και ρευστά υλικά. Οι στερεές πρώτες ύλες αφορούν στα οξειδία του λανθανίου, του δυσπροσίου, του υτρίου, του νεοδυμίου, καθώς και σε

συμπύκνωμα από μετάλλευμα ευδιαλύτη και ο χαρακτηρισμός τους περιλαμβάνει την ορυκτολογική ανάλυση (μέθοδος XRD), την ανάλυση με φασματοσκοπία υπερύθρου (μέθοδος FTIR), τη χημική ανάλυση (υγροχημικές μέθοδοι) και την παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Οι υγρές πρώτες ύλες αναφέρονται στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ που είχε χαρακτηριστεί σε μεγάλο βαθμό, προγενέστερη ερευνητική εργασία του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας. Σε αυτή τη Διπλωματική Εργασία, πραγματοποιήθηκε επιπλέον, ανάλυση του ιοντικού ρευστού με τη μέθοδο FTIR. Στη δεύτερη Ενότητα περιγράφονται επίσης, η πειραματική διαδικασία και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ παρουσιάζονται και συζητούνται αναλυτικά, τα πειραματικά αποτελέσματα της έρευνας. Ουσιαστικά, η πειραματική έρευνα αναφέρεται (α) στη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης καθαρών οξειδίων σπανίων γαιών και (β) στην επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση των σπανίων γαιών από συμπύκνωμα μεταλλεύματος ευδιαλύτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ μπορεί να αποτελέσει ένα άριστο μέσον για τη διάλυση των καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών, ενώ κατά την εκχύλιση των σπανίων γαιών από συμπυκνώματα, η ορυκτολογική δομή και κυρίως, το πλέγμα των διαφόρων ορυκτών που συμμετέχουν, αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιτυχή έκβαση της διεργασίας.

Abstract

The objective of the present thesis is the investigation of a new method for the rare earth production, using ionic liquids. The baseline of this research was to find a method that will allow the recovery of rare earth from a non-aqueous solution at low temperatures and ambient conditions. Obviously, the efficiency of electrolysis for the recovery of rare earth from the ionic liquid is a prerequisite for the implementation of this new method.

The study consists basically of two parts. The first part is the theoretical one and includes general information on rare earths and ionic liquids. It also describes, in detail, the rare earth production as well as its problems. Research done so far relating ionic liquids and their use in leaching is briefly discussed. The energy cost in combination with the environmental impacts and the complicated processes, led the research towards the retrieval of rare earth from ionic liquids. Ionic liquids are considered to be the most promising possible extracting agents studied over the last years, due to their low toxicity and the imperceptible environmental impact they cause. Ionic liquids are remarkable solvents because of their properties, such as their significant solvating action, the low melting point and low vapour pressure.

The second part is the experimental process. In this part, the experimental research done at the Laboratory of Metallurgy, NTUA for the extraction of rare earth oxides with the use of an imidazolium ionic liquid, is described in detail. The characterization of the raw materials, (solid & liquid), are also included.

The solid raw materials were the oxides of lanthanum, dysprosium, yttrium, neodymium and a natural eudialyte concentrate. Their characterization was conducted using the following technics: mineralogical analysis (using X-ray diffraction, XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), chemical analysis (using hygroscopic methods) and observation with a Scanning Electron Microscope (SEM). The liquid raw material used, was the ionic liquid [Emim]HSO₄, which was classified in previous research work, done at the Laboratory of Metallurgy, NTUA. [Emim]HSO₄ was analyzed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). In this part, the experimental procedure and the techniques that were used are described and the experimental results of the investigation are discussed in detail. Basically, the experimental research relates on (a) the study of temperature on total dissolution and (b) the study of time for the extraction of rare

earths from a natural concentrate. According to the experimental results, the ionic liquid [Emim]HSO₄ can be an excellent leaching agent for pure rare earth oxides, while the extraction of rare earths from of the concentrate was a difficult task, due to the mineralogical structure of the concentrate.

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

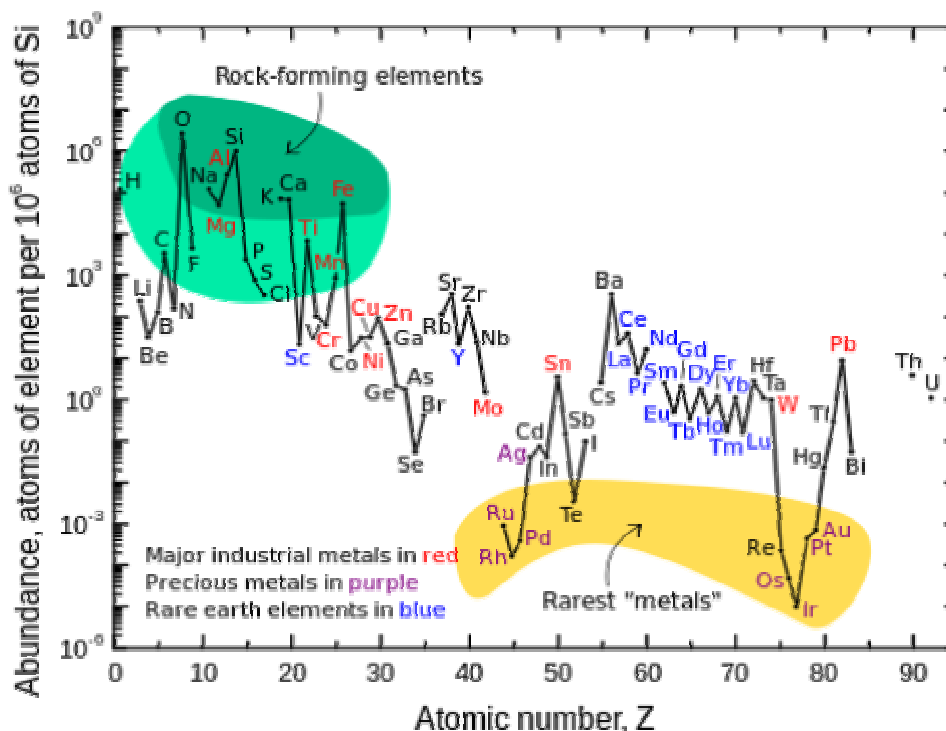
1.1 Εξαγωγική Μεταλλουργία των Σπανίων Γαιών

1.1.1 Γενικά

Σπάνιες γαίες (*Rare Earths Elements, REEs*) κατά IUPAC, ονομάζονται τα χημικά στοιχεία της Ομάδας IIIB του Περιοδικού Πίνακα, δηλαδή το Σκάνδιο (*Scandium, Sc*), το Ύτριο (*Yttrium, Y*) και οι **Λανθανίδες** (*Lanthanides*), τις οποίες αποτελούν, σύμφωνα με τη IUPAC (1990), τα δεκαπέντε στοιχεία του περιοδικού Πίνακα με 33ατομικό αριθμό από 57 έως 71, δηλαδή από το Λανθάνιο (*Lanthanum, La*) μέχρι και το Λουτέσιο (*Lutetium, Lu*). Οι Λανθανίδες, οφείλουν το όνομά τους στο πρώτο μέλος της σειράς των στοιχείων αυτών, το Λανθάνιο [1-4].

Οι Σπάνιες γαίες συνθέτουν μια ομάδα στοιχείων με παρόμοια χημική συμπεριφορά. Η ονομασία που προσδίδεται στην ομάδα αυτή των στοιχείων, δε φαίνεται να είναι συνώνυμη της συχνότητας με την οποία απαντώνται στο φλοιό της γης [1-4]. Η λέξη «σπάνιες», πιστεύεται ότι είναι ετοιμολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά τον 15^ο αιώνα, με την έννοια του περίεργου, του διαφορετικού, του απίστευτου [1,5]. Μια άλλη εκδοχή είναι, ότι η λέξη «σπάνιες γαίες» χρησιμοποιήθηκε για τα ορυκτά, από τα οποία απομονώθηκαν αρχικώς τα εν λόγω χημικά στοιχεία, καθώς αυτά ήταν ασυνήθιστα [2]. Ωστόσο, με εξαίρεση το Προμήθειο (*Promethium, Pm*), το οποίο παρασκευάστηκε τεχνητά, μόλις το 1945, οι Σπάνιες γαίες βρίσκονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις στο φλοιό της γης με το Δημήτριο, να αποτελεί το 25^ο συχνότερα απαντώμενο στοιχείο, καθώς βρίσκεται στο φλοιό της γης σε συγκέντρωση 68 mg/kg. Στο παρακάτω Σχήμα 1.1.1 παρουσιάζεται η συχνότητα εύρεσης των στοιχείων των σπανίων γαιών στο στερεό φλοιό της γης [6]. Από το Σχήμα 1.1.1 είναι φανερό ότι:

- ✓ Το Δημήτριο (*Cerium, Ce*), το πιο σύνηθες στοιχείο από τις σπάνιες γαίες απαντάται στο πλανήτη τόσο συχνά, όσο ο Κασσίτερος (*Tin, Sn*) και ο Ψευδάργυρος (*Zinc, Zn*) [4] ενώ
- ✓ το Θούλιο (*Thulium, Tm*), το πιο σπάνιο στοιχείο των σπανίων γαιών, απαντάται στον πλανήτη, περισσότερο από τον Άργυρο (*Silver, Ag*) και το Κάδμιο (*Cadmium, Cd*) [4].



Σχήμα 1.1.1. Συχνότητα των στοιχείων των σπανίων γαιών στο φλοιό της γης.

Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- (i) τα στοιχεία των Λανθανιδών από το Δημήτριο μέχρι το Γαδολίνιο (*Gadolinium, Gd*), μαζί με το Σκάνδιο, ονομάζονται **ελαφρές σπάνιες γαίες** (*light rare earths*)
- (ii) τα υπόλοιπα στοιχεία των σπανίων γαιών, συμπεριλαμβανομένου και του Υτρίου, ονομάζονται **βαριές σπάνιες γαίες** (*heavy rare earths*).

Το Λανθάνιο, παρόλο που θα έπρεπε, δε συμπεριλαμβάνεται στις ελαφριές σπάνιες γαίες, αλλά στις βαριές, καθώς δε φέρει ηλεκτρόνια στην υποστοιβάδα f [1].

Οι σπάνιες γαίες απαντώνται στη φύση συνήθως, όλες μαζί. Έχουν πολύ μικρές διαφορές στις χημικές τους ιδιότητες και ο διαχωρισμός τους είναι αρκετά δύσκολος, γεγονός που δικαιολογεί κατά κάποιον τρόπο, την ονομασία τους [7].

Οι χημικές ομοιότητες των σπανίων γαιών προκύπτουν από την ηλεκτρονιακή τους δομή. Όλες οι λανθανίδες έχουν ηλεκτρονική δομή $[\text{Xe}]6s^24f^{n+1}$, εκτός του λανθανίου, του γαδολινίου και του λουτετίου, τα οποία έχουν ηλεκτρονιακή δομή $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$, (όπου στο λανθάνιο αντιστοιχεί η δομή για $n=0$). Στις λανθανίδες, όσο αυξάνεται ο ατομικός αριθμός, τόσο μειώνεται η ατομική τους ακτίνα. Το

φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως *συστολή των λανθανίδων* και οφείλεται στο γεγονός ότι στις λανθανίδες συμπληρώνονται τα τροχιακά f που ανήκουν σε εσωτερικές ενεργειακές στάθμες με αποτέλεσμα να περιορίζουν την επίδραση του αυξημένου πυρηνικού φορτίου στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών s -τροχιακών [2-4]. Η ηλεκτρονιακή δομή μπορεί να εξηγήσει και την τάση της πλειοψηφίας των λανθανίδων για τον σχηματισμό τρισθενών ιόντων [1-4], με εξαίρεση τα στοιχεία Δημήτριο και Τέρβιο (*Terbium, Tb*) που σχηματίζουν τετρασθενή ιόντα, καθώς και τα στοιχεία Σαμάριο (*Samarium, Sm*), Ευρώπιο, (*Eurorium, Eu*) και Υτέρβιο (*Ytterbium, Yb*) που σχηματίζουν δισθενή ιόντα [2-4].

Ως καθαρά στοιχεία οι σπάνιες γαίες, είναι αργυρόχρωα, έχουν μεταλλική λάμψη και είναι αρκετά δραστικά μέταλλα [4]. Έχουν μεγάλη χημική συγγένεια με το οξυγόνο, το θείο, το άζωτο, τον άνθρακα, το πυρίτιο, το βόριο, το φώσφορο και το υδρογόνο, σε υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό, σχηματίζουν εύκολα ενώσεις με αυτά τα στοιχεία [3]. Ειδικότερα, τα στοιχεία των σπανίων γαιών αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας αντίστοιχα οξειδία. Σε θερμοκρασία δωματίου όλα τα τρισθενή ιόντα των σπανίων γαιών είναι παραμαγνητικά, με εξαίρεση το λανθάνιο και το λουτέσιο που είναι διαμαγνητικά [3]. Διαμαγνητικά επίσης, είναι το τετρασθενές δημήτριο και το δισθενές υπτέρβιο [3]. Έχουν αρνητικά κανονικά αναγωγικά δυναμικά ($E^0 \text{ Ln/Ln}^{+3}$) που μεταβάλλονται από -2,52 Volt έως -2,25 Volt, ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (SHE), για το La και το Lu, αντίστοιχα. Είναι αναγωγικά στοιχεία, αντιδρούν με το H_2O και τα οξέα, εκλύοντας H_2 , ενώ αντιδρούν και με αμέταλλα στοιχεία (Cl_2 και N_2), σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα οξειδία και τα υδροξειδία των σπανίων γαιών παρουσιάζουν μείωση της βασικότητάς τους, καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός τους. Παράλληλα με τη μείωση της βασικότητας, συμβαίνει και αύξηση του βαθμού υδρόλυσης των αλάτων τους σε υδατικά διαλύματα, καθώς και αύξηση της θερμικής τους διάσπασης. Τα υδροξειδία των λανθανίδων, αντίθετα με το Al_2O_3 , δεν είναι επαμφοτερίζοντα, αφού παραμένουν αδιάλυτα σε περίσσεια NaOH . Από τα αλογονίδια των λανθανιδών, περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φθορίδια, εξαιτίας της σχεδόν μηδενικής διαλυτότητάς τους στο νερό και στα οξέα.

1.1.2 Ορυκτά και Αποθέματα

Οι σπάνιες γαίες είναι λιθοφιλικές και έτσι συγκεντρώνονται σε ενώσεις οξειδίων, όπως είναι τα ανθρακικά, πυριτικά και φωσφορικά οξείδια [7], σε ποσότητες 10-300 ppm [3]. Ο σχηματισμός των ορυκτών επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις της ιοντικής τους ακτίνας, κρυσταλλοθερμικούς παράγοντες όπως ο αριθμός συναρμογής (*coordination number*), τη βασικότητα, την τάση για σχηματισμό συμπλόκων, καθώς και τις διαφορές στους βαθμούς οξειδωσης. Αυτοί οι παράγοντες οδηγούν στο διαχωρισμό των ορυκτών των σπανίων γαιών σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη διαδικασία κρυστάλλωσής τους [7].

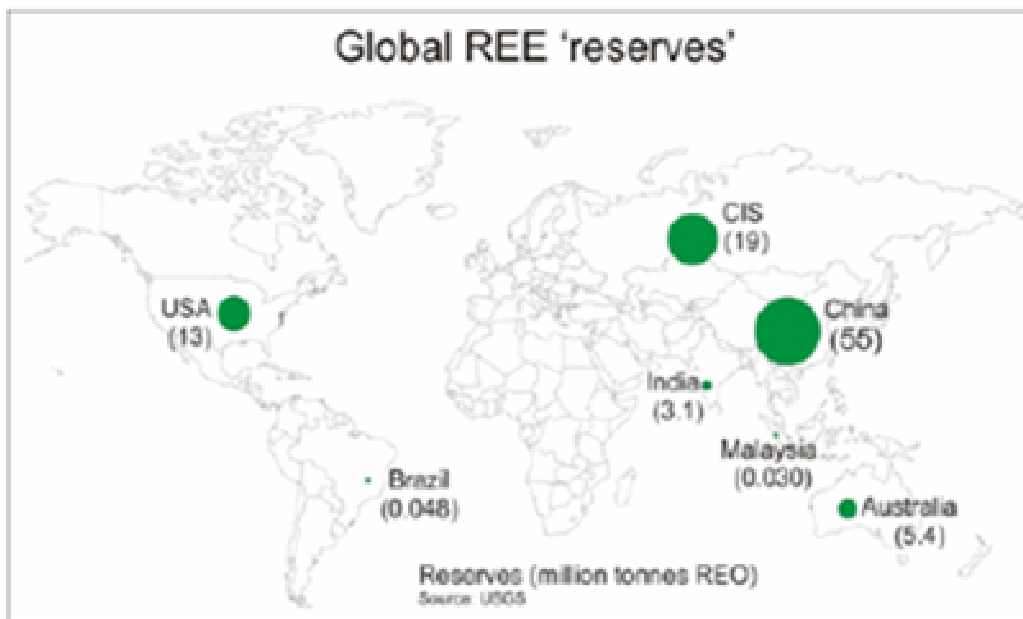
- ✓ Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα ορυκτά που περιέχουν σπάνιες γαίες, από το λανθάνιο μέχρι το νεοδύμιο, το samάριο και το ευρώπιο και έχουν ως βασικότερο στοιχείο το δημήτριο και ορισμένες φορές, το νεοδύμιο ή το λανθάνιο [2,7]. Τα κυριότερα μεταξύ των ορυκτών αυτών είναι:
 - ο μπαστναζίτης (*bastnaesite*) με ορυκτολογικό τύπο $(Ce,La,Y)CO_3F$ που περιέχει έως 75% οξείδια σπανίων γαιών (REO)
 - ο μοναζίτης (*monazite*), με ορυκτολογικό τύπο $(Ce,La,Y)PO_4$ που περιέχει έως 65% REO
 - ο αλλανίτης (*allanite*) που περιέχει έως 65% REO και έχει ορυκτολογικό τύπο $(Y,Ce,Ca)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$, όταν είναι πλούσιος σε Ce ή Y και $[(Ca(La,Ca)Al_2(Fe^{2+},Fe^{3+})(SiO_4)(Si_2O_7)O(OH))]$, όταν επικρατεί το La
- ✓ Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα ορυκτά που περιέχουν σπάνιες γαίες, από το γαδολίνιο μέχρι το λουτέσιο και έχουν ως βασικότερο στοιχείο το ύτριο. Τα κυριότερα ορυκτά της κατηγορίας αυτής είναι:
 - το ξενότιμο (*xenotime*), με ορυκτολογικό τύπο YPO_4 που περιέχει έως 62% REO
 - ο γαδολινίτης (*gadolinite*), με αντιπροσωπευτικό ορυκτολογικό τύπο $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$ και περιέχει έως 48% REO
- ✓ Η τρίτη κατηγορία περιλαμβάνει τα ορυκτά που περιέχουν συνδυασμό των δύο παραπάνω κατηγοριών, χωρίς κάποια από αυτές να υπερισχύει. Τα ορυκτά αυτά περιέχουν τιτάνιο, νιόβιο, ταντάλιο, ουράνιο και θόριο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι:

- ο ευξενίτης (*exenite*), με ορυκτολογικό τύπο $(Y,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
- ο σαμαρσκήτης (*samarskite*), με ορυκτολογικό τύπο, για τον σαμαρσκήτη-(Y) $(YFe^{3+}Fe^{2+}U,Th,Ca)_2(Nb,Ta)_2O_8$ και για τον σαμαρσκήτη-(Yb), $(YbFe^{3+})_2(Nb,Ta)_2O_8$

Τα ορυκτά των δύο πρώτων κατηγοριών απαντώνται σε πηγματίτες, σε μεταμορφωμένους γενέσιους, σε υδροθερμικές και πνευματολιτικές φλέβες, αλλά και σε σχηματισμούς «*skarns*». Τα ορυκτά της τρίτης κατηγορίας απαντώνται κυρίως, σε πηγματίτες [2]. Σήμερα, έχουν αναγνωριστεί πάνω από 200 ορυκτά που εμπεριέχουν σπάνιες γαίες. Ωστόσο, τα κυριότερα ορυκτά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία είναι ο μπαστναζίτης και ο μοναζίτης [3,7], παρόλο που από το 2006, ο μοναζίτης δε θεωρείται σημαντική πηγή σπανίων γαιών προς αξιοποίηση, καθώς έχει υψηλή περιεκτικότητα σε θόριο [4].

Τα παγκόσμια αποθέματα σε οξειδία σπανίων γαιών (*Rare Earth Oxides, REO*) εκτιμώνται σήμερα, σε 110 εκατ. τόνους. Στο Σχήμα 1.1.2 που ακολουθεί, απεικονίζεται η κατανομή των 88 εκατ. τόνων, μεταξύ των εκτιμώμενων, παγκόσμιων αποθεμάτων. Οι υπόλοιποι 22 εκατ. τόνοι, οι οποίοι δεν εμφανίζονται στο χάρτη, κατανέμονται σε διάφορες χώρες όπως ο Καναδάς, η Γροιλανδία, η Νότιος Αφρική και άλλες [7-8].

Σύμφωνα με την αναφορά της USGS (*U.S. Geological Survey*) το 2011, τα αποθέματα της Κίνας αντιπροσώπευαν το 50% των συνολικών εκτιμώμενων παγκοσμίων αποθεμάτων REO [4]. Βέβαια, σύμφωνα με την κυβέρνηση της Κίνας τα αποθέματα της Κίνας αντιπροσωπεύουν μόνο το 23% των συνολικών εκτιμώμενων παγκοσμίων αποθεμάτων REO [9]. Αυτή η μεγάλη διαφορά, μπορεί να αποδοθεί σε πολιτικούς λόγους, καθώς και επιστημονικούς λόγους μεθοδολογίας, όπως η διάκριση μεταξύ των αποθεμάτων (δηλ. Κοιτάσματα, τα οποία είναι οικονομικά εξορύξιμα ή παράγονται στο χρόνο που έχει αποφασισθεί) και πόρων (δηλ. η συγκέντρωση ορυκτών γενικότερα), η οποία δεν είναι πάντα σαφής.



Σχήμα 1.1.2. Κατανομή των παγκοσμίων αποθεμάτων των οξειδίων των σπανίων γαιών.

1.1.3 Τεχνολογίες εξαγωγής των σπανίων γαιών

Οι τεχνολογίες εξαγωγής των σπανίων γαιών από τα μεταλλεύματά τους ακολουθούν συνήθως τρία στάδια: (i) **χώνευση (*digestion*)**, (ii) **διαχωρισμός** των σπανίων γαιών και (iii) **ανάκτηση** καθαρών μετάλλων ή ενώσεων των μετάλλων των σπανίων γαιών

1.1.3.1 Χώνευση

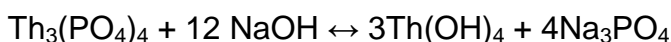
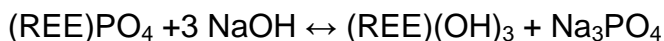
(α) Υγρή χώνευση με τη χρήση χημικών διαλυμάτων

Αρχικά, τα σημαντικότερα ορυκτά των σπανίων γαιών (ο μοναζίτης, ο μπάσναζίτης και το ξενότιμο) συμπυκνώνονται μέσω φυσικών μεθόδων εμπλουτισμού, όπως ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός, η επίπλευση και ο μαγνητικός διαχωρισμός. Το συμπύκνωμα σπανίων γαιών που προκύπτει, λειοτριβείται μέχρι μεγέθους κόκκων 50μm - 1mm και στη συνέχεια, πραγματοποιείται η χώνευσή του με διαλύματα οξέων ή βάσεων [2,7]. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή της χώνευσης χαρακτηριστικών ορυκτών των σπανίων γαιών:

❖ Μοναζίτης

– Χώνευση με βάσεις

Οι χημικές αντιδράσεις των φωσφορικών αλάτων των σπανίων γαιών με πυκνό διάλυμα βάσεως (50-75%) σε υψηλή θερμοκρασία είναι:



Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με περιεκτικότητα βάσης 60% και αναλογία μαζών 1:1 σε αυτόκλειστα, υπό πίεση και σε υψηλές θερμοκρασίες [10] ή με πιο πυκνή βάση, σε χαμηλότερη θερμοκρασία (120 °C) και κανονική πίεση [11]. Τα υδροξειδία που παράγονται, επεξεργάζονται με ζεστό νερό. Το Na₃PO₄ μεταφέρεται στο διάλυμα και τα υδροξειδία συγκεντρώνονται μέσω διήθησης. Το Na₃PO₄ είναι ένα εμπορεύσιμο παραπροϊόν, το οποίο κρυσταλλώνεται και απομακρύνεται [2,7]. Το στερεό υπόλειμμα, το οποίο αποτελείται από τα υδροξειδία των σπανίων γαιών και του θορίου, διαλύεται στη συνέχεια, σε οξύ, HCl ή HNO₃ [2-3,7]. Εάν το pH του διαλύματος διατηρηθεί στην τιμή 4, τότε πραγματοποιείται μερικώς διαχωρισμός των σπανίων γαιών [2,7], καθώς το ακάθαρτο υδροξείδιο του θορίου παραμένει αδιάλυτο, ενώ τα υδροξείδια των σπανίων γαιών διαλύονται στο όξινο περιβάλλον [2-3,7].

– Χώνευση με θειικό οξύ

Η χώνευση του μοναζίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί και με πυκνό θειικό οξύ (98% H₂SO₄), σε θερμοκρασία 200-230 °C. Κατά τη χώνευση, δημιουργούνται θειικά άλατα των σπανίων γαιών, τα οποία απομονώνονται για περαιτέρω επεξεργασία. Τα θειικά άλατα του θορίου, είτε παραμένουν αδιάλυτα, είτε μεταφέρονται στο όξινο διάλυμα, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης [2,7,12].

❖ Μπαστναζίτης

– Χώνευση με βάσεις

Ο μπαστναζίτης μπορεί να κατεργαστεί με πυκνές βάσεις σε θερμοκρασία 200 °C, δημιουργώντας υδροξείδια των σπανίων γαιών που στη συνέχεια, διαλύονται με οξέα [2-3,7,13].

– Χώνευση με οξέα

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για τη χώνευση του μπαστναζίτη με θειικό οξύ. Μία από αυτές, περιλαμβάνει την πύρωση (*calcination*) του ορυκτού για την απομάκρυνση των ανθρακικών ιόντων και τη μετατροπή των σπανίων γαιών σε θειικά άλατα και εν συνεχεία, τη διάλυση των θειικών αλάτων των σπανίων γαιών με διάλυμα θειικού οξέος, συγκέντρωσης 6 N [2,7,14].

Σύμφωνα με άλλες τεχνικές, το ορυκτό αρχικά, αναμιγνύεται με πυκνό θειικό οξύ και στη συνέχεια, θερμαίνεται στους 500 °C. Το φθόριο που περιέχεται στο ορυκτό απομακρύνεται ως υδροφθόριο, μαζί με το CO₂ και το SO₂, ενώ οι σπάνιες γαίες παραμένουν αδιάλυτες, ως άνυδρα θειικά άλατα [15]. Αυτά στη συνέχεια, μπορούν να κατεργαστούν, όπως και τα προϊόντα της χώνευσης του μοναζίτη, με θειικό οξύ [2-3,7]. Εναλλακτικά, μπορεί να γίνει πύρωση (*calcination*) σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 600 °C και στη συνέχεια, κατεργασία με νιτρικό οξύ συγκέντρωσης 16 N, το οποίο είναι πολύ πιο αποτελεσματικό από το HCl 12N ή το H₂SO₄ 18N [2,7,16].

Στην Εταιρεία Molycorp (εταιρεία εξόρυξης σπανίων γαιών στις Η.Π.Α.), τα ορυκτά των σπανίων γαιών συμπυκνώνονται στο 60%, μέσω επίπλευσης. Έπειτα, υφίστανται πύρωση, κατά την οποία το δημήτριο οξειδώνεται από την τρισθενή, στην τετραθενή του μορφή. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται HCl, το οποίο διαλύει μόνο τις τρισθενείς σπάνιες γαίες, αφήνοντας αδιάλυτο 65-80% CeO₂, το οποίο μπορεί να μετατραπεί με περαιτέρω πύρωση, κατευθείαν σε γυαλί στίλβωσης [2, 7,17].

❖ Άλλα ορυκτά

Ξενότιμο: Η χώνευση του ξενότιμου είναι πολύ πιο δύσκολη από ότι του μοναζίτη. Συνήθως, κατεργάζεται με πυκνές βάσεις, όπως ο μοναζίτης, αλλά σε πολύ πιο έντονες συνθήκες. Τα πυριτικά ορυκτά των σπανίων γαιών χωνεύονται επίσης, με θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

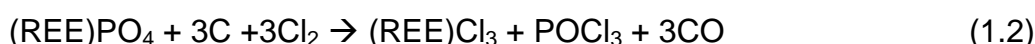
Λοπαρίτης: Για τον λοπαρίτη, αναφέρονται δύο μέθοδοι που εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο στα κοιτάσματα της Ρωσίας. Η πρώτη από αυτές, αφορά στη διαδικασία της χλωρίωσης και πραγματοποιείται, χρησιμοποιώντας αέριο χλώριο στους 800 °C, παρουσία άνθρακα. Οι πτητικές χλωριούχες ενώσεις (*chlorides*) διαχωρίζονται από το τήγμα που περιέχει χλωρίδια Ca, Na και REE (*calcium-*

sodium–rare-earth fused chloride), το οποίο διαλύεται στο νερό. Εναλλακτικά, πραγματοποιείται χώνευση με θειικό οξύ, χρησιμοποιώντας 85% θειικό οξύ σε θερμοκρασίες 150-200 °C, με την παρουσία θειικού αμμωνίου. Αυτό που παράγεται, εκχυλίζεται με νερό ενώ τα θειικά άλατα των σπανίων γαιών παραμένουν στο υπόλειμμα. Τα θειικά άλατα του τιτανίου, του τανταλίου και του νιοβίου μεταφέρονται στο διάλυμα. Το υπόλειμμα μετατρέπεται σε ανθρακικές ενώσεις των σπανίων γαιών (REE – carbonate) [3].

(β) Απευθείας Χλωρίωση

Η απευθείας χλωρίωση των ορυκτών των σπανίων γαιών πραγματοποιείται σε φρεατώδη κάμιнос (*shaft furnace*), σε θερμοκρασίες 1000-1200 °C. Τα ορυκτά των σπανίων γαιών με κοκκομετρία <0,2mm γίνονται pellets με μια συγκολλητική ουσία και σκόνη από άνθρακα. Έπειτα εισάγονται στην κάμινο χλωρίωσης, στην οποία παράγονται κατά τη διαδικασία, δύο κατηγορίες χλωριδίων, ανάλογα με τις ακαθαρσίες που φέρει η πρώτη ύλη. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα χλωρίδια που είναι πτητικά (volatile) σε αυτές τις θερμοκρασίες, όπως τα AlCl₃, POCl₃, SiCl₄, ThCl₄, TiCl₄, NbOCl₃, NbCl₃ και TiCl₅. Η δεύτερη κατηγορία, αποτελείται από τα μη-πτητικά (non-volatile) χλωρίδια των βασικών ορυκτών των σπανίων γαιών, τα οποία συλλέγονται στον πάτο της καμίνου. Τα άνυδρα χλωρίδια των σπανίων γαιών μπορούν να κατεργαστούν, χωρίς περαιτέρω ξήρανση, με ηλεκτρόλυση σε τήγματα αλάτων ή μπορούν να διαλυθούν, για περαιτέρω χημική επεξεργασία. Κατά την ηλεκτρόλυση των άνυδρων χλωριδίων σε τήγματα αλάτων, παράγεται ένα στερεό διάλυμα μετάλλων των σπανίων γαιών, γνωστό ως «*cerium mischmetal*», το οποίο περιέχει συνήθως, 50 % Ce και 25% La, με μικρές ποσότητες Nd και Pr [2,7]

Οι αντιδράσεις χλωρίωσης του μπαστναζίτη και του μοναζίτη έχουν ως εξής:



1.1.3.2 Διαχωρισμός

Ο διαχωρισμός των σπανίων γαιών είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της εξαγωγικής μεταλλουργίας[7,18]. Λόγω της μεγάλης ομοιότητας των χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων αυτών, οι διάφορες μέθοδοι διαχωρισμού δεν μπορούν να

είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές. Σε λίγες περιπτώσεις, πολύ καλύτερος διαχωρισμός μπορεί να επιτευχθεί με την μετατροπή των στοιχείων των σπανίων γαιών σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες, με περισσότερη σταθερότητα, όπως για παράδειγμα το Ce^{+3} σε Ce^{+4} ή το Eu^{+3} σε Eu^{+2} . [2,7]

Οι μέθοδοι διαχωρισμού των σπανίων γαιών βασίζονται γενικά, σε δύο συστήματα:

1. **Σύστημα στερεού – υγρού**, στο οποίο ανήκουν οι μέθοδοι της κλασματικής καταβύθισης και κρυστάλλωσης και της ιοντοεναλλαγής[2,7]. Μέχρι τις αρχές του 1950, η κλασματική καταβύθιση και η κλασματική κρυστάλλωση ήταν οι μόνες τεχνικές που διατίθενται για το διαχωρισμό των σπανίων γαιών. Όμως, αυτές οι διεργασίες ήταν αναποτελεσματικές και έτσι, αντικαταστάθηκαν με άλλες τεχνικές[2,18]. Η ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται κυρίως, για την παραγωγή μικρών ποσοτήτων σπανίων γαιών, μεγάλης αξίας[2,7].

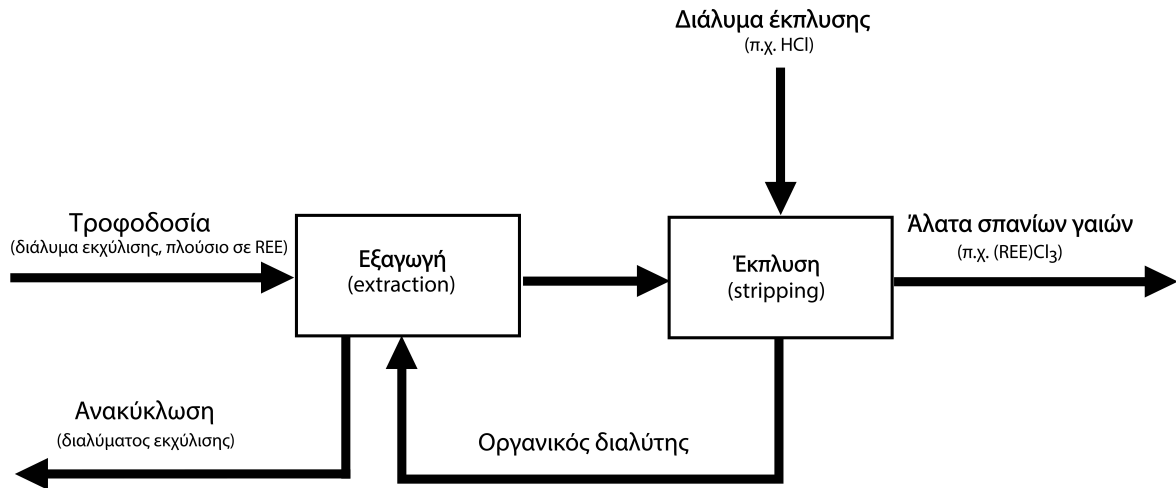
Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία, κατά την οποία εναλλάσσονται ιόντα, μεταξύ ενός διαλύματος και ενός αδιάλυτου στερεού που είναι συνήθως συνθετικό (ρητίνες), αλλά μπορεί να είναι και φυσικό (ζεόλιθοι). Το διάλυμα που περιέχει τις σπάνιες γαίες, έρχεται σε επαφή με μια κατάλληλα φορτισμένη ιονεναλλακτική ρητίνη και τα ιόντα των σπανίων γαιών εναλλάσσονται με τα κατιόντα, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια της ρητίνης. Μετά την ιοντοεναλλαγή, προκύπτει ένα διάλυμα, το οποίο περιέχει τα κατιόντα που εναλλάχθηκαν με τα ιόντα των σπανίων γαιών και ένα μίγμα ιόντων σπανίων γαιών που βρίσκεται επί της ρητίνης. Στη συνέχεια, για το διαχωρισμό των σπανίων γαιών χρησιμοποιείται ένα μέσο συμπλοκοποίησης, το οποίο έχει διαφορετική χημική συγγένεια για την κάθε σπάνια γαία. Η μέθοδος εναλλαγής ιόντων παράγει υψηλής καθαρότητας σπάνιες γαίες, σε μικρές ποσότητες. Ωστόσο, είναι μια χρονοβόρα διαδικασία και σήμερα, η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται εμπορικώς, μόνο για την παραγωγή σε μικρή κλίμακα, ελαφρών σπανίων γαιών υψηλής καθαρότητας[18].

2. **Συστήματα υγρού – υγρού** που βασίζονται στην μέθοδο εξαγωγής με οργανικό διαλύτη (*solvent extraction*), η οποία είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή εμπορικών προϊόντων[2-3].

Ο εμπορικός διαχωρισμός των σπανίων γαιών γενικά, επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της εξαγωγής με οργανικό διαλύτη. Η μέθοδος αυτή, βασίζεται στις διαφορές που υπάρχουν στη σχετική διαλυτότητα των σπανίων γαιών σε διάφορες υγρές φάσεις. Σύμφωνα με τη μέθοδο, μια οργανική φάση που αποτελείται από ένα μίγμα οργανικών ενώσεων, το οποίο συνθέτουν το μέσον εξαγωγής (τρι-η-βουτυλο φωσφορικό (TBP) άλας, οργανοφωσφορικά οξέα, όπως δι-αιθυλ-εξυλ φωσφορικό οξύ (DEHPA), καρβοξυλικά οξέα, όπως το εμπορικό προϊόν Versatic 911)[3,18], ο διαλύτης (κηροζίνη, αρωματικές ενώσεις, όπως το τρι-μεθυλο βενζόλιο) και τροποποιητές φάσεων (ανώτερες αλκοόλες), έρχεται σε επαφή με το κυοφορούν υδατικό διάλυμα (φέρει τα ιόντα των σπανίων γαιών) και το σύστημα υδατικής/οργανικής φάσης διέρχεται από μία συστοιχία κελιών ανάμιξης / καθίζησης μέσω των οποίων επιτυγχάνονται επαναλαμβανόμενες κλασματοποιήσεις των σπανίων γαιών. Αρχικά, η διαδικασία φαίνεται σχετικά αναποτελεσματική, καθώς οι χημικές ιδιότητες των ιόντων των σπανίων γαιών στο διάλυμα διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους. Ωστόσο, όταν η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές, κάθε σπάνια γαία διαχωρίζεται από τις άλλες επιτυχώς. Κανονικά, περισσότερα από 50 στάδια ανάμιξης / καθίζησης είναι απαραίτητα για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των διαφόρων σπανίων γαιών που περιέχονται στο κυοφορούν διάλυμα[18].

Τα τελικά προϊόντα αυτής της μεθόδου είναι συνήθως, στερεά άλατα που προκύπτουν με καταβύθιση από τα υδατικά διαλύματα των σπανίων γαιών ή στερεά οξειδία των σπανίων γαιών που προκύπτουν με θερμική διάσπαση των αντίστοιχων υδροξειδίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Με αυτή τη μέθοδο μπορούμε να παράγουμε προϊόντα με καθαρότητα μεγαλύτερη από 99,99% [18]. Η τεχνολογία επεξεργασίας και διαχωρισμού των σπανίων γαιών έχει προχωρήσει πολύ στην Κίνα, η οποία μπορεί να παρέχει προϊόντα με καθαρότητα 99,9999%, ενώ οι γαλλικές εταιρείες παράγουν συνήθως, σπάνιες γαίες καθαρότητας 99,99% και της Ιαπωνίας, 99,9% [19].

Στο Σχήμα 1.1.3 που ακολουθεί, παρουσιάζεται ένα απλουστευμένο διάγραμμα ροής της μεθόδου της εξαγωγής των σπανίων γαιών με οργανικό διαλύτη.



Σχήμα 1.1.3. Απλουστευμένο διάγραμμα ροής της εξαγωγής σπανίων γαιών με οργανικό διαλύτη.

1.1.3.3 Παραγωγή καθαρών μετάλλων

Λόγω της υψηλής ηλεκτροθετικότητας που παρουσιάζουν όλα τα στοιχεία των σπανίων γαιών, η παραγωγή καθαρών μετάλλων τους επιτυγχάνεται σήμερα, μέσω δύο μεθόδων κυρίως: της **ηλεκτρόλυσης σε τηγμένα άλατα** (*molten salt electrolysis*) και της **μεταλλοθερμικής αναγωγής** (*metallothermic reduction*) σε υψηλές θερμοκρασίες 1000 - 1300 °C

1. **Ηλεκτρόλυση με τηγμένα άλατα** : Τα στοιχεία La, Ce, Pr, Nd, και το μίγμα Nd και Pr, το οποίο είναι γνωστό και ως «*διδύμιον*», μπορούν να ανακτηθούν, όπως το «*cerium mischmetal*», με την ηλεκτρόλυση σε μίγματα τηγμένων αλάτων. Σαν ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται χλωριούχες και φθοριούχες ενώσεις των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών μέσα στους οποίους η διαλυτότητα των άνυδρων χλωριούχων και φθοριούχων ενώσεων των σπανίων γαιών είναι πολύ υψηλή [2,7,20]. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να παραχθούν σε μεταλλική μορφή μόνο η ελαφρές σπάνιες γαίες λόγω του χαμηλού σημείου τήξης τους. Σε αντίθεση οι βαριές σπάνιες γαίες δεν δύναται να παραχθούν με αυτή τη μέθοδο λόγω του υψηλότερου σημείου τήξης τους που δεν τους επιτρέπει να τακούν κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Για παράδειγμα τα Sm, Eu και Yb κάτω από τις συνθήκες ηλεκτρόλυσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των ελαφρών σπανίων γαιών μπορούν μόνο να αναχθούν στην δισθενή μορφή τους. [2,7].

Η μέθοδος των θυσιαζόμενων καθόδων χρησιμοποιείται για τη παραγωγή των βαρέων σπανίων γαιών. Σαν κάθοδος χρησιμοποιείται ένα μέταλλο (πχ. Cd, Zn, Mg κλπ), το οποίο έχει την ικανότητα να σχηματίζει ευτηκτικά στερεά διαλύματα με τις βαριές σπάνιες γαίες επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτρόλυσή τους και την παραγωγή τους σε μεταλλική κατάσταση [7,21]. Οι σπάνιες γαίες μπορούν στη συνέχεια να διαχωριστούν με απόσταξη από το στερεό διάλυμα. Τα μέταλλα Sm, Eu και Yb μπορούν να παραχθούν ηλεκτρολυτικά χρησιμοποιώντας ως θυσιαζόμενες καθόδους τηγμένο μεταλλικό Cd ή Zn [2,7].

Η υψηλή δραστηριότητα των μετάλλων των σπανίων γαιών προκαλεί προβλήματα στην επιλογή των υλικών κατασκευής του ηλεκτρολυτικού κελιού [2-3,7]. Γενικά, υψηλής καθαρότητας μέταλλα μπορούν να παραχθούν, χρησιμοποιώντας μολυβδαίνιο, βολφράμιο ή ταντάλιο τόσο για την κατασκευή των χωνευτηρίων όσο και των αδρανών καθόδων. Για τη βιομηχανική παραγωγή μετάλλων των σπανίων γαιών, χρησιμοποιούνται χωνευτήρια σιδήρου με κεραμική ή γραφική επένδυση. Αν απελευθερώνονται αλογόνα κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, χρησιμοποιείται άνθρακας, ως υλικό της ανόδου. Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή σπανίων γαιών, κυρίως ελαφρών λόγω του χαμηλότερου σημείου τήξης τους, από τα οξειδία τους. Σε αυτή την περίπτωση ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται φθοριούχα άλατα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών στα τήγματα των οποίων διαλύονται εύκολα των οξειδία των σπανίων γαιών. Σε αυτή την περίπτωση σαν αδρανής κάθοδος χρησιμοποιείται το μολυβδαίνιο [2,7].

2. **Μεταλλοθερμική αναγωγή:** Η μεταλλοθερμική αναγωγή των οξειδίων των σπανίων γαιών και των άνυδρων χλωριδίων και φθοριδίων των σπανίων γαιών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μετάλλων των σπανίων γαιών υψηλής καθαρότητας, ιδιαίτερα από το Gd μέχρι το Lu, συμπεριλαμβανομένου και του Y [2,7]. Η μεταλλοθερμική αναγωγή χρησιμοποιείται επίσης, για την παραγωγή στερεών διαλυμάτων σπανίων γαιών, ιδιαίτερα όταν η σύσταση τους πρέπει να καθοριστεί με ακρίβεια κάτι που τεχνικά δεν μπορεί να γίνει μέσω της ηλεκτρόλυσης σε τηγμένα άλατα.

Επίσης, με αυτή τη διαδικασία, μπορούν να παραχθούν και κράματα μετάλλων των σπανίων γαιών με άλλα μέταλλα.

Τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες και το αλουμίνιο, καθώς επίσης και τα κράματα αυτών των στοιχείων, είναι κατάλληλα αναγωγικά μέσα για τη μεταλλοθερμική αναγωγή των σπανίων γαιών [2-3,7]. Ειδικότερα το λίθιο, το οποίο σχηματίζει χαμηλού σημείου τήξεως φθοριούχες ενώσεις LiF, όπως επίσης και το ασβέστιο, έχει ιδιαίτερη σημασία για τη διεργασία. Επιπλέον, η χρήση του Mg ή του Zr έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα του σχηματισμού ενός ευτηκτικού κράματος, με τα μέταλλα των σπανίων γαιών. Τα στοιχεία αυτά, μπορούν να απομακρυνθούν στη συνέχεια με απόσταξη, αποδίδοντας πλέον, το καθαρό μέταλλο της σπάνιας γαίας. Για την παραγωγή των La, Ce, Pr, και Nd προτιμάται η μεταλλοθερμική αναγωγή των άνυδρων χλωριδίων τους. Η διεργασία διεξάγεται σε χωνευτήρια με επένδυση μαγνησίας (MgO) σε θερμοκρασίες, έως 1100 °C. Η μέθοδος αυτή δεν είναι κατάλληλη για την παραγωγή Sm, Eu και Yb τα οποία σε αυτές τις συνθήκες ανάγονται μόνο στην δισθενή μορφή τους και όχι στην μεταλλική. Οι βαριές σπάνιες γαίες που έχουν υψηλότερα σημεία τήξης παράγονται συνήθως με μεταλλοθερμική αναγωγή των φθοριδίων τους από Ca σε θερμοκρασίες 1500 – 1600°C σε χωνευτήρια τανταλίου και σε αδρανή ατμόσφαιρα ή υπό κενό.

Η μεταλλοθερμική αναγωγή των οξειδίων των σπανίων γαιών με ασβέστιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή κόνεων πρόδρομων κραμάτων σπανίων γαιών με μέταλλα μετάπτωσης (πχ.Co, Fe), τα οποία χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην παραγωγή μόνιμων μαγνητών. Η μέθοδος παραγωγής τέτοιων κραμάτων αναφέρεται ως συν-αναγωγή (*co-reduction process*) και λαμβάνει χώρα υπό κενό, σε θερμοκρασία 1000 °C για 3 ώρες [7,21]. Τέλος, πρόδρομα κράματα των σπανίων γαιών μπορούν να παραχθούν από την αναγωγή μίγματος οξειδίων των σπανίων γαιών ή συμπυκνωμάτων των σπανίων γαιών με CaSi ή FeSi σε ηλεκτρική κάμινο τόξου[2,7].

1.1.4 Χρήσεις των σπανίων γαιών

Τα στοιχεία των σπανίων γαιών είναι ουσιώδη για ένα πλήθος εφαρμογών και χρήσεων σε προϊόντα υψηλής τεχνολογίας με στρατηγική διάσταση ή στις λεγόμενες «πράσινες τεχνολογίες», συνιστώντας έναν σημαντικό κομμάτι της βιομηχανικής οικονομίας του 21^{ου} αιώνα. Ειδικότερα τον τελευταίο αιώνα, η ραγδαία εξέλιξη της ηλεκτρονικής / μικρο-ηλεκτρονικής τεχνολογίας και των τηλεπικοινωνιών, καθώς επίσης και των «καθαρών» τεχνολογιών παραγωγής ενέργειας, οδήγησε στη μεγάλη ζήτηση των στοιχείων σπανίων γαιών. Ως συνέπεια, οι σπάνιες γαίες ταξινομούνται στην κατηγορία των στρατηγικών στοιχείων σε χώρες με ισχυρή οικονομία, όπως οι Η.Π.Α. και η Ιαπωνία. Αντίστοιχα, η Ευρωπαϊκή Ένωση, λόγω της μεγάλης ζήτησης, αλλά και περιορισμένης διάθεσης τους, έχει συμπεριλάβει τα στοιχεία των σπανίων γαιών στην ομάδα των 14 «κρίσιμων μετάλλων» (*critical metals*), τις βιομηχανικές ανάγκες των οποίων αδυνατεί να καλύψει σήμερα ο μεταποιητικός κλάδος της Ευρώπης.

Η χαρακτηριστική ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων των σπανίων γαιών (μη-πληρωμένο το εσωτερικό 4f τροχιακό) τους προσδίδει ξεχωριστές ιδιότητες για να χρησιμοποιηθούν στην ανάπτυξη καινοτόμων προϊόντων. Για παράδειγμα, το Ευρώπιο είναι το μοναδικό χημικό στοιχείο που παρέχει κόκκινο χρώμα στις οθόνες των τηλεοράσεων και των ηλεκτρονικών υπολογιστών, ενώ το Δημήτριο κυριαρχεί στη βιομηχανία κεραμικών (καταλύτες αυτοκινήτων) και υάλου. Επίσης, οι μαγνήτες νεοδυμίου αποτελούν το κύριο συστατικό των ανεμογεννητριών που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ήπιων μορφών ενέργειας, το Λανθάνιο είναι το πρωτεύον στοιχείο για την παραγωγή των μπαταριών των υβριδικών αυτοκινήτων, ενώ το Τέρβιο είναι ουσιώδες στην παραγωγή ηλεκτρικών λυχνιών χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας.

Στη μεταλλουργική βιομηχανία, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται συχνά χωρίς να έχουν διαχωριστεί μεταξύ τους, όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία του χάλυβα που χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την αντοχή και την επεξεργασιμότητα των τελικών προϊόντων ή στη βιομηχανία παραγωγής κραμάτων του μαγνησίου που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαφρότερων τελικών προϊόντων (κράματα αεροναυπηγικής). Συνοπτικά, οι σπουδαιότεροι βιομηχανικοί τομείς εφαρμογών των σπανίων γαιών είναι οι ακόλουθοι: (1) Μέταλλα – κράματα

μετάλλων, (2) Ηλεκτρονικά (3) Καταλύτες χημικής βιομηχανίας, (4) Οθόνες υπολογιστών και τηλεοράσεων, φωτισμός, ραντάρ, προστασία από ακτίνες-Χ, (5) Καταλύτες αυτοκινήτων, (6) Βιομηχανία υάλου και κεραμικών, (7) Μόνιμοι μαγνήτες και (8) Καταλύτες βιομηχανίας πετρελαίου.

1.1.5 Δυσκολίες και Προβλήματα κατά την παραγωγή των σπανίων γαιών

Η παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται σήμερα, για την εξαγωγή των σπανίων γαιών, είναι περίπλοκη, καθώς απαιτεί εντατικές τεχνολογίες, όπως εκχύλιση υπό πίεση (*pressurized leaching*) σε υψηλές θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη κατανάλωση μεγάλης ποσότητας οξέων (και συνεπώς μεγάλη παραγωγή όξινων αποβλήτων), καθώς επίσης και πολυσταδιακή εξαγωγή με οργανικούς διαλύτες.

Υπάρχουν πολλά περιβαλλοντικά θέματα που σχετίζονται με την παραγωγή των σπανίων γαιών. Αυτά, συνήθως προκύπτουν από ανεπαρκείς περιβαλλοντικούς κανονισμούς και ελέγχους στις περιοχές όπου εξορύσσονται σήμερα τα μεταλλεύματα των σπανίων γαιών και υφίστανται επεξεργασία. Το πιο σημαντικό ζήτημα, σχετίζεται με τη ραδιενέργεια ορισμένων μεταλλευμάτων. Για παράδειγμα, τα κοιτάσματα ξενότιμου στη Μαλαισία περιέχουν συνήθως, ουράνιο 2% και θόριο 0,7%. Αυτός ήταν και ο κύριος λόγος που απέτυχε στη Μαλαισία η μεταποιητική βιομηχανία των σπανίων γαιών και τα ορυχεία έχουν κλείσει. Επιπλέον η επεξεργασία των παράκτιων κοιτασμάτων (*beach sands*) που περιέχουν μοναζίτη έχει απαγορευτεί στην Αυστραλία, την Κίνα και την Ευρώπη, λόγω περιβαλλοντικών ανησυχιών [19].

Τα ορυχεία στη Νότια Κίνα εξακολουθούν να θέτουν σημαντικούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, λόγω των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούν κατά την επεξεργασία των σπανίων γαιών. Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας σπανίων γαιών στην περιοχή Μπαστού της Νότιας Κίνας παράγουν περίπου, δέκα εκατομμύρια τόνους από όλες τις ποικιλίες των αποβλήτων, κάθε χρόνο. Εάν συμπεριληφθούν και οι διεργασίες του εμπλουτισμού, της εξαγωγής και του καθαρισμού (*refining*) των σπανίων γαιών τότε, για κάθε τόνο σπάνιων γαιών που παράγεται στην Κίνα, παράγονται 8,5 kg αερίου φθορίου, από 9.600 έως 12.000 m³ απαερίων SO₂ με υψηλή συγκέντρωση στερών σωματιδίων, καθώς

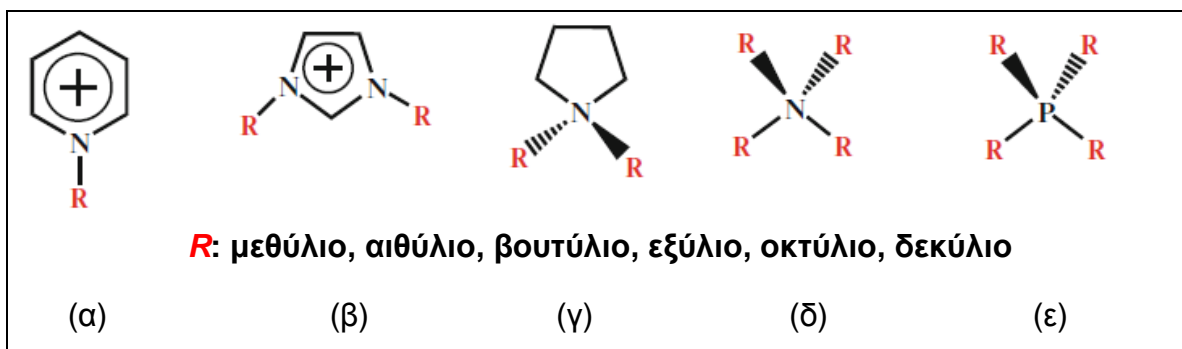
και 75 m³ όξινων υδατικών αποβλήτων [22]. Σύμφωνα με τοπικές αναφορές, η ανεξέλεγκτη διάθεση των αποβλήτων αυτών, έχει οδηγήσει σε σοβαρή ρύπανση του Κίτρινου ποταμού, ο οποίος παρέχει πόσιμο νερό σε 150 εκατομμύρια ανθρώπους, ενώ η πιο κοινή ασθένεια στην επαρχία Μπαστού είναι η πνευμονοκονίωση και οι εργαζόμενοι στη βιομηχανία παραγωγής σπανίων γαιών συχνά πεθαίνουν από καρκίνο, σε ηλικία 30 ετών [2]. Δυστυχώς, ο δυτικός κόσμος δεν φαίνεται πλήρως ενημερωμένος για την προαναφερόμενη κατάσταση και συχνά αναφέρεται στις σπάνιες γαίες ως «πράσινα στοιχεία», λόγω της χρήσης τους σε πολλές «πράσινες» τεχνολογικές εφαρμογές.

1.2 Ιοντικά Ρευστά

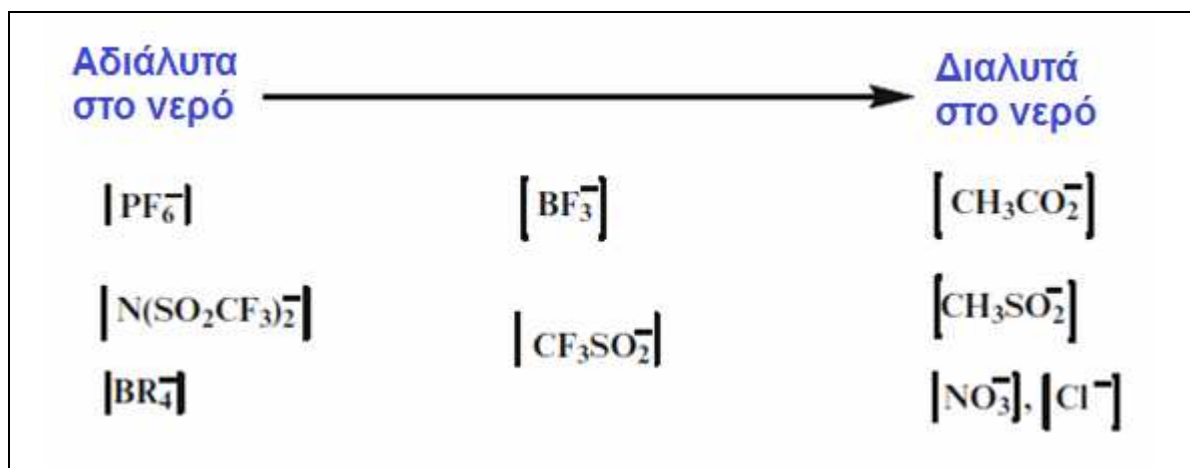
1.2.1 Γενικά

Σε επίπεδο επιστημονικής έρευνας, τα ιοντικά ρευστά (*ionic liquids, ILs*) έχουν μαγνητίσει το ενδιαφέρον ως διαλύτες, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους. Ο όρος «ιοντικά ρευστά» χρησιμοποιείται συνήθως, για άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο των 100 °C. Η πρώτη αναφορά σε αυτού του είδους τις ενώσεις έγινε το 1914, όταν ο Paul Walden [3] παρουσίασε το νιτρικό αιθυλαμμώνιο $[(C_2H_5)NH_3^+].[NO_3^-]$ ή $[EtH_3N^+].[NO_3^-]$, το οποίο έχει σημείο τήξης τους 12 °C. Έπειτα, αναμιγνύοντας και θερμαίνοντας το χλωριούχο αιθύλπυριδίνιο με $AlCl_3$, οι Hurley και Weir κατασκεύασαν άλλο ένα άλας, με σημείο τήξης σε χαμηλή θερμοκρασία. Γενικά, τα ιοντικά ρευστά που προκύπτουν με ανάμιξη χλωριούχων αλάτων οργανικών κατιόντων (πχ. Ιμιδαζολίου, πυριδινίου, αμμωνίου κλπ) και $AlCl_3$, μπορούν να θεωρηθούν ως «η πρώτη γενιά» των ιοντικών ρευστών. Παρόλα αυτά, η εξέλιξή τους και οι εφαρμογές τους περιορίστηκαν, λόγω της υγροσκοπικής τους φύσης [23-24]. Στις διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές, τα ιοντικά ρευστά ονομάζονται συχνά, υγρά οργανικά άλατα, τηγμένα άλατα ή ιοντικά τήγματα, ενώ οι συντομογραφίες με τις οποίες αποδίδονται στην ξένη βιβλιογραφία είναι «ILs» (*ionic liquids, ιοντικά ρευστά*), «NAILs» (*non-aqueous ionic liquids, μη υδατικά ιοντικά ρευστά*), «OILs» (*organic ionic liquids, οργανικά ιοντικά ρευστά*) και «RTILs» (*room temperature ionic liquids, ιοντικά ρευστά σε θερμοκρασία δωματίου*).

Τα ιοντικά ρευστά αποτελούνται από ένα μεγάλου μεγέθους οργανικό κατιόν και ένα πολύ μικρότερου μεγέθους ανιόν, το οποίο μπορεί να είναι οργανικό ή ανόργανο. Η διαφορά των ιοντικών ρευστών, σε σχέση με τα άλατα, είναι ότι τα ιοντικά ρευστά δεν κρυσταλλώνονται εύκολα, λόγω της ογκώδους και ασύμμετρης δομής των κατιόντων τους. Οι σχεδόν άπειροι συνδυασμοί ανιόντων και κατιόντων, επιτρέπουν ευελιξία στις ιδιότητές τους. Γενικά, το ανιόν, επηρεάζει τη σταθερότητα του ιοντικού ρευστού στο νερό και στον αέρα, ενώ το κατιόν, είναι υπεύθυνο για τη θερμοκρασία τήξεως και τη διαλυτότητα. Έχει παρατηρηθεί ότι, όσο αυξάνεται το μέγεθος και η ασυμμετρία του κατιόντος, τόσο μειώνεται το σημείο τήξεως του ιοντικού ρευστού. Τα πλέον συνήθη κατιόντα και ανιόντα των ιοντικών ρευστών παρουσιάζονται στα Σχήματα 1.2.1 και 1.2.2, αντίστοιχα [23].



Σχήμα 1.2.1. Τα πιο συχνά απαντώμενα κατιόντα των ιοντικών ρευστών: (α) N αλκυλο-πυριδίνιο, (β) 1,3-διάλκυλο-ιμιδαζόλιο, (γ) N, N διάλκυλο - πυρρολιδίνιο, (δ) τεταρτοταγές αμμώνιο και (ε) τεταρτοταγές φωσφόνιο.



Σχήμα 1.2.2. Συνήθη ανιόντα των ιοντικών ρευστών. Από αριστερά προς τα δεξιά, αυξάνεται η διαλυτότητα τους στο νερό.

Κατιόντα: Το κατιόν των ιοντικών ρευστών είναι συνήθως μια ογκώδης οργανική δομή με χαμηλή συμμετρία που δίνει άλατα με χαμηλό σημείο τήξεως [23,25]. Η πλειοψηφία των ιοντικών ρευστών βασίζεται σε παράγωγα του ιμιδαζολίου (*imidazolium*), του πυριδινίου (*pyridinium*), του πυρρολιδινίου (*pyrrolidinium*) και των τεταρτοταγών αμμωνίου (*quaternary ammonium*) και φωσφονίου (*quaternary phosphonium*). Η έρευνα για τις διάφορες εφαρμογές των ιοντικών ρευστών, επικεντρώνεται κυρίως σε εκείνα που έχουν σημείο τήξης χαμηλότερο από τη θερμοκρασία δωματίου, τα οποία αποτελούνται συνήθως από ασύμμετρα κατιόντα.

Ανιόντα: Δεδομένου ότι η φύση του ανιόντος έχει μεγάλη επίδραση σε βασικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ ιοντικών

ρευστών με διαφορετικά ανιόντα [23,26]. Βάσει του ανιόντος, τα ιοντικά ρευστά μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις ομάδες: (α) συστήματα που βασίζονται σε μίγματα $AlCl_3$ και οργανικών αλάτων, όπως το χλωριούχο 1-βούτυλο-3-μέθυλο ιμιδαζόλιο ($[BMIm]Cl$), (β) συστήματα που βασίζονται σε ανιόντα, όπως τα PF_6^- , BF_4^- , και SbF_6^- , (γ) συστήματα που βασίζονται σε ανιόντα όπως τα $[CF_3SO_3]^-$ και $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ και (δ) συστήματα που βασίζονται σε ανιόντα αλκυλοσουλφονικά και αλκυλοθειικά [23, 27-29].

Βέβαια, ενώ στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται μία μεγάλη γκάμα κατιόντων και ανιόντων που μπορεί να συνθέσουν ένα ιοντικό ρευστό, μόνο ένα μικρό μέρος αυτών μπορεί να εφαρμοστεί σε μεταλλουργικές διεργασίες [28] και αυτό συνδέεται με τον απαιτούμενο συνδυασμό των ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει κάθε ιοντικό ρευστό, όπως η δραστηριότητα, η διαλυτότητα και το ιξώδες [2].

1.2.2 Ιδιότητες των ιοντικών ρευστών

Μία ιδιότητα που χαρακτηρίζει τα ιοντικά ρευστά, είναι η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση. Η περιοχή αυτή, κυμαίνεται από $-96\text{ }^\circ\text{C}$ έως $200\text{ }^\circ\text{C}$ συνήθως, επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της κινητικής των αντιδράσεων [2]. Λαμβάνοντας υπόψη πως τα ιοντικά ρευστά είναι άλατα, χαρακτηρίζονται από χαμηλή τάση ατμών. Συνεπώς, τα ιοντικά ρευστά είναι αρκούτως σταθερά σε διάφορες συνθήκες. Επιπλέον, τα ιοντικά ρευστά είναι μη εύφλεκτα [2], έχουν υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα (για μερικά από αυτά, φθάνει και στους $400\text{ }^\circ\text{C}$ [30]) και σχετικά υψηλή αγωγιμότητα [2].

Σημείο Τήξης: Το σημείο τήξης των ιοντικών ρευστών είναι συνήθως, χαμηλότερο των $100\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ τα περισσότερα ιοντικά ρευστά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου ($25\text{ }^\circ\text{C}$). Οι ακριβείς τιμές των σημείων τήξης για τα ιοντικά ρευστά είναι πολύ λίγες, καθώς οι τιμές αυτές, επηρεάζονται έντονα από την παρουσία ακαθαρσιών, αλλά και από τη διαδικασία παραγωγής τους (ψύξη ή θέρμανση)[23,32]. Μελέτες έχουν δείξει ότι, το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι άμεσα εξαρτημένο με τη διάταξη του μορίου του στο χώρο και το είδος του κατιόντος και του ανιόντος που το αποτελούν. Το σημείο τήξης ενός ιοντικού ρευστού, μπορεί να προσαρμοστεί στις εκάστοτε ανάγκες, αλλάζοντας είτε το ανιόν, είτε το κατιόν του. Η επιστήμονας Helen L. Ngo και οι συνεργάτες της [31] ισχυρίζονται ότι,

όσο μεγαλύτερο και ασύμμετρο είναι το κατιόν του ιοντικού ρευστού, τόσο χαμηλότερο είναι το σημείο τήξης του. Τα ιοντικά ρευστά με συμμετρικά κατιόντα έχουν αντίθετα, υψηλότερο σημείο τήξης. Οι ίδιοι επιστήμονες διαπίστωσαν επιπλέον ότι, η ύπαρξη διακλαδισμένων αλκυλοομάδων, όπως η ισοπροπυλική (*isopropyl*), στο κατιόν των ιοντικών ρευστών, έχουν σαν αποτέλεσμα την ανύψωση του σημείου τήξης, αντίθετα με τις γραμμικές αλκυλοομάδες.

Η αύξηση του μεγέθους του ανιόντος, οδηγεί στη μείωση του σημείου τήξεως. Έτσι, το ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου με κατιόν το 1αιθύλο-3μέθυλο-ιμιδαζόλιο έχει διαφορετικό σημείο τήξης, ανάλογα με το ανιόν που θα συνδεθεί. Συγκεκριμένα, εάν αυτό είναι το BF_4^- , το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι $15\text{ }^\circ\text{C}$, εάν είναι το $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, το σημείο τήξης είναι $-3\text{ }^\circ\text{C}$ και εάν είναι το $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$, τότε το σημείο τήξης του ιοντικού ρευστού είναι $-20\text{ }^\circ\text{C}$.

Πητικότητα: Εκτός από τις ευνοϊκές φυσικές και χημικές ιδιότητες, ένα σημαντικό πλεονέκτημα των ιοντικών ρευστών είναι η σχεδόν μηδενική τάση ατμών που έχουν, ακόμη και σε αυξημένες θερμοκρασίες [23].

Τα ιοντικά ρευστά είναι πράγματι μη πτητικά, υπό την έννοια ότι, σε μία περιοχή κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, η τάση ατμών τους είναι αμελητέα. Για τυπικά ιοντικά ρευστά, η κανονική θερμοκρασία ζέσεως (*T_b*), η οποία σχετίζεται με την τάση ατμών τους σε πίεση μίας ατμόσφαιρας, δεν μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά, καθώς τα ιοντικά ρευστά αποσυντίθενται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έχει αναφερθεί ότι, η τα ιοντικά ρευστά μπορούν να αποσταχθούν σε θερμοκρασίες $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$, αλλά κάτω από σημαντικά μειωμένη πίεση και με πολύ χαμηλό ποσοστό απόσταξης ($<0,01\text{ gh}^{-1}$). Η τάση ατμού των ιοντικών ρευστών παραμένει, ωστόσο, αμελητέα, σε συνθήκες κοντινές στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι, πρακτικά, μπορούν να θεωρηθούν μη πτητικοί διαλύτες [23,33]. Καθώς λοιπόν, τα ιοντικά ρευστά θεωρούνται μη πτητικά, είναι κατά συνέπεια, μη εύφλεκτα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, η ενδεχόμενη απελευθέρωση ατμών από τα ιοντικά ρευστά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, όταν χρησιμοποιούνται σε αυξημένες θερμοκρασίες.

Θερμική Σταθερότητα: Θερμοβαρυτομετρικές αναλύσεις δείχνουν για πολλά ιοντικά ρευστά, θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες γενικά, > 350 °C. Για παράδειγμα, τα ιοντικά ρευστά [Emim]BF₄ και [Bmim]BF₄ είναι αρκούτως σταθερά, μέχρι τη θερμοκρασία 445 °C και 423 °C, αντίστοιχα [23,32]. Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών ρευστών εξαρτάται από τον αριθμό και την ισχύ των δεσμών υδρογόνου των ατόμων που περιλαμβάνονται στο οργανικό κατιόν [5].

Ιξώδες: Το ιξώδες πολλών ιοντικών ρευστών είναι σχετικά υψηλό, σε σύγκριση με τους συμβατικούς μοριακούς διαλύτες. Το ιξώδες, εξαρτάται από τις δυνάμεις van der Waals, τους δεσμούς υδρογόνου και τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στο μόριο μίας ένωσης. Η ικανότητα των φθοριομένων ανιόντων, όπως τα BF₄⁻ και PF₆⁻, να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, οδηγεί στην αύξηση του ιξώδους [23,34]. Η παρουσία των ανιόντων AlCl₄⁻ και Al₂Cl₇⁻ σε όξινο μίγμα, οδηγεί σε σχηματισμό ασθενέστερων δεσμών υδρογόνου και σε πολύ χαμηλότερο ιξώδες. Στην πραγματικότητα, όσο πιο ισχυρές είναι οι δυνάμεις van der Waals, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια που απαιτείται για την μοριακή κίνηση. Για ένα μεγάλο μέρος των ιοντικών ρευστών, το ιξώδες αναφέρεται ότι κυμαίνεται από 10 έως 500 mPas, σε θερμοκρασία δωματίου[23]. Το ιξώδες των ιοντικών ρευστών μπορεί να επηρεάσει τα φαινόμενα μεταφοράς, όπως η διάχυση, τα οποία βελτιώνονται σημαντικά από την ανάδευση, την ανάμιξη και τις διάφορες λειτουργίες άντλησης[23]. Γενικά, το ιξώδες των ιοντικών ρευστών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα περισσότερα ιοντικά ρευστά, η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία υπακούει στο Νόμο Arrhenius [28]

Πυκνότητα: Τα ιοντικά ρευστά έχουν κατά κανόνα, μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες και το νερό, η οποία κυμαίνεται από 1 έως 1,6 g cm⁻³ [23]. Η πυκνότητά τους εξαρτάται από τον τύπο του κατιόντος κυρίως, αλλά και του ανιόντος. Γενικά, όσο υψηλότερη η μοριακή μάζα του κατιόντος του ιοντικού ρευστού, τόσο χαμηλότερη είναι η πυκνότητά του. Έτσι, τα ιοντικά ρευστά που διαθέτουν μεγάλου μήκους αλκυλικές αλυσίδες στο κατιόν έχουν μικρότερες πυκνότητες από εκείνα που διαθέτουν μικρές αλυσίδες ή αρωματικούς δακτυλίους. Στον ακόλουθο Πίνακα 1.2.1, παρουσιάζονται οι

πυκνότητες διαφόρων ιοντικών ρευστών (25 °C) που έχουν ως ανιόν το CF_3SO_3^- και περιλαμβάνουν στο κατιόν τους διάφορα παράγωγα του ιμιδαζολίου (Im).

Πίνακας 1.2.1. Πυκνότητα ιοντικών ρευστών του ιμιδαζολίου (E: ethyl-, M: methyl-, B: butyl-).

| Κατιόν | Αριθμός ατόμων C στις αλκυλικές ομάδες | Ανιόν | Πυκνότητα (g cm^{-3}) |
|---------------------|--|----------------------------|----------------------------------|
| [EMIm] | 3 | CF_3SO_3^- | 1,39 |
| [E ₂ Im] | 4 | | 1,33 |
| [BMIm] | 5 | | 1,29 |
| [BEIm] | 6 | | 1,27 |

Ο τύπος του ανιόντος του ιοντικού ρευστού επιδρά επίσης στην πυκνότητά του. Ανάλογα με το ανιόν, η σειρά αύξησης της πυκνότητας των ιοντικών ρευστών που περιέχουν το ίδιο κατιόν είναι: $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^- \approx [\text{BF}_4]^- < [\text{CF}_3\text{CO}_2]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^- < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ [23,34].

Αγωγιμότητα: Μια ελκυστική ιδιότητα των ιοντικών ρευστών είναι η αγωγιμότητα τους που τα καθιστά χρήσιμους διαλύτες και ηλεκτρολύτες σε διάφορες ηλεκτροχημικές διεργασίες [23]. Με βάση το γεγονός ότι τα ιοντικά ρευστά αποτελούνται από ιόντα, θα πρέπει να αναμένεται και η αγωγιμότητά τους να είναι υψηλή. Ωστόσο, η αγωγιμότητα οποιουδήποτε διαλύματος δεν εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των φορτίων, αλλά και από άλλους παράγοντες, μεταξύ των οποίων το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος των ιόντων και την ιοντική κινητικότητα. Το μεγάλο μέγεθος των κατιόντων των ιοντικών ρευστών μειώνει την ιοντική κινητικότητα που με τη σειρά της, οδηγεί σε χαμηλές τιμές αγωγιμότητας. Επιπλέον, ο σχηματισμός ιοντικών ζευγών και/ή η συσσωμάτωση ιόντων οδηγεί σε μειωμένη αγωγιμότητα. Γενικά, τα ιοντικά ρευστά παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα τιμών αγωγιμότητας, το οποίο εκτείνεται από 0,1 έως 20 mS cm^{-1} [23,32]. Η αγωγιμότητα των ιοντικών ρευστών είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους τους και ως εκ τούτου, τα ιοντικά ρευστά με υψηλό ιξώδες παρουσιάζουν χαμηλή αγωγιμότητα [23,34]. Γενικά, βρέθηκαν υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας για τα ιοντικά ρευστά με βάση το ιμιδαζόλιο, σε σύγκριση με τα ιοντικά ρευστά με βάση το τεταρτοταγές αμμώνιο.

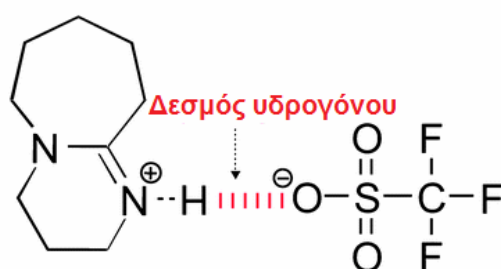
Ηλεκτροχημικό «παράθυρο»: Εξ' ορισμού, το ηλεκτροχημικό παράθυρο ενός ηλεκτρολύτη καθορίζεται από το εύρος των τιμών των ηλεκτροχημικών δυναμικών, μεταξύ των οποίων ο ηλεκτρολύτης ούτε ανάγεται, ούτε οξειδώνεται. Λόγω του στενού ηλεκτροχημικού τους παραθύρου, η χρήση υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών στην ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων είναι περιορισμένη, καθώς τα μέταλλα που είναι περισσότερο δραστικά από το υδρογόνο δεν αποτίθενται καθοδικά, σε τέτοια διαλύματα ηλεκτρολυτών. Αντίθετα με του υδατικούς ηλεκτρολύτες, τα ιοντικά ρευστά έχουν σημαντικά μεγαλύτερα ηλεκτροχημικά παράθυρα, με εύρος 4,5 - 5 V, τα οποία είναι παρόμοια με ή ελαφρώς μεγαλύτερα από εκείνα που βρέθηκαν στους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Τα ιοντικά ρευστά, λόγω του ηλεκτροχημικού τους παραθύρου, παίζουν βασικό ρόλο στην ηλεκτραπόθεση των δραστικών μετάλλων και των ημιαγωγών. Σε γενικές γραμμές, τα μεγάλα ηλεκτροχημικά παράθυρα των ιοντικών ρευστών έχουν ανοίξει την πόρτα για την ηλεκτραπόθεση δραστικών μετάλλων και ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου, κάτι που μέχρι πρόσφατα, μπορούσε να γίνει μόνο με τηγμένα άλατα, σε υψηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα, το Al, το Mg, το Si, το Ge, και οι σπάνιες γαίες μπορούν να ληφθούν από RTILs. Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών ρευστών επιτρέπει την ηλεκτραπόθεση μετάλλων, όπως των Ta, Nb, V, Se και πιθανώς πολλών άλλων, σε αυξημένη θερμοκρασία [23,27,34,36].

1.2.3 Σύνθεση των ιοντικών ρευστών

A. Ιοντικά ρευστά, ως πρωτικοί διαλύτες

Η κατηγορία αυτή των ιοντικών ρευστών, η οποία στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται ως *protic ionic liquids* (PILs), σχηματίζεται με τη μετάθεση ενός πρωτονίου σε ένα ισομοριακό μίγμα, στο οποίο συνυπάρχει ένα οξύ κατά Brønsted και μία βάση κατά Brønsted. Η βασική διαφορά μεταξύ των PILs και των υπολοίπων ιοντικών ρευστών, είναι η παρουσία αυτού του ανταλλάξιμου πρωτονίου. Το πρωτόνιο αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου, μεταξύ του οξέος και της βάσης και σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να σχηματιστεί ένα δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Η σύνθεση ενός πρωτικού ιοντικού ρευστού μπορεί να πραγματοποιηθεί: (i) είτε μέσω εξουδετέρωσης μιας

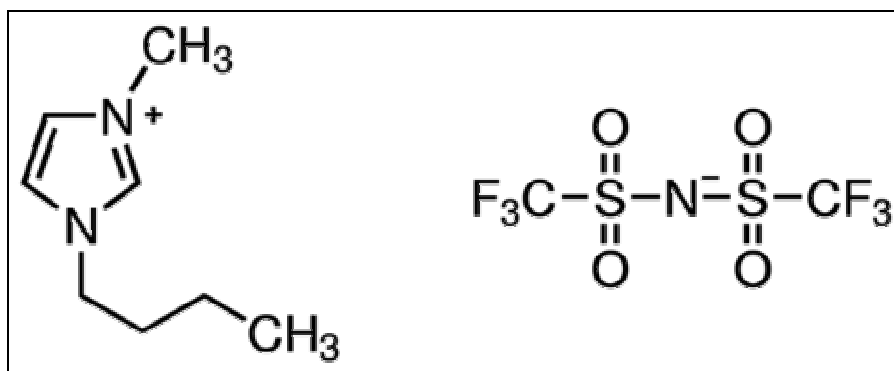
βάσης, η οποία συνήθως είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη από οργανικά ή ανόργανα οξέα, (ii) είτε από τη σύνθεση οξέος / βάσης κατά Brønsted, όπου το κατιόν είναι μια πρωτοταγής αμίνη της μορφής RNH_3^+ και R(OH)NH_3^+ και συνδυάζεται με οργανικά ανιόντα της μορφής RCOO^- και R(OH)COO^- ή με ένα ανόργανο ανιόν [37]. Τα PILs διατηρούν τα βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών ρευστών, όπως η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή πτητικότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα [38], ενώ δεν αναμειγνύονται με το νερό, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Στο Σχήμα 1.2.3, παρουσιάζεται σχηματικά, η δομή ενός πρωτικού ιοντικού ρευστού.



Σχήμα 1.2.3. Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone- CF_3SO_3

B. Ιοντικά ρευστά, ως απρωτικοί διαλύτες

Σε αυτή την κατηγορία, περιλαμβάνεται ο μεγαλύτερος αριθμός ιοντικών ρευστών. Τα ιοντικά ρευστά αυτά, θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH , NH_2 και COOH [30]. Στην κατηγορία των απρωτικών ιοντικών ρευστών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως *aprotic ionic liquids* (AILs), το ρόλο που παίζει το πρωτόνιο στα πρωτικά ιοντικά ρευστά, τον αναλαμβάνουν διάφοροι υποκατάστατες (συνήθως, ομάδες αλκυλίων). Η σημαντικότερη ιδιότητα των απρωτικών ιοντικών ρευστών είναι η ιδιαίτερα χαμηλή τάση ατμών [39], ενώ άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, είναι η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, η αναμιξιμότητα με υδατικούς διαλύτες, λόγω της υδρόφιλης πολικής κεφαλής και η χαμηλή αγωγιμότητα, σε σύγκριση με τα PILs. Στο Σχήμα 1.2.4 δίνεται παραστατικά η δομή ενός απρωτικού ιοντικού ρευστού της οικογένειας του ιμιδαζολίου.



Σχήμα 1.2.4. Δομή του απρωτικού ιοντικού ρευστού 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1.2.4 Τοξικότητα των ιοντικών ρευστών

Ο κύριος λόγος, για τον οποίο πιστεύεται πως τα ιοντικά ρευστά είναι μη τοξικά, προκύπτει από τις μη πτητικές τους ιδιότητες που τα καθιστούν πιθανά «πράσινα» υποκατάστατα των συμβατικών πτητικών οργανικών διαλυτών [23]. Δυστυχώς, αυτή η «πράσινη» εικόνα είναι άστοχη και πρόσφατα, προκάλεσε την ευαισθητοποίηση των χημικών, ειδικά εκείνων που εργάζονται στον τομέα της «πράσινης» χημείας. Είναι εύκολο να διαπιστωθεί ότι, ορισμένα από τα κατιόντα και ανιόντα που συμμετέχουν στη σύνθεση των ιοντικών ρευστών είναι επικίνδυνα, γι' αυτό είναι ίσως λάθος να υποτεθεί ότι, οι κίνδυνοι αυτών των πρόδρομων ουσιών θα εξαφανιστούν, έπειτα από τη μετατροπή τους σε ιοντικά ρευστά [23]. Από την άλλη πλευρά, η διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους καθιστά περίπλοκη τη διερεύνηση της τοξικότητας των ιοντικών ρευστών. Παρόλο που τα ιοντικά ρευστά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση του κινδύνου ρύπανσης του αέρα, η απελευθέρωσή τους σε υδάτινα περιβάλλοντα, θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρές μολύνσεις υδάτων, λόγω της πιθανής τοξικότητάς τους και της πολύ μικρής βιοαποικοδόμησής τους. Εξαιτίας της σχετικής σταθερότητας των χαρακτηριστικών των ιοντικών ρευστών, η συσσώρευση τους στο περιβάλλον καθίσταται βέβαια, εάν εφαρμοστούν σε ευρεία κλίμακα. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει και εξακολουθούν να γίνονται, διάφορες προσπάθειες για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων και βιοανανεώσιμων ιοντικών ρευστών, μέσω τροποποίησης του κατιόντος τους [23,32,40].

1.3 Ιοντικά Ρευστά στην Εξαγωγική Μεταλλουργία

1.3.1 Μη-σιδηρούχα Μέταλλα

Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι τα ιοντικά ρευστά έχουν μεγάλο δυναμικό εφαρμογής, ως διαλύτες και ως ηλεκτρολύτες, στην εξαγωγική μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων. Η ικανότητά τους να διαλυτοποιούν μια μεγάλη ποικιλία οξειδίων και υδροξειδίων μη σιδηρούχων μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες [41], τα καθιστά εξαιρετικούς «πράσινους» διαλύτες. Οι δυνατότητες αυτές, έχουν αποδειχθεί ερευνητικά, με τη χρήση ιοντικών ρευστών για την εξαγωγή χρυσού και αργύρου από τα μεταλλεύματα στα οποία απαντώνται, στην ανάκτηση ουρανίου και πλουτωνίου από υγρά πυρηνικά απόβλητα και στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων, όπως Li, Na, Al, Mg και Ti.

Τα τελευταία χρόνια, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στο πεδίο αυτό, σημειώνοντας μεγάλη πρόοδο. Το 1997, ο Dai και οι συνεργάτες του [41], υπολόγισαν ότι, η διάλυση του UO_3 σε ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου με ανιόν $AlCl_4^-$ ήταν 24,58 mmol/kg, σε θερμοκρασία 65 °C. Η διάλυση του V_2O_5 στο ίδιο ιοντικό ρευστό, μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Bell [41], καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι, το οξείδιο αυτό είναι πολύ διαλυτό σε βασικό (0,15 g/g), αλλά και σε ουδέτερο τήγμα. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι, το V_2O_5 αντιδρά με το όξινο τήγμα του ίδιου ιοντικού ρευστού, σχηματίζοντας την πτητική ένωση $VOCl_3$.

Μέχρι στιγμής, τα ιοντικά ρευστά έχουν μελετηθεί ως διαλύτες σε διαφορετικά συστήματα εκχύλισης για την εξαγωγή των μετάλλων μετάπτωσης, του χρυσού και του αργύρου, από τα συμπυκνώματά τους. Στην πλειονότητα των μελετών, έχουν χρησιμοποιηθεί ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, τα οποία είναι αναμίξιμα με το νερό. Ειδικότερα, ο McCluskey και οι συνεργάτες του [41] έχουν διερευνήσει τη χρήση του $[C_4mim][BF_4^-]$ για την εκχύλιση χαλκοπυρίτη με τη χρήση $Fe(BF_4)_3$ ως μέσου εκχύλισης. Τα αποτελέσματα έδειξαν και ότι η ανάκτηση του χαλκού έφθασε σε ποσοστό 90% και ότι το σύστημα ιοντικού ρευστού / νερού / $Fe(BF_4)_3$ οδήγησε σε ταχύτερη διαδικασία εκχύλισης, από εκείνη του συστήματος νερού / $Fe(BF_4)_3$. Ο Whitehead και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη χρήση του ιοντικού ρευστού $[C_4mim][HSO_4^-]$, σε συνδυασμό με θειουρία (παράγοντας συμπλοκοποίησης) και $Fe_2(SO_4)_3$ (οξειδωτικός παράγοντας) για την εκχύλιση

χρυσού και αργύρου από ένα συμπύκνωμα που αποτελείται από χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη [42]. Σύμφωνα με την έρευνά τους, οι ανακτήσεις του χρυσού ήταν μεγαλύτερες από 85% και του αργύρου, μεγαλύτερες από 60%, όντας σημαντικά καλύτερες, από εκείνες που επιτυγχάνονται με το υδατικό σύστημα εκχύλισης H_2SO_4 / θειουρία / $Fe_2(SO_4)_3$, ενώ η διαδικασία εκχύλισης ήταν σχετικά επιλεκτική για το χρυσό και τον άργυρο, σε σχέση με τα άλλα μέταλλα που υπήρχαν στο συμπύκνωμα (Cu, Zn, Pb, Fe). Η ίδια επιστημονική ομάδα, αναφέρει την επιτυχή διάλυση χρυσού, αργύρου και των βασικών μετάλλων Cu, Zn, Pb και Fe, χρησιμοποιώντας το ιοντικό ρευστό $[C_4mim][CF_3SO_3]$ [42]. Εκτός από τα αναμίξιμα με το νερό ιοντικά ρευστά, έχει μελετηθεί από τον Binnemans και τους συνεργάτες του [41] και η ικανότητα των μη αναμίξιμων ιοντικών ρευστών που βασίζονται κυρίως, στο κατιόν της βεταίνης (Hbet), για τη διάλυση μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων μετάλλων. Η μέθοδος που μελετήθηκε πειραματικά, απέδειξε την επιλεκτική ικανότητα του ιοντικού ρευστού $[Hbet][Tf_2N]$ να διαλύσει αρκετά μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια, όπως τα PbO , ZnO , CdO , HgO , CuO , Ag_2O , NiO , PdO , MnO και UO_3 , συμπεριλαμβανομένων και εκείνων των τρισθενών σπάνιων γαιών όπως τα Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 . Αντίθετα, τα οξείδια του σιδήρου, του κοβαλτίου, του αλουμινίου και του πυριτίου, παραμένουν αδιάλυτα ή πολύ ασθενώς διαλυτά στο ίδιο ιοντικό ρευστό [43-44].

Λόγω του υδροφοβικού του χαρακτήρα, τα μέταλλα που διαλύονται στο ιοντικό ρευστό $[Hbet][Tf_2N]$, μπορούν να εξαχθούν από αυτό με κατεργασία του με ένα όξινο υδατικό διάλυμα (*solvent extraction*) και στη συνέχεια, μπορούν να ανακτηθούν με συμβατικές μεθόδους ανάκτησης, όπως η καταβύθιση, ως υδροξείδια. Η ίδια επιστημονική ομάδα έχει επεκταθεί και στον τομέα της έρευνας και σε άλλα καρβοξυλικά ιοντικά ρευστά [45]. Επιπλέον, ο Abbott και οι συνεργάτες του έχουν πραγματοποιήσει εκτεταμένες μελέτες για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας των μεταλλικών οξειδίων σε μια ποικιλία ιοντικών ρευστών που καλούνται «ευτηκτικοί διαλύτες» (*Deep Eutectic Solvents DES*)". Πρόκειται κυρίως για ένα μίγμα του χλωριδίου της χολίνης με ουρία σε αναλογία μορίων 1:2, με σημείο τήξης τους 12 °C [46]. Η ουρία μπορεί να αντικατασταθεί, είτε με παρόμοιες ενώσεις, όπως η θειουρία (*thiourea*) και διάφορα αμίδια (*acetamide*, *benzamide*), είτε με ενώσεις που είναι δότες υδρογονοκατιόντων,

όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες και οι αμίνες [47,48] σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο μια μεγάλη ομάδα «ευτηκτικών διαλυτών» που προσομοιάζουν στα ιοντικά ρευστά και γιαυτό αποτελούν μια υποκατηγορία τους. Η διαλυτότητα διαφόρων οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης που μετρήθηκε σε αυτούς τους ιοντικούς διαλύτες βρέθηκε υψηλή για αρκετά από αυτά, όπως το V_2O_5 , ZnO και CrO_3 και χαμηλή έως πολύ χαμηλή για άλλα, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, το νικέλιο και τα οξειδία του χαλκού [49]. Επίσης, ο ιοντικός διαλύτης χλωρίδιο της χολίνης / ουρία εφαρμόστηκε σε πιλοτική κλίμακα, για την ανάκτηση του Zn και του Pb από τη σκόνη ηλεκτρικής κάμινου τόξου (*EAF-dust*) των χαλυβουργιών [50]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, ο Pb και ο Zn μπορούν να ανακτηθούν επιλεκτικά από τη σκόνη αυτή, ενώ ο σίδηρος και το αλουμίνιο παρέμειναν αδιάλυτα στο στερεό υπόλειμμα της κατεργασίας.

1.3.2 Σπάνιες Γαίες

Η έρευνα για τη διαλυτότητα των σπανίων γαιών σε ιοντικά ρευστά επικεντρώνεται κυρίως, σε άλατα των μετάλλων των σπανίων γαιών. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του Branco και των συνεργατών του μελέτησε τη διαλυτότητα του $LaCl_3$ σε διαφορετικά ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου [52]. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, έδειξαν πολύ χαμηλές διαλυτότητες. Για παράδειγμα, 100 g του ιοντικού ρευστού $[C_4mim]PF_6$ (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), μπόρεσαν να διαλύσουν μόνο 0,658 mg $LaCl_3$, σε θερμοκρασία δωματίου. Γενικά, η διαλυτότητα του $LaCl_3$ σε ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου βρέθηκε μεγαλύτερη σε αυτά με το ανιόν BF_4^- από ότι σε εκείνα, με το ανιόν PF_6^- [51-52].

Η διαλυτότητα του $LaCl_3$ μελετήθηκε επίσης από την ερευνητική ομάδα του Tsuda και των συνεργατών του [53] στο σύστημα $AlCl_3$ - $[C_2mim]Cl$. Παρατήρησαν ότι, η μέγιστη διαλυτότητα του $LaCl_3$ εμφανίστηκε όταν επικρατούσαν υψηλές συγκεντρώσεις των χλωροαργιλικών ανιόντων $[Al_2Cl_7]^-$ πράγμα που συμβαίνει όταν η γραμμομοριακή αναλογία $AlCl_3 / [C_2mim]Cl$ είναι ίση με 2 στο ιοντικό σύστημα $AlCl_3$ - $[C_2mim]Cl$. Η μέγιστη διαλυτότητα του $LaCl_3$ στους 25 °C ήταν 45 ± 5 mmol/kg που αντιστοιχεί σε 1,1 g/100g ιοντικού ρευστού. Η αντίδραση που θεωρήθηκε για τη διάλυση αυτή, είναι η ακόλουθη [51]:



Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ανάλογων ερευνών για τη διάλυση του Sc σε ιοντικά ρευστά, όπου μελετήθηκε η διάλυση του $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (*Scandium(III) triflate*) σε ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, το $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ παρουσίασε μικρή διαλυτότητα στο $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$, αλλά πολύ μεγαλύτερη στα ιοντικά ρευστά $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ και $[\text{C}_4\text{mim}](\text{OTf})$ [51,54]. Αντίστοιχη συμπεριφορά είχε επίσης και το άλας του δυσπροσίου $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (*Dysprosium(III) triflate*) στα ίδια ιοντικά ρευστά [51,55].

Ο Mehdi και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη διαλυτότητα αλάτων του Ce(IV) σε ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου [56]. Τα άλατα του Ce(IV) που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ και $\text{Ce}(\text{OTf})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Μια γενική παρατήρηση ήταν, πως τα άλατα του Ce(IV) μπορούν με δυσκολία να διαλυθούν στα ιοντικά ρευστά. Από τα άλατα που μελετήθηκαν, μόνο το CAN και το $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ (άνυδρο και ένυδρο), ήταν διαλυτά [51,56].

Για την επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα των αλάτων των λανθανιδών σε ιοντικά ρευστά, υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ενδείξεις ότι η διαλυτότητα αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, όπως άλλωστε συμβαίνει και με πολλούς διαλύτες [51].

Όσον αφορά στα οξειδία των σπανίων γαιών, η διαλυτότητά τους μελετήθηκε σε μια ομάδα ιοντικών ρευστών που ονομάζονται *TSILs* (*task-specific ionic liquids*). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η διαλυτότητα των οξειδίων των τρισθενών σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ και παρατηρήθηκε ότι η διαλυτότητά τους έπαιρνε υψηλές τιμές ακόμα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος [57]. Η υψηλή διαλυτότητα, αποδίδεται σύμφωνα με την έρευνα [57], στην παρουσία της όξινης ομάδας $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ που αποτελεί το κατιόν του εν λόγω ιοντικού ρευστού ($[\text{Hbet}]$) και αντιδρά με τα οξειδία των σπανίων γαιών (Ln_2O_3), σύμφωνα με μια αντίδραση οξέος-βάσεως, δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις, της μορφής $[\text{Ln}(\text{bet})_3][\text{Tf}_2\text{N}]$ [51,57].

Σύμφωνα με άλλη έρευνα [58], η χρήση του ιοντικού ρευστού νιτρικού αιθυλαμμωνίου (EAN) με χημικό τύπο $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3^+\cdot\text{NO}_3^-$, μπορεί να επιτύχει διάλυση του LaCl_3 και του Cs_2UCl_6 , τουλάχιστον κατά 0,05 mol/L, σε θερμοκρασία

25 °C. Το τετρασθενές ουράνιο που βρίσκεται στο Cs_2UCl_6 μπορεί να οξειδωθεί σε αυτό το ιοντικό ρευστό σε εξασθενές (*uranyl*), κατά την αντίδραση:



Με την προσθήκη Li_2O σε αυτά τα διαλύματα, σχηματίζονται ιζήματα των La_2O_3 και UO_3 . Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι, το ίζημα, το οποίο ανακτούμε από διαλύματα που αρχικά είχαν αναλογία $\text{U} : \text{La} = 1 : 1$, βρέθηκαν να έχουν αναλογία $\text{U} : \text{La} = 4 : 1$. Η στέρεη φάση δηλαδή, έχει εμπλουτιστεί σε ουράνιο, σε αντίθεση με το διάλυμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην χαμηλότερη διαλυτότητα του UO_3 , σε σχέση με τη διαλυτότητα του La_2O_3 , στο ιοντικό ρευστό νιτρικό αιθυλαμμώνιο [51,58].

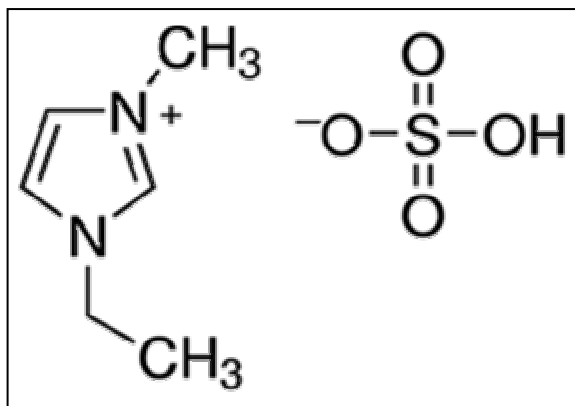
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

2.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

2.1.1 Ιοντικά ρευστά

Στη παρούσα Διπλωματική Εργασία το ιοντικό ρευστό που χρησιμοποιήθηκε για την διάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών ήταν της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου (*1-Ethyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulfate*), [Emim]HSO₄. Το ιοντικό ρευστό (Σχήμα 2.1.1), ήταν υψηλής καθαρότητας προϊόν της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων SIGMA-ALDRICH.

Το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου, [Emim]HSO₄, έχει χημικό τύπο C₆H₁₂N₂O₄S και μοριακό βάρος 208,24 g/mol. Πρόκειται για ένα αρκετά ιξώδες υγρό με χρυσοκίτρινο χρώμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.1, το ιοντικό ρευστό δομείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν (HSO₄⁻, όξινο θειικό ανιόν). Το οργανικό κατιόν αποτελείται από έναν πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου (N), το ένα εκ των οποίων είναι τεταρτοταγές (θέση 3) και ενωμένο με ένα μεθύλιο, ενώ το άλλο (θέση 1) είναι συνδεδεμένο με ένα αιθύλιο (C₂H₅⁻).



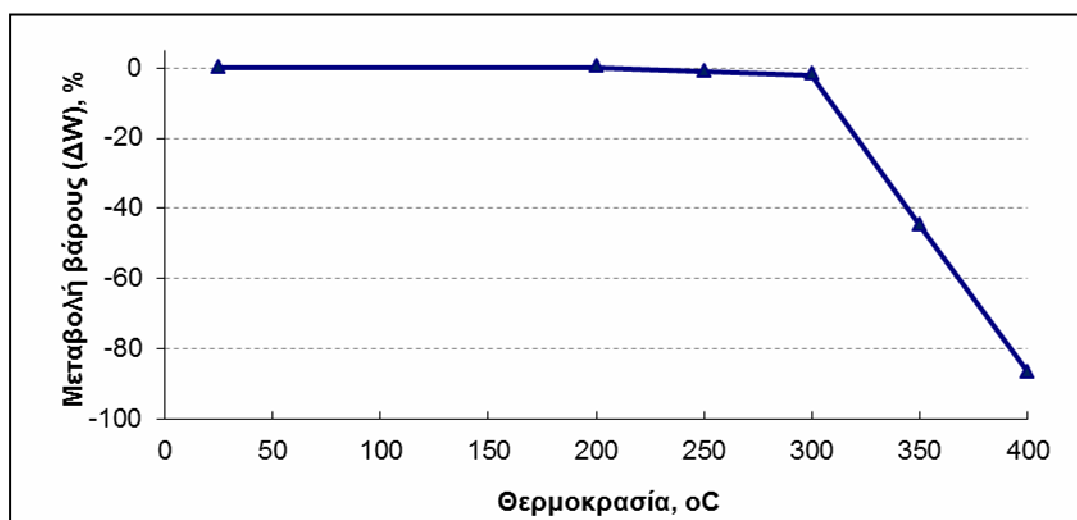
Σχήμα 2.1.1. Δομή του ιοντικού ρευστού 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Emim]HSO₄)

Από προηγούμενη έρευνα που έχει γίνει στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχ. Μεταλλείων – Μετ/γών [59] έχουν προσδιοριστεί πειραματικά, η πυκνότητα και το ιξώδες του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, σε διάφορες θερμοκρασίες (Πίνακας 2.1.1).

Πίνακας 2.1.1. Πειραματικές μετρήσεις της πυκνότητας και του ιξώδους του ρευστού [Emim]HSO₄.

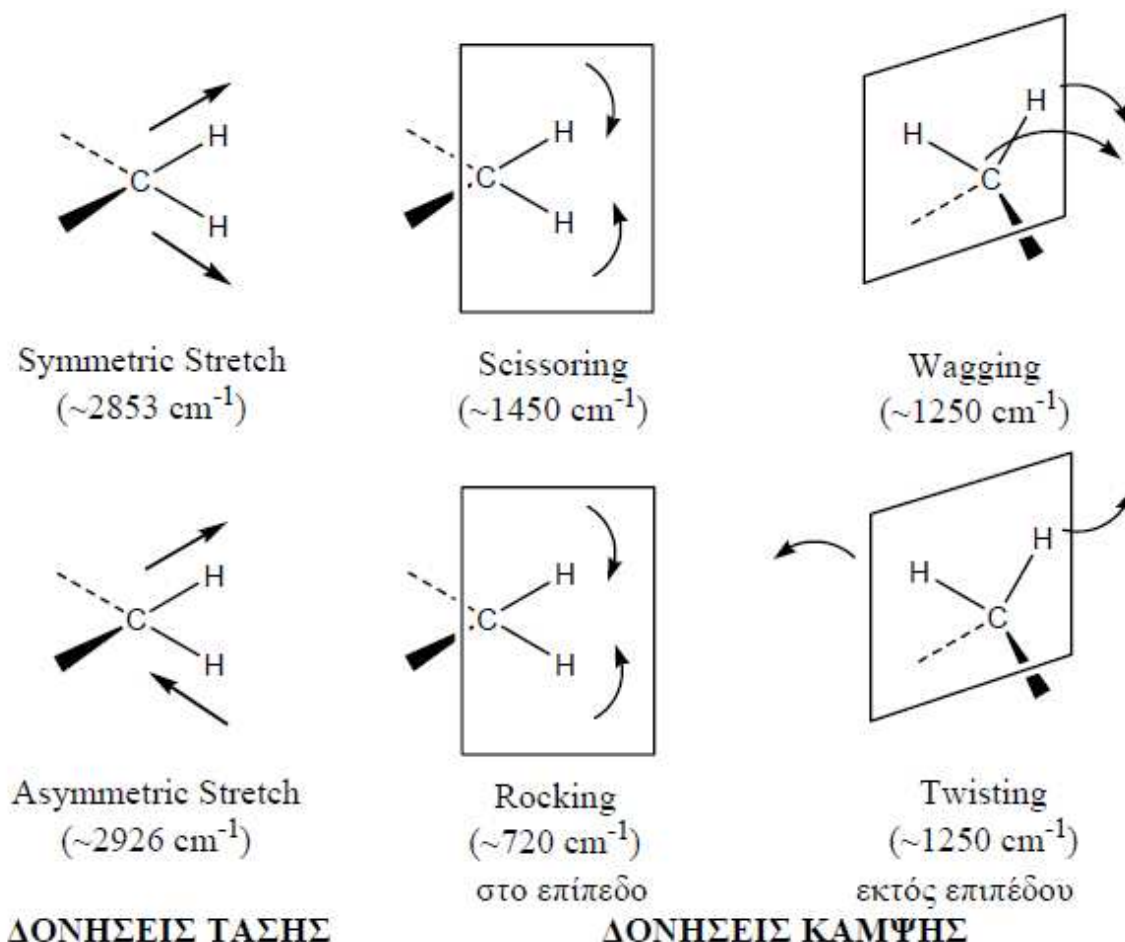
| Θερμοκρασία (°C) | Πυκνότητα (kg/m ³) | Ιξώδες (mPa·s) |
|------------------|--------------------------------|----------------|
| 25 | 1367 | - |
| 30 | 1342 | 1150 |
| 60 | 1330 | 225 |
| 90 | 1318 | 105 |

Από την ίδια έρευνα, έχει επίσης μελετηθεί η μεταβολή του βάρους του ιοντικού ρευστού, συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.1.2), έτσι ώστε να προσδιοριστεί η θερμοκρασία θερμικής διάσπασής του, η οποία είναι περίπου 250 °C).



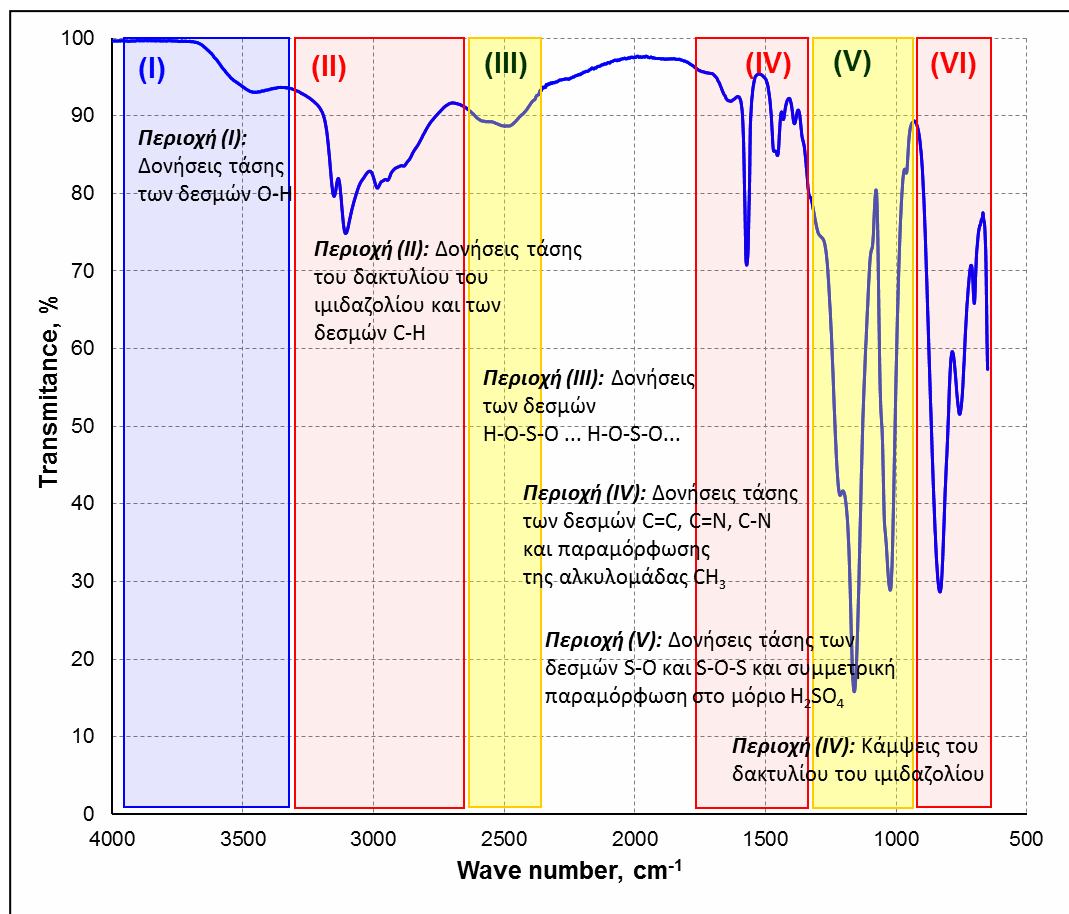
Σχήμα 2.1.2. Προσδιορισμός της θερμοκρασίας θερμικής διάσπασης του [Emim]HSO₄.

Ο χαρακτηρισμός του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ συμπληρώθηκε με την ανάλυση του με τη μέθοδο υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης ή δονήσεις κάμψης των δεσμών των μορίων [60]. Οι δονήσεις κάμψης, υποδιαιρούνται σε διάφορες κατηγορίες, όπως το *wagging*, το *rocking*, το *twisting* ή το *scissoring*, κ.λπ. όπου η διαφορά μεταξύ τους βρίσκεται στο τρόπο παραμόρφωσης της δομής των μορίων γύρω από ένα δεσμό (Σχήμα 2.1.3) [59].



Σχήμα 2.1.3. Είδη παραμορφώσεων της δομής μιας χημικής ένωσης.

Για την ανάλυση του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ με τη μέθοδο FTIR χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου ακτινοβολίας *Spectrum 100* της εταιρείας *Perkin Elmer* που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. Το όργανο αυτό, παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης υγρών δειγμάτων, μέσω του εξαρτήματος ATR (*Attenuated Total Reflection accessory*). Η ανάλυση FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ έγινε χρησιμοποιώντας την τεχνική ATR, ενώ το αντίστοιχο φάσμα ελήφθηκε, μέσω του λογισμικού του προγράμματος *Spectrum v 6.3.4* (2008, Perkin Elmer, Inc.). Στο Σχήμα 2.1.4 που ακολουθεί, δίνεται το διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.



Σχήμα 2.1.4. Διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.4, στο διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού διακρίνονται έξι περιοχές παραμορφώσεων. Αν εξαιρέσει κανείς την περιοχή που βρίσκεται στην περιοχή των μεγάλων κυματαριθμών, όπου απαντώνται κυρίως, παραμορφώσεις που σχετίζονται με τους δεσμούς στο μόριο του νερού (H-O, -OH), οι τρεις μεταξύ των περιοχών αυτών, αναφέρονται στις παραμορφώσεις που συμβαίνουν στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου και γενικά, στους δεσμούς του κατιόντος του ιοντικού ρευστού, ενώ οι άλλες δύο, στις παραμορφώσεις που συμβαίνουν στους δεσμούς του ανιόντος του ιοντικού ρευστού. Στον Πίνακα 2.1.2 συνοψίζονται τα εύρη κυματαριθμών των περιοχών αυτών, ενώ αναφέρονται οι παραμορφώσεις που αποδίδονται στις σημαντικότερες κορυφές του διαγράμματος του Σχήματος 2.1.4.

Πίνακας 2.1.2. Περιοχές κυματαριθμών του διαγράμματος FTIR του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.

| <i>Περιοχή κυματαριθμών (cm⁻¹)</i> | <i>Σημαντικότερες κορυφές (cm⁻¹)</i> | <i>Παραμορφώσεις</i> | <i>Αναφορά</i> |
|---|---|--|----------------|
| (I): 4000 - 3400 | 3457 | Δονήσεις δεσμών H-O και -OH | [61] |
| (II): 3200 - 2800 | 3151 | Δονήσεις των δεσμών του δακτυλίου του ιμιδαζολίου (συμμετρικές τάσεις δεσμών HC(4)C(5)H και δονήσεις του δεσμού C(2)H) | [62-63] |
| | 3107 | | |
| | 2985 | Συμμετρικές τάσεις του δεσμού N-CH ₃ | [62-63] |
| (III): 2600 - 2450 | 2497 | Τάσεις δεσμών του HSO ₄ | [61,64] |
| (IV): 1900 - 1350 | 1572 | Δονήσεις τάσεων των δεσμών C=C, C=N και κάμψεων του δεσμού C-N | [62-63, 65] |
| | 1455 | Συμμετρικές τάσεις του δακτυλίου του ιμιδαζολίου | [65] |
| | 1390 | Κάμψεις των δεσμών C-H, εκτός επιπέδου | [65] |
| | 1210 | Κάμψεις δεσμών S=O | [64] |
| (V): 1350 - 950 | 1160 | Συμμετρικές τάσεις του δεσμού S-O | [61,64] |
| | 1088 | Συμμετρικές δονήσεις δεσμών της ομάδας SO ₄ ⁻² | [64] |
| | 1023 | Τάσεις δεσμών του HSO ₄ ⁻ | [64] |
| | 958 | Ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών S-(OH) Δονήσεις των δεσμών N-H | [61,66] |
| (VI): 950 - 650 | 830 | Συμμετρικές κάμψεις του δακτυλίου του ιμιδαζολίου, εντός επιπέδου | [63, 65-66] |
| | 757 | Ασύμμετρες κάμψεις του δακτυλίου του ιμιδαζολίου, εκτός επιπέδου | [65-66] |
| | 700 | Κάμψεις των δεσμών C-H-C | [62-63,65-66] |

2.1.2 Οξείδια των Σπανίων Γαιών

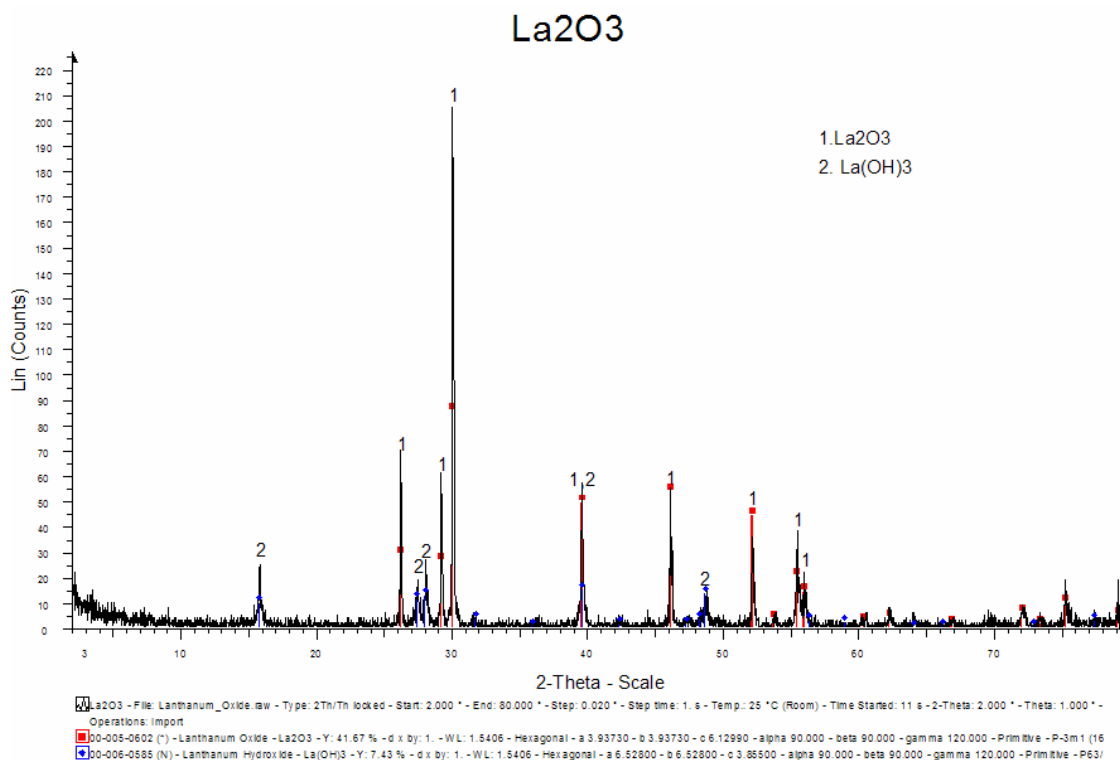
Τα οξείδια των σπανίων γαιών που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία είναι: (α) το οξείδιο του λανθανίου (La_2O_3), (β) το οξείδιο του νεοδυμίου (Nd_2O_3), (γ) το οξείδιο του δυσπροσίου (Dy_2O_3) και (δ) το οξείδιο του υτρίου (Y_2O_3). Τα οξείδια αυτά (Εικόνα 2.1.1), ήταν υψηλής καθαρότητας χημικά αντιδραστήρια με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- (α) Το οξείδιο του Λανθανίου (*Lanthanum oxide, La_2O_3*) ήταν καθαρότητας $\geq 99,5\%$, είχε μέγεθος κόκκων -325 mesh ή μικρότερο από 44 μm και ήταν εμπορικό προϊόν της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων MERCK.
- (β) Το οξείδιο του Νεοδυμίου (*Neodymium oxide, Nd_2O_3*) ήταν εμπορικό προϊόν της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων Alfa Aesar, είχε πολύ υψηλή καθαρότητα, $\geq 99,9\%$ και κοκκομετρία -325 mesh ή -44 μm .
- (γ) Το οξείδιο του Δυσπροσίου (*Dysprosium oxide, Dy_2O_3*) ήταν εμπορικό προϊόν της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων Alfa Aesar, πολύ υψηλής καθαρότητας, $\geq 99,9\%$ και κοκκομετρία -325 mesh ή -44 μm .
- (δ) Το οξείδιο του Υτρίου (*Yttrium oxide, Y_2O_3*) προμηθεύτηκε από την εταιρεία χημικών αντιδραστηρίων Alfa Aesar και είχε πολύ υψηλή καθαρότητα, $\geq 99,9\%$ και μέγεθος κόκκων μικρότερο από 10 μm .

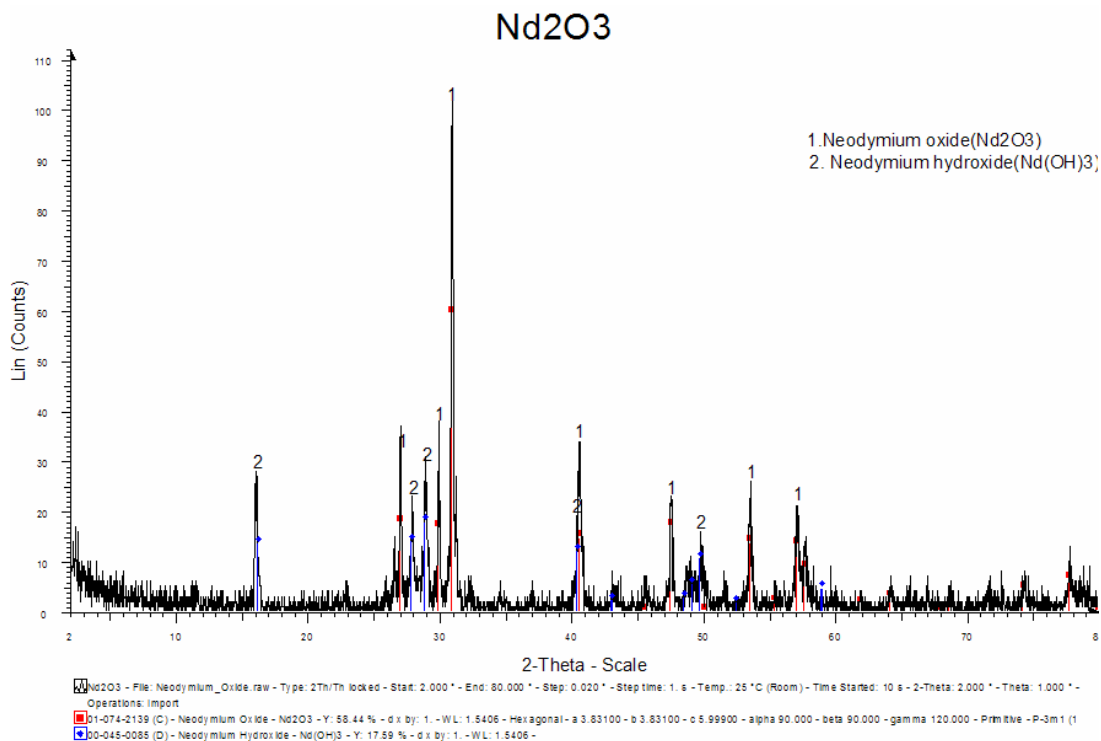


Εικόνα 2.1.1. Υψηλής καθαρότητας οξειδία του (α) Νεοδυμίου, (β) Δυσπρωσίου, (γ) Υτρίου και (δ) Λανθανίου που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία.

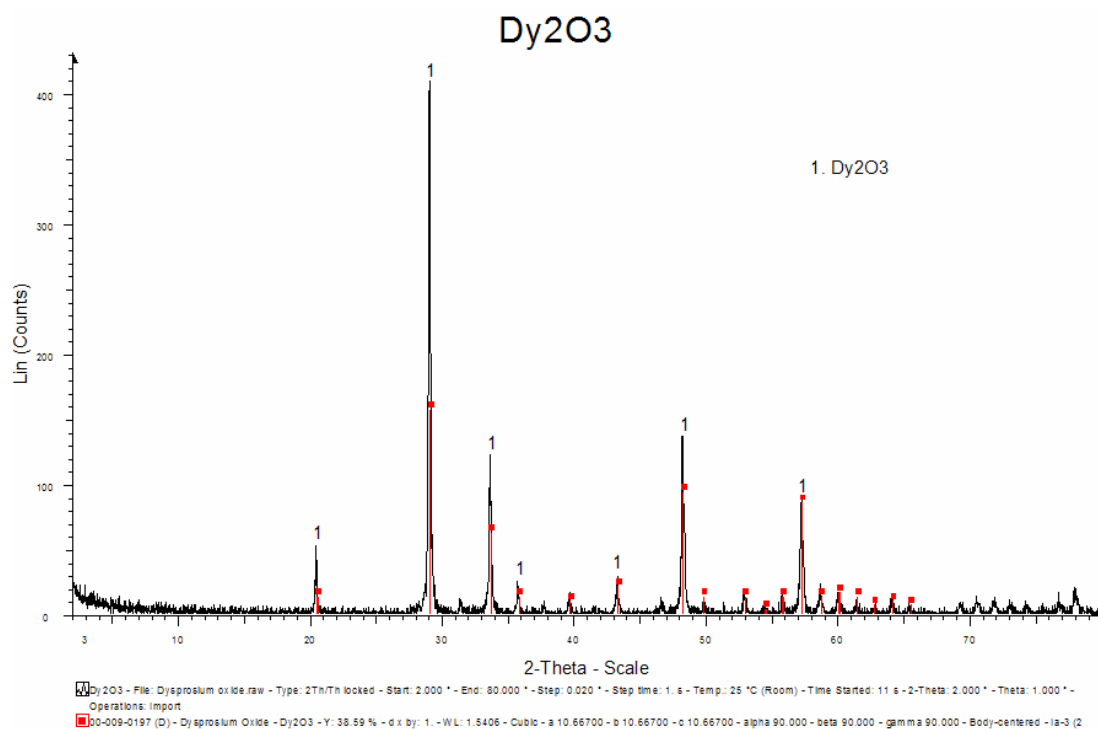
Ο χαρακτηρισμός των οξειδίων των σπανίων γαιών που προαναφέρονται, περιλαμβάνει την ορυκτολογική τους ανάλυση τους με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας με ακτίνες X (XRD). Για την ορυκτολογική ανάλυση των οξειδίων, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) SIEMENS D8 που βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Για την ανάλυση κάθε οξειδίου, εφαρμόστηκαν συνθήκες λειτουργίας του οργάνου 40 kV, 30 mA και χρησιμοποιήθηκε CuK α ακτινοβολία ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Τα στερεά δείγματα σαρώθηκαν με ταχύτητα $2^\circ/\text{min}$ σε περιοχή 2θ από 5° ως 100° . Τα ακτινοδιαγράμματα των ορυκτολογικών αναλύσεων παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.1.5 – 2.1.8 που ακολουθούν. Στα διαγράμματα αυτά, σημειώνονται επίσης, όλες οι ορυκτολογικές φάσεις που απαντήθηκαν σε κάθε οξείδιο.



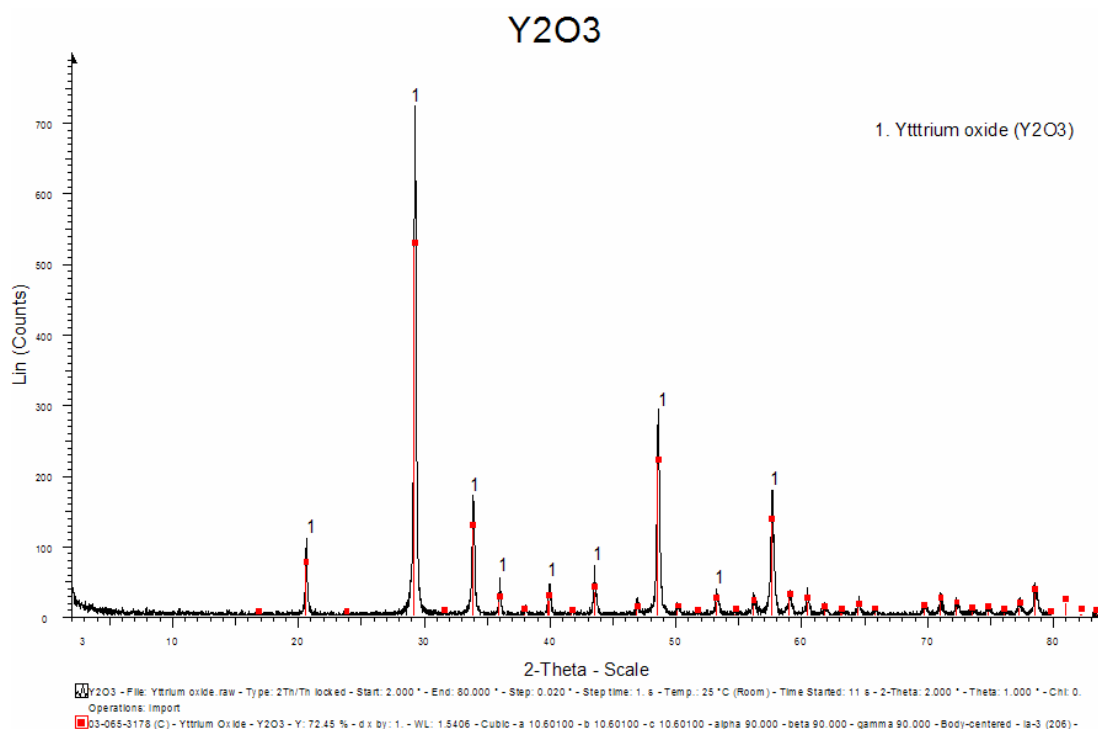
Σχήμα 2.1.5. Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Λανθανίου, La₂O₃.



Σχήμα 2.1.6. Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Νεοδυμίου, Nd₂O₃.



Σχήμα 2.1.7. Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Δυσπρωσίου, Dy₂O₃.



Σχήμα 2.1.8. Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Υττρίου, Y₂O₃.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.1.5, το οξειδίο του λανθανίου περιέχει επιπλέον, ελάχιστη ποσότητα υδροξειδίου του λανθανίου ($\text{La}(\text{OH})_3$), πιθανόν ως αποτέλεσμα ατελούς θερμικής διάσπασης κατά την παρασκευή του. Επίσης, το οξειδίο του νεοδυμίου περιέχει μικρή ποσότητα υδροξειδίου του νεοδυμίου ($\text{Nd}(\text{OH})_3$) (Σχήμα 2.1.6), ενώ τα οξειδία του δυσπροσίου (Σχήμα 2.1.7) και του υτρίου (Σχήμα 2.1.8) δεν περιέχουν κάποια άλλη ορυκτολογική φάση.

2.1.3 Συμπύκνωμα Ευδιαλύτη (*Eudialyte*)

Η εκχύλιση μετάλλων των σπανίων γαιών με το ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ μελετήθηκε επίσης, σε συμπύκνωμα μεταλλεύματος ευδιαλύτη, το οποίο παραχωρήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας από τη Σουηδική Εταιρεία TASMEN Metals Ltd, εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων σπανίων γαιών. Στο συμπύκνωμα αυτό, δόθηκε ο κωδικός *NKA-C*.

Ο χαρακτηρισμός του συμπυκνώματος *NKA-C* περιλαμβάνει τη **χημική ανάλυση**, την **κοκκομετρική ανάλυση** και την **ορυκτολογική ανάλυση**, για τον προσδιορισμό της κατανομής του μεγέθους των κόκκων του. Επιπλέον, έγινε **μικροσκοπική παρατήρηση** του συμπυκνώματος σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Η **χημική ανάλυση** του συμπυκνώματος έγινε με δύο μεθόδους: (α) της διάλυσης στερεού δείγματος με τη χρήση τεσσάρων οξέων (HClO_4 , HF , HNO_3 και HCl) και της σύντηξης στερεού δείγματος με μίγμα $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και KNO_3 / διάλυσης σε HNO_3 . Η ανάλυση του συμπυκνώματος με την κάθε μία μέθοδο έγινε εις διπλούν.

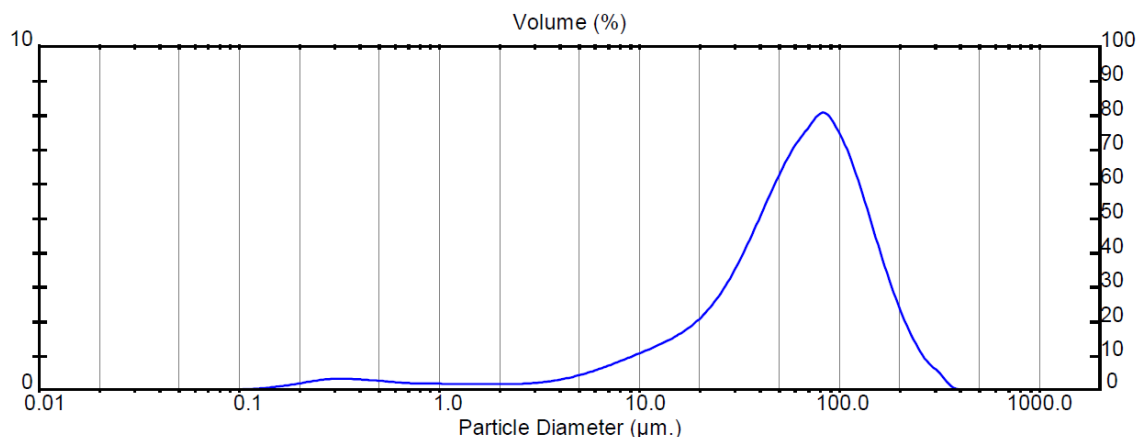
Σύμφωνα με τη μέθοδο της διάλυσης στερεού δείγματος σε τέσσερα οξέα, προζυγισμένη ποσότητα (περίπου 0,25 g) του συμπυκνώματος τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο από Teflon, όπου προστέθηκαν 10 ml HClO_4 (70-75% w/w), 2ml HNO_3 (65% w/w) και 20 ml HF (40% w/w). Ακολούθησε θέρμανση μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια, ξεπλύθηκαν τα τοιχώματα του χωνευτηρίου με απιονισμένο νερό και προστέθηκαν 4 ml HCl (37% w/w). Ακολούθησε θέρμανση σχεδόν μέχρι ξηρού και οι πλύσεις επαναλήφθηκαν άλλες δύο φορές. Το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη όγκου 100 ml και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα οδηγήθηκε προς χημική ανάλυση.

Σύμφωνα με τη μέθοδο της σύντηξης με $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / διάλυσης σε HNO_3 , προζυγισμένη ποσότητα συμπυκνώματος (περίπου 1 g) προστέθηκε, μαζί με

συγκεκριμένες ποσότητες $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ και KNO_3 (συντηκτικά υλικά), σε χωνευτήριο πλατίνας. Το προς ανάλυση στερεό αναμείχθηκε πολύ καλά με τα συντηκτικά υλικά εντός του χωνευτηρίου και το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, σε θερμοκρασία $1000\text{ }^\circ\text{C}$, όπου παρέμεινε για 2 h. Στη συνέχεια, το θερμό χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 100 mL απιονισμένο νερό και 10 mL πυκνό διάλυμα HNO_3 , όπου παρέμεινε για 48 ώρες, μέχρι την πλήρη διάλυση του τήγματος. Το τελικό διάλυμα, μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη, όγκου 200 mL και συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Το διάλυμα αυτό οδηγήθηκε προς χημική ανάλυση.

Στα διάλυμα που προέκυψαν και με τις δύο μεθόδους, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των σπανίων γαιών, Y, La, Ce, Nd, Tb και Dy με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (*Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP MS*) και των υπολοίπων μετάλλων, με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*). Στον Πίνακα 2.1.3 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων του συμπυκνώματος για βασικά στοιχεία των σπανίων γαιών, καθώς και για τα σημαντικότερα άλλα μέταλλα που απαντώνται στο συμπύκνωμα, αναγόμενα σε οξειδία μετάλλων, όπως προέκυψαν από την εφαρμογή και των δύο μεθόδων. Σύμφωνα με τον Πίνακα 2.1.3, πρόκειται για ένα στερεό, πλούσιο σε πυρίτιο, σίδηρο, νάτριο και αλουμίνιο, αλλά και σε ασβέστιο, κάλιο και μαγγάνιο, με ολική περιεκτικότητα οξειδίων σπανίων γαιών (*Total Rare Earth Oxides, TREO*), περίπου 1,6 % κβ.

Η **κοκκομετρική ανάλυση** έγινε με τη μέθοδο διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (*Low Angle Laser Light Scattering – LALLS*) στον αναλυτή MASTERSIZER 500 της εταιρείας MALVERN που βρίσκεται εγκατεστημένος στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π. Η μέθοδος αυτή, είναι μια οπτική μέθοδος μέτρησης της κατανομής και του μεγέθους των σωματιδίων, η οποία στηρίζεται στη τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1.9.



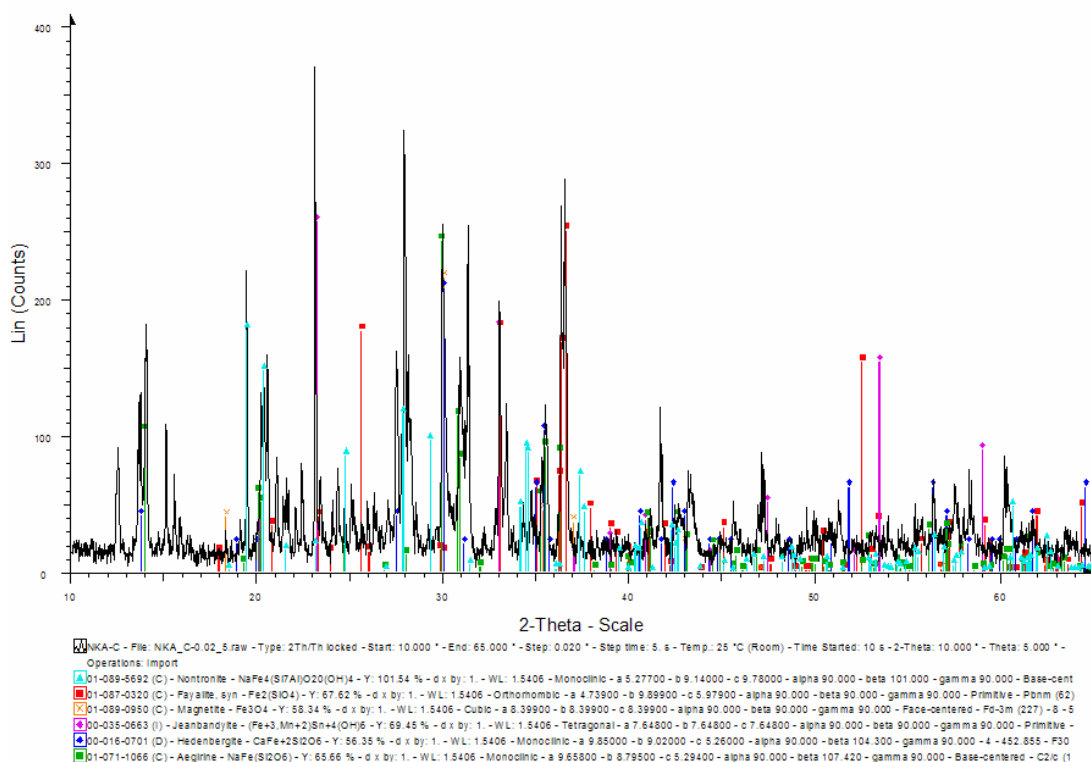
Σχήμα 2.1.9. Κοκκομετρική ανάλυση συμπυκνώματος ΝΚΑ-С.

Από την κοκκομετρική ανάλυση του συμπυκνώματος ευδιαλύτη προκύπτει ότι το μέγεθος των κόκκων του κυμαίνεται από 0,07 μm μέχρι 490,45 μm και η μέση διάμετρος κόκκων (d_{50}) είναι 63,31μm. Από το Σχήμα 2.1.9, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η κοκκομετρία του συμπυκνώματος ακολουθεί μια σχεδόν κανονική κατανομή. Αυτό σημαίνει πως υπάρχει μια σχετική ομοιογένεια κόκκων στο συμπύκνωμα.

Πίνακας 2.1.3. Χημική ανάλυση του συμπυκνώματος ΝΚΑ-С.

| Στοιχείο | Μέθοδος διάλυσης με οξέα | | Μέθοδος σύντηξης / διάλυσης | | Μέσος όρος (%) |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| | Ανάλυση (1) | Ανάλυση (2) | Ανάλυση (1) | Ανάλυση (2) | |
| | (mg/k) | | | | |
| Y | 0,48 | 0,47 | 0,45 | 0,23 | 0,41 |
| La | 0,15 | 0,16 | 0,14 | 0,14 | 0,15 |
| Ce | 0,35 | 0,34 | 0,33 | 0,16 | 0,30 |
| Nd | 0,19 | 0,18 | 0,17 | 0,17 | 0,18 |
| Sm | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,05 |
| Tb | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Dy | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Οξείδιο | | | | | |
| SiO ₂ | - | - | 50,30 | 50,51 | 50,41 |
| Al ₂ O ₃ | 10,15 | 10,15 | 9,94 | 8,70 | 9,73 |
| Fe ₂ O ₃ | 15,07 | 14,91 | 14,18 | - | 14,72 |
| CaO | 1,24 | 1,63 | 0,85 | 2,49 | 1,55 |
| MgO | 0,40 | 0,40 | 0,32 | - | 0,37 |
| Na ₂ O | 12,37 | 12,33 | 12,25 | - | 12,32 |
| K ₂ O | 1,37 | 1,38 | - | - | 1,38 |
| MnO | 0,71 | 0,72 | 0,71 | - | 0,72 |

Η **ορυκτολογική ανάλυση** του συμπυκνώματος του ευδιαλύτη, έγινε όπως περιγράφεται προηγουμένως, για την ορυκτολογική ανάλυση των καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών. Στο Σχήμα 2.1.10 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του συμπυκνώματος, μαζί με τις ορυκτολογικές φάσεις, στις οποίες αποδόθηκαν οι κυριότερες κορυφές του διαγράμματος.

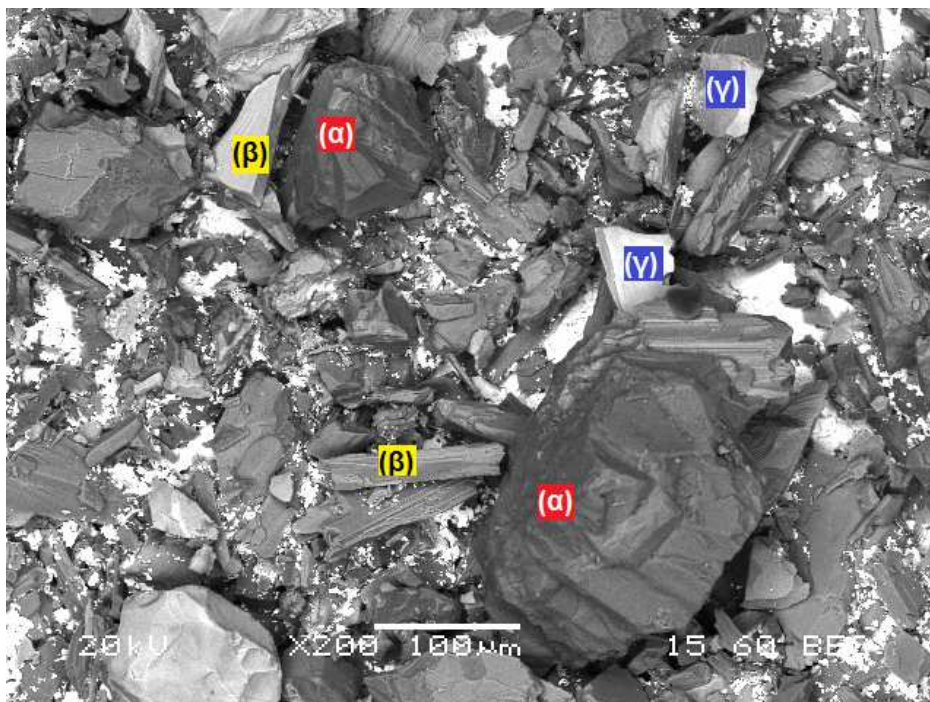


Σχήμα 2.1.10. Διάγραμμα XRD του συμπυκνώματος NKA-C.

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.1.10, οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις που απαντώνται στο συμπύκνωμα είναι:

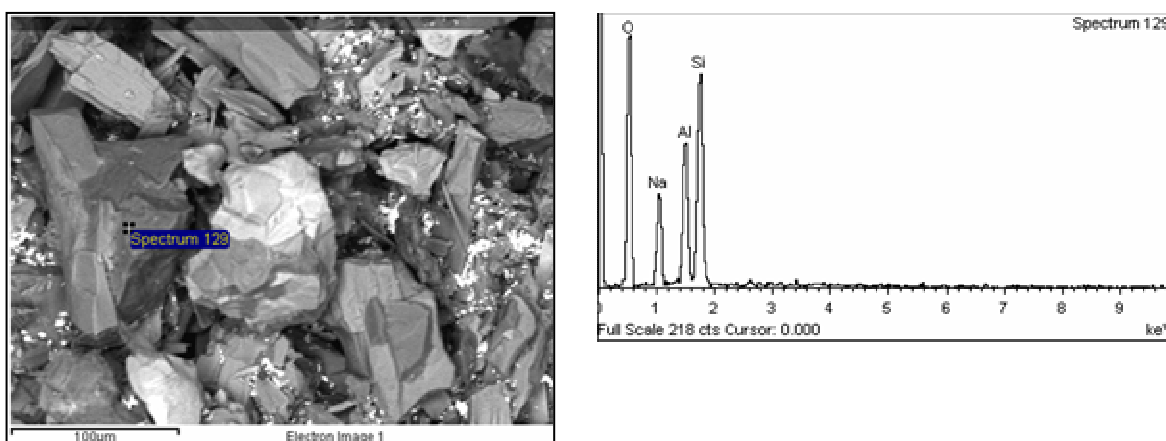
- Νοντρονίτης, (*Nontronite*) – $\text{NaFe}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
- Φαγιαλίτης, (*Fayalite*) – $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$
- Μαγνητίτης, (*Magnetite*) – Fe_3O_4
- Εδενβεργίτης, (*Hedenbergite*) – $\text{CaFe}^{+2}\text{Si}_2\text{O}_6$
- Αιγίρινης, (*Aegirine*) – $\text{NaFe}(\text{Si}_2\text{O}_6)$

Η **μικροσκοπική παρατήρηση** έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM, και η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Jeol JSM-6380LV. Στην Εικόνα 2.1.2, φαίνεται η μικροσκοπική δομή του ευδιαλύτη σε μεγέθυνση x200.

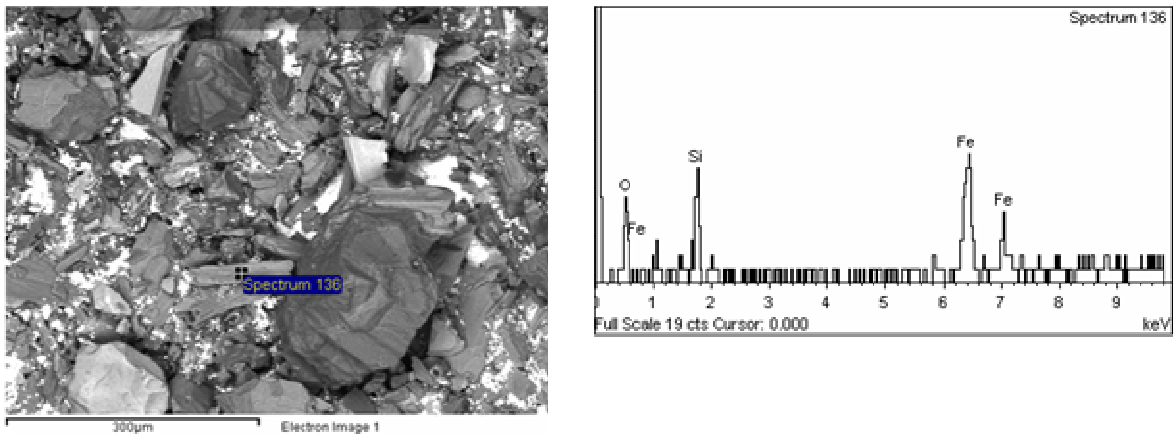


Εικόνα 2.1.2. Φωτογραφία από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

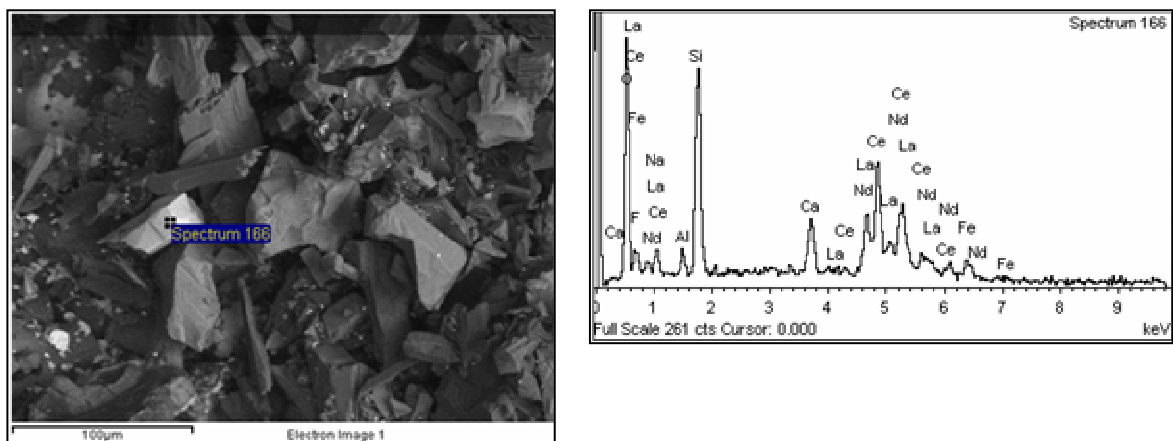
Στην Εικόνα 2.1.2, μπορεί κανείς να διακρίνει τρία χαρακτηριστικά είδη κόκκων, τα οποία σημειώνονται ως (α), (β) και (γ). Οι κόκκοι (α) είναι οι πιο μεγάλοι σε μέγεθος και σκουρόχρωμοι, οι κόκκοι (β) είναι γκρι και πλακοειδείς και οι κόκκοι (γ) είναι οι ανοιχτόχρωμοι. Στις Εικόνες 2.1.3 - 2.1.5 που ακολουθούν παρουσιάζεται η μικροανάλυση των χαρακτηριστικών αυτών ειδών των κόκκων.



Εικόνα 2.1.3. Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (α) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2.



Εικόνα 2.1.4. Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (β) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2.



Εικόνα 2.1.5. Μικροανάλυση (EDS) των κόκκων (γ) που παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.1.2.

Από την ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρατηρούμε τρία διαφορετικά είδη κόκκων (Εικόνα 2.1.2). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1.3, οι κόκκοι (α) της Εικόνας 2.1.2, είναι πλούσιοι σε πυρίτιο, αλουμίνιο και νάτριο, οι οποίοι θα μπορούσαν να αποδοθούν στο ορυκτό νοντρονίτης, $\text{NaFe}_4(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση (Σχήμα 2.1.10). Από την Εικόνα 2.1.4. φαίνεται ότι οι κόκκοι (β) της Εικόνας 2.1.2, είναι πλούσιοι σε πυρίτιο και σίδηρο και θα μπορούσαν να αποδοθούν στο ορυκτό φαγιαλίτης, $\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$, σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση (Σχήμα 2.1.10). Οι κόκκοι (γ) της Εικόνας 2.1.2, είναι πλούσιοι σε πυρίτιο, σίδηρο και σπάνιες γαίες και θα μπορούσαν να αποτελούν κόκκους του ορυκτού ευδιαλύτης, $\text{Na}_4\text{Ca}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}^{2+}_{0.6}\text{Mn}^{2+}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{0.5}$, παρόλο που η φάση αυτή δεν

μπόρεσε να γίνει αντιληπτή κατά την ορυκτολογική ανάλυση. Ο λόγος που ο ευδιαλύτης δεν αναγνωρίστηκε κατά την ορυκτολογική ανάλυση είναι, όπως φαίνεται και από τη χημική ανάλυση, η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα του μεταλλεύματος σε σπάνιες γαίες. Στον Πίνακα 2.1.3, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η συνολική περιεκτικότητα σε οξείδια των σπανίων γαιών είναι περίπου 1,5%, ενώ σε οξείδιο του πυριτίου περίπου 50% και σε οξείδια του αλουμινίου, του σιδήρου και του νατρίου πάνω από 10%, το καθένα. Έτσι είναι πολύ λογικό, κατά την ορυκτολογική ανάλυση, οι κορυφές του ορυκτού ευδιαλύτης να «χάνονται» στο θόρυβο.

2.2 Πειραματικές Διατάξεις και Μεθοδολογία

Σε όλα τα πειράματα εκχύλισης των σπανίων γαιών από τα στερεά δείγματα με χρήση του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, σε υάλινο ποτήρι ζέσεως όγκου 25mL, τοποθετούνταν με τη βοήθεια σύριγγας, 10mL από το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Εντός του ποτηριού, προσθέτονταν επίσης, μαγνητικός αναδευτήρας και το ποτήρι τοποθετούνταν στη συνέχεια, επί εργαστηριακής θερμαινόμενης πλάκας μαγνητικής ανάδευσης που ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο.

Το θερμοστοιχείο βυθιζόταν στο ιοντικό ρευστό, παρέχοντας τη δυνατότητα σε αυτό να φτάσει σε προκαθορισμένη θερμοκρασία, ανάλογα με το πείραμα, και να παραμείνει σε αυτήν, μέσω αυτόματης ρύθμισης από το όργανο ελέγχου της θερμοκρασίας (*controller*). Παράλληλα, ρυθμιζόταν κατάλληλα και η ταχύτητα ανάδευσης, έτσι ώστε να σχηματίζεται στο ιοντικό ρευστό ο χαρακτηριστικός «κώνος ανάδευσης». Μόλις η θερμοκρασία του ιοντικού ρευστού έφτανε στη επιθυμητή τιμή, αυτό παρέμεινε υπό ανάδευση, έτσι ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας.

Εφόσον η θερμοκρασία είχε σταθεροποιηθεί, προστίθετο στο ιοντικό ρευστό ποσότητα στερεού ίση με 1 g, η οποία ζυγιζόταν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Τα στερεά που χρησιμοποιήθηκαν στη Διπλωματική Εργασία παρέμεναν σε εργαστηριακό φούρνο ξήρανσης, σε θερμοκρασία 100 °C, τουλάχιστον 48 ώρες πριν χρησιμοποιηθούν, για την απομάκρυνση τυχόν υγρασίας. Μετά την έξοδό τους από το φούρνο και μέχρι τη ζύγιση της απαιτούμενης ποσότητας, τα στερεά παρέμεναν εντός υάλινου εργαστηριακού ξηραντήρα που έφερε αφυγραντικό υλικό (*silica*). Στη συνέχεια, η μάζα του στερεού προστίθετο στο ιοντικό ρευστό και το σύστημα ιοντικό ρευστό / στερεό παρέμενε υπό ανάδευση και στην προκαθορισμένη θερμοκρασία, για μεν τα καθαρά οξείδια, μέχρι να επιτευχθεί πλήρης διάλυση (δηλαδή, μέχρι το ιοντικό ρευστό να γίνει πάλι διαυγές, όπως διαπιστωνόταν οπτικά), για δε το συμπύκνωμα, προκαθορισμένο χρόνο που ήταν 2 ώρες, 6 ώρες ή 24 ώρες.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος, το ποτήρι ζέσεως απομακρύνονταν από τη θερμαινόμενη πλάκα και η ρευστή φάση μεταφερόταν, στην περίπτωση των πειραμάτων με τα καθαρά οξείδια των σπανίων γαιών, σε ειδικό φιαλίδιο

φυγοκεντρίσεως. Η φυγοκέντριση πραγματοποιούταν στις 8000 στροφές ανά λεπτό, για όσο χρόνο θεωρούνταν απαραίτητος, ανάλογα με το πείραμα. Με το πέρας της φυγοκέντρισης, εφ' όσον λαμβάνονταν μια απολύτως διαυγής ρευστή φάση, αυτή μεταφερόταν σε πλαστικά μπουκαλάκια και στη συνέχεια, προς ανάλυση. Στην περίπτωση του συμπυκνώματος, μετά το πέρας του κάθε πειράματος, ο διαχωρισμός ρευστής / στερεής φάσης έγινε με διήθηση, χρησιμοποιώντας φίλτρο ινών γυαλιού (*fiber glass filter*), διαμέτρου πόρων 1 μm.

Σε όλα τα πειράματα, έγινε χημική ανάλυση της ρευστής φάσης για τον προσδιορισμό των διαφόρων μετάλλων, σύμφωνα με τις μεθόδους AAS και ICP MS, όπως έχουν αυτές περιγραφεί ήδη. Επιπλέον, μετά το τέλος κάθε πειράματος, γινόταν ανάλυση με φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας (*FTIR*), στη ρευστή φάση που προέκυπτε.

2.3 Πειραματικές Σειρές

Πρώτη σειρά πειραμάτων: Στη πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης τεσσάρων καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών (Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Y_2O_3 και La_2O_3) στο ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$. Οι τιμές της θερμοκρασίας που επιλέγηκαν να μελετηθούν ήταν 50, 90, 130, 150, 170 και 210 °C, ενώ η διάρκεια των πειραμάτων μετρήθηκε σε ώρες. Στην ίδια πειραματική σειρά, μελετήθηκε επίσης, η αλληλεπίδραση των διαφόρων οξειδίων των σπανίων γαιών κατά τη διάλυσή τους στο ίδιο ιοντικό ρευστό, χρησιμοποιώντας μίγμα των τεσσάρων καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 και Y_2O_3) που περιείχε 25 % κβ. από το κάθε οξείδιο, σε θερμοκρασία 190 °C και χρονική διάρκεια μία ώρα.

Δεύτερη σειρά πειραμάτων: Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η δυνατότητα εκχύλισης των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό της οικογένειας του ιμιδαζολίου $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ από πραγματικό συμπύκνωμα ευδιαλύτη. Η τιμή της θερμοκρασίας που επιλέγηκε να μελετηθεί αυτή η εκχύλιση, ήταν 190 °C και η διάρκεια της διεργασίας, 2, 6 και 24 ώρες.

Κεφάλαιο 3: Παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων

3.1 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διάλυση καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Το ιοντικό ρευστό που επιλέχθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν, το HSO₄⁻. Επειδή το κατιόν του ιμιδαζολίου δεν έχει μεγάλη ικανότητα συμπλοκοποίησης, συμπεραίνεται ότι, η διάλυση των σπανίων γαιών στηρίζεται σε αντίδρασή τους με το ανιόν του ιοντικού ρευστού. Οι αντιδράσεις που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα μεταξύ των κατιόντων των μετάλλων των σπανίων γαιών Ln³⁺ και του ανιόντος του ιοντικού ρευστού SO₄²⁻, περιγράφονται από τις Εξισώσεις (3.1.1) και (3.1.2).



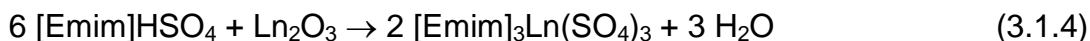
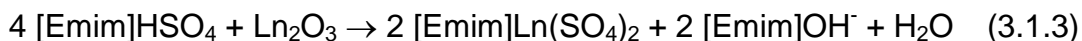
Γενικά, η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου Ln(SO₄)₂⁻ για τα διάφορα μέταλλα των σπανίων γαιών είναι περίπου 50 φορές μεγαλύτερη από αυτή του συμπλόκου Ln(SO₄)⁺, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1.1 [67] και επομένως, η αντίδραση σχηματισμού του συμπλόκου Ln(SO₄)₂⁻ θεωρείται ότι επικρατεί στο σύστημα που μελετάται.

Πίνακας 3.1.1. Σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων Ln(SO₄)₂⁻ (*k*₁) και Ln(SO₄)⁺ (*b*₂), όπου Ln είναι στοιχείο των σπανίων γαιών.

| Κατιόν | Ανιόν | log <i>k</i>₁ | log <i>b</i>₂ |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| La ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,5 | 5,35 |
| Nd ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,43 | 5,17 |
| Y ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,34 | 5,34 |
| Dy ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,43 | 5,18 |
| Ce ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,48 | 5,23 |
| Tb ³⁺ | (SO ₄) ²⁻ | 3,47 | 5,37 |

Παρόλο που οι περισσότεροι ερευνητές αναγνωρίζουν ως θειικά σύμπλοκα των σπανίων γαιών μόνο τα Ln(SO₄)⁺ και Ln(SO₄)₂⁻, ο Sekine (1965), οι McDowell και Coleman (1972) και οι Bilal και Koss (1980) υποστηρίζουν πως έχουν στοιχεία για τη δημιουργία του συμπλόκου Ln(SO₄)₃⁻³ [68].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι αντιδράσεις που προτείνονται για το σύστημα $[Emim]HSO_4 / Ln_2O_3$ δίνονται από τις Εξισώσεις (3.1.3) και (3.1.4).



Από την στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (3.1.3) προκύπτει ότι, 10 mL $[Emim]HSO_4$ (MB = 208,24 g/mol, d = 1,367 g/ml) είναι ικανά να διαλύσουν:

- 5,347 g La_2O_3 (MB = 325,809 g/mol)
- 5,522 g Nd_2O_3 (MB = 336,482 g/mol)
- 3,706 g Y_2O_3 (MB = 225,810 g/mol)
- 6,121 g Dy_2O_3 (MB = 373,998 g/mol)

Αντίστοιχα, από την στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (3.1.4) προκύπτει ότι, 10 mL $[Emim]HSO_4$ είναι ικανά να διαλύσουν:

- 3,565 g La_2O_3
- 3,681 g Nd_2O_3
- 2,471 g Y_2O_3
- 4,081 g Dy_2O_3

Παρόλα αυτά, κατά την προσθήκη της στοιχειομετρικώς υπολογιζόμενης ποσότητας του οξειδίου της κάθε σπάνιας γαίας σε 10 mL ιοντικού ρευστού, σχηματιζόταν μια εξαιρετικά ιξώδης, ζελατινώδης φάση, η οποία εμπόδιζε την ανάδευση του συστήματος και συνεπώς, τη διεξαγωγή του πειράματος. Επιπλέον, μετά το πέρας ενός τέτοιου πειράματος, ο διαχωρισμός μιας πιθανά εναπομένουσας στερεής φάσης από το ιοντικό ρευστό καθίστατο αδύνατος. Το βασικότερο βέβαια ζήτημα, αφορά στο γεγονός ότι, μια τέτοια ιξώδης φάση δε θα μπορούσε ποτέ να βρει εφαρμογή στην μεταλλουργική βιομηχανία. Έτσι, αποφασίστηκε ότι, τα πειράματα διάλυσης των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ θα γίνονται, προσθέτοντας 1g οξειδίων των σπανίων γαιών ή 1g συμπυκνώματος σε 10 mL ιοντικού ρευστού.

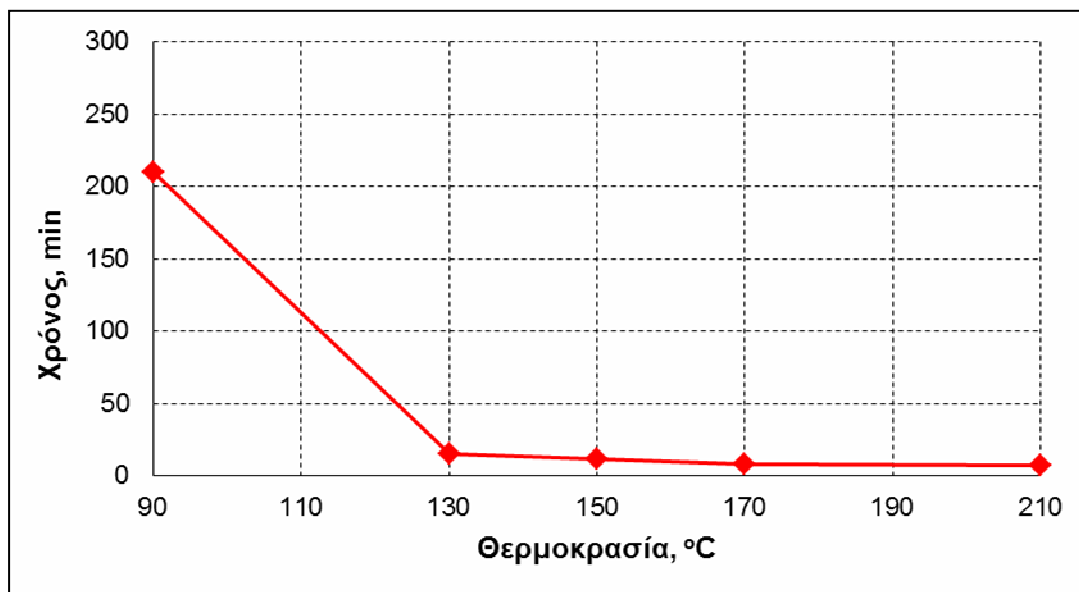
3.1.1 Διάλυση του οξειδίου του Νεοδυμίου

Στον Πίνακα 3.1.2 που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Nd_2O_3 σε όγκο 10 mL του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄. Το ποσό διάλυσης εκφράζεται ως μάζα (g) Nd_2O_3 κατ' όγκο (L) ιοντικού ρευστού.

Πίνακας 3.1.2. Χρόνος πλήρους διάλυσης του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, σε διάφορες θερμοκρασίες.

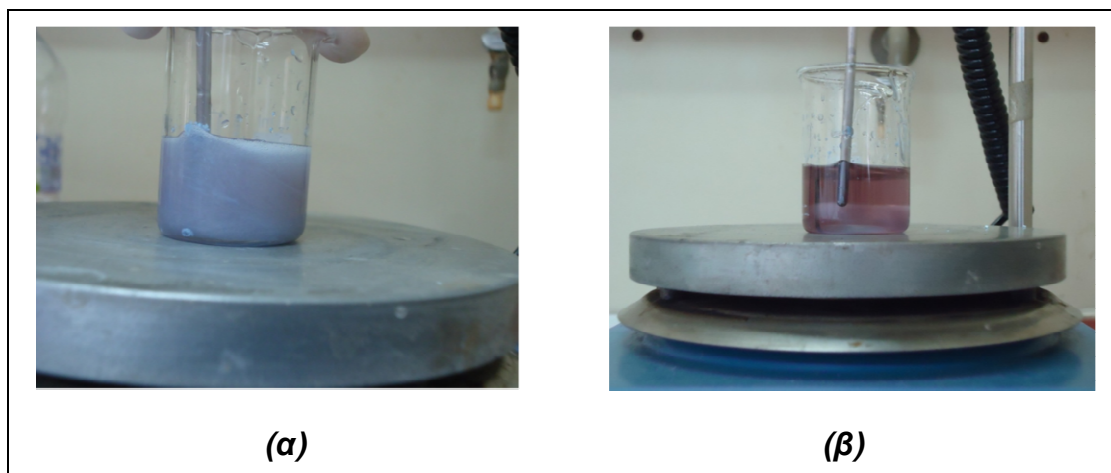
| Θερμοκρασία (°C) | Χρόνος (min) | Διάλυση Nd_2O_3 (g/L- iL) |
|-----------------------------|-------------------------|---|
| 90 | 210 | 110,34 |
| 130 | 15 | 107,21 |
| 150 | 12 | 112,37 |
| 170 | 8 | 117,43 |
| 210 | 7 | 100,03 |

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.2 επιβεβαιώνουν την πλήρη διάλυση του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Ωστόσο, παρατηρείται μικρή υπερεκτίμηση της διάλυσης του οξειδίου του Nd στο ιοντικό ρευστό, γεγονός που οφείλεται στη δυσκολία που παρουσιάστηκε κατά την ανάλυση όλων των στοιχείων των σπανίων γαιών με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα, λόγω της χαμηλής απορρόφησης που παρουσιάζουν, σε σχέση με τη συγκέντρωση. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.1.2, ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάλυση του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ αυξάνεται ραγδαία, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από 90 σε 130 °C. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150 °C, ο χρόνος αυτός ελαχιστοποιείται, χωρίς να μεταβάλλεται ουσιαστικά. Οι παρατηρήσεις αυτές, παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 3.1.1 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.1.1. Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Nd_2O_3 σε 10 mL $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Μετά το πέρας όλων των πειραμάτων, το ρευστό που προκύπτει είναι διαυγές και έχει χρώμα ροζ προς λιλά (Εικόνα 3.1.1).

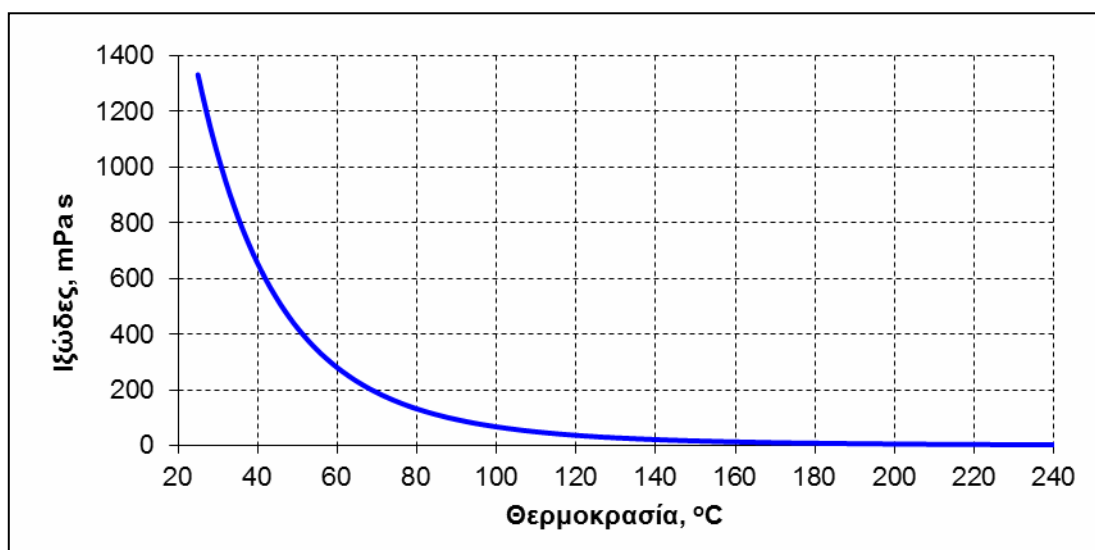


Εικόνα 3.1.1. Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος ιοντικό ρευστό / Nd_2O_3 (α) κατά την έναρξη και (β) με το πέρας της διεργασίας, σε θερμοκρασία 170 °C.

Σύμφωνα με τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διάλυσης του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, μετά την προσθήκη του στερεού και για μικρό χρονικό διάστημα από την έναρξη της διάλυσής του, σχηματίστηκαν μικρά συσσωματώματα στερεού που διαλύθηκαν σταδιακά. Η αντίδραση διάλυσης του Nd_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ είναι εξώθερμη,

καθώς παρατηρήθηκε σημαντική άνοδος της θερμοκρασίας, μέχρι και 20 °C στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, κατά την έναρξη της αντίδρασης της διάλυσης παρατηρήθηκε μακροσκοπικά έντονη δημιουργία φυσαλίδων εντός του ιοντικού ρευστού που αποδόθηκε στο σχηματισμό μορίων νερού, σύμφωνα με τις αντιδράσεις που δίνονται από τις Εξισώσεις (3.1.3) και (3.1.4), το οποίο εξατμίζεται άμεσα, στις υψηλές θερμοκρασίες.

Μολονότι η αντίδραση διάλυσης του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ είναι εξώθερμη και επομένως, θα έπρεπε οι αντιδράσεις των Εξισώσεων (3.1.3) και (3.1.4) να ευνοούνται χαμηλές θερμοκρασίες και να δυσκολεύεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το παράδοξο αυτό εξηγείται, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη ραγδαία μείωση του ιξώδους του ιοντικού ρευστού που συμβαίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1.2. [59]. Ο υπολογισμός του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας στο Σχήμα 3.1.2 έγινε σύμφωνα με την εξίσωση Arrhenius, $\eta = \eta_0 e^{(E_n/RT)}$, για την οποία υπολογίστηκαν οι παράμετροι E_n (36,40 kJ / mol) και η_0 ($4,39 \times 10^{-4}$ mPa.s), βάσει πειραματικών μετρήσεων που έγιναν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας Ε.Μ.Π., σε προγενέστερη ερευνητική εργασία.

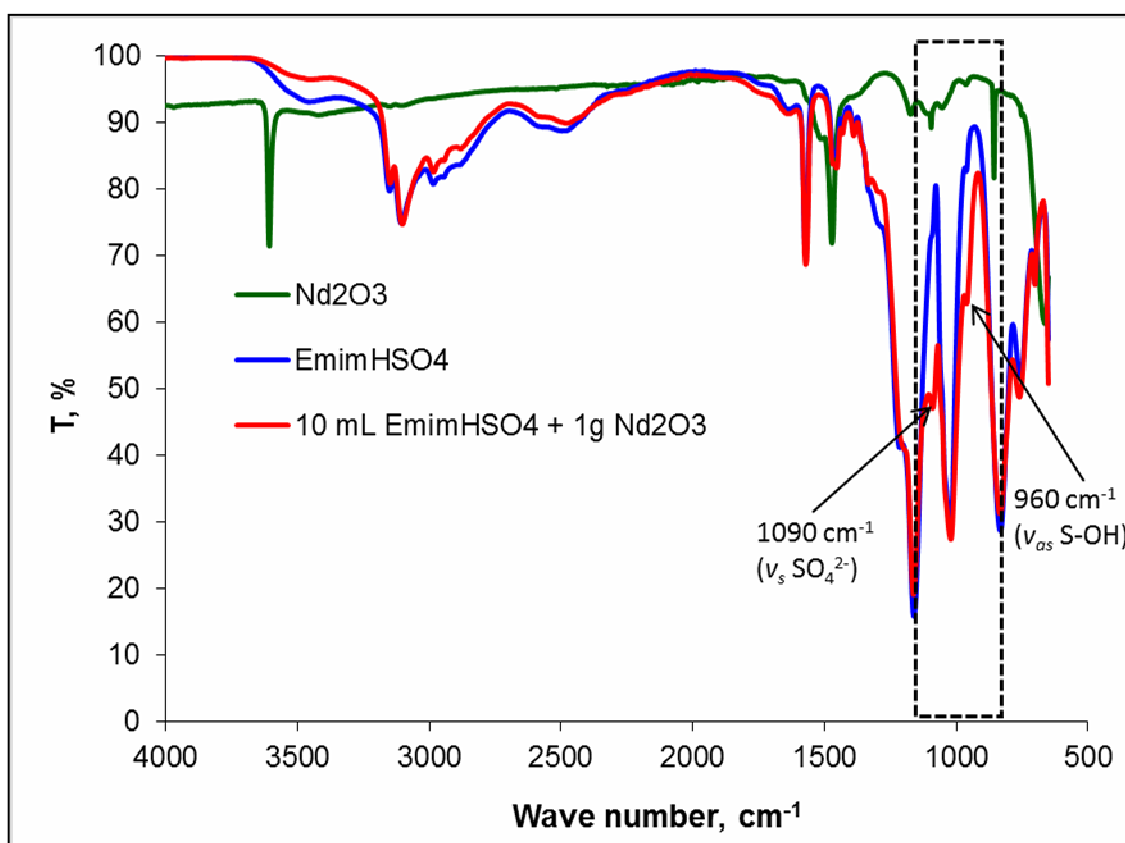


Σχήμα 3.1.2. Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού ρευστού $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το Σχήμα 3.1.2, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150 °C, η γραφική παράσταση του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας τείνει ασυμπτωτικά προς μια τιμή που βρίσκεται πολύ κοντά στην 1 mPa.s που είναι το ιξώδες του νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτές τις θερμοκρασίες (> 150 °C), οι τιμές του

Ιξώδους του ιοντικού ρευστού είναι μικρότερες από 15 mPa s, δηλαδή το ιξώδες είναι 80 φορές μικρότερο, από αυτό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~ 1200 mPa s). Όπως συμβαίνει σε κάθε ετερογενές σύστημα, η αντίδραση της διάλυσης του Nd_2O_3 στο ιοντικό ρευστό λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια στερεού / ρευστού. Επομένως, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και το ιξώδες του ιοντικού ρευστού μειώνεται ουσιαστικά, επιτυγχάνεται πολύ καλύτερη διαβροχή των κόκκων του στερεού, επιταχύνοντας την αντίδραση διάλυσης που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια στερεού / ρευστού.

Η πραγματοποίηση της αντίδρασης διάλυσης και ο σχηματισμός σύμπλοκων χημικών ειδών του νεοδυμίου με τα ιόντα του ιοντικού ρευστού, όπως περιγράφονται από τις Εξισώσεις (3.1.3) και (3.1.4), επιβεβαιώνεται έμμεσα, από τις αναλύσεις FTIR του καθαρού Nd_2O_3 , του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ και του τελικού ρευστού που ελήφθη, μετά την πλήρη διάλυση 1 g Nd_2O_3 σε 10 mL [Emim]HSO₄ (Σχήμα 3.1.3).



Σχήμα 3.1.3. Διαγράμματα FTIR του Nd_2O_3 , του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Nd_2O_3 σε 10 mL [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασία 210 °C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.3, το διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού με το εν διαλύσει οξείδιο του νεοδυμίου διαφοροποιείται πλήρως από αυτό, του καθαρού οξειδίου του νεοδυμίου, γεγονός που σημαίνει πρακτικά ότι, κατά τη διάλυση του Nd_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, κάθε μορφής δεσμός που υπήρχε στο στερεό αρχικά, καταστρέφεται και επομένως, το Nd βρίσκεται πλέον στο σύστημα με τη μορφή κάποιων χημικών ειδών, διαφορετικών από τα μόρια του Nd_2O_3 . Αντίθετα, το διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού με το εν διαλύσει οξείδιο του νεοδυμίου δεν παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές με εκείνο, του καθαρού ιοντικού ρευστού (Σχήμα 3.1.3), γεγονός που αποδεικνύει έμμεσα ότι, το εν διαλύσει νεοδύμιο είναι πλήρως ενσωματωμένο στη δομή του ιοντικού ρευστού, η οποία φαίνεται να παραμένει σταθερή μετά τη διεργασία της διάλυσης, τουλάχιστον ως προς το κατιόν του ιμιδαζολίου. Ουσιαστικά, τα δύο διαγράμματα αυτά (Σχήμα 3.1.3), διαφοροποιούνται ως προς τις κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή κυματαριθμών μεταξύ 1150 cm^{-1} και 900 cm^{-1} . Πιο συγκεκριμένα, οι κορυφές που αναφέρονται στους κυματαριθμούς 1090 cm^{-1} και 960 cm^{-1} είναι περισσότερο έντονες και παρουσιάζουν μικρότερη εκπομπή (μεγαλύτερη απορρόφηση) στο διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού με το εν διαλύσει Nd_2O_3 . Οι κορυφές αυτές, αφορούν συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις που συμβαίνουν στους δεσμούς του ιόντος HSO_4^- στο καθαρό ιοντικό ρευστό (Πίνακας 2.1.2) και η διαφοροποίησή τους στο διάγραμμα FTIR του ιοντικού ρευστού με το εν διαλύσει Nd_2O_3 επιβεβαιώνει έμμεσα, το σχηματισμό συμπλόκων ιόντων του Nd με τα ανιόντα SO_4^{2-} , σύμφωνα με τις αντιδράσεις διάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών που δίνονται από τις Εξισώσεις (3.1.3) και (3.1.4).

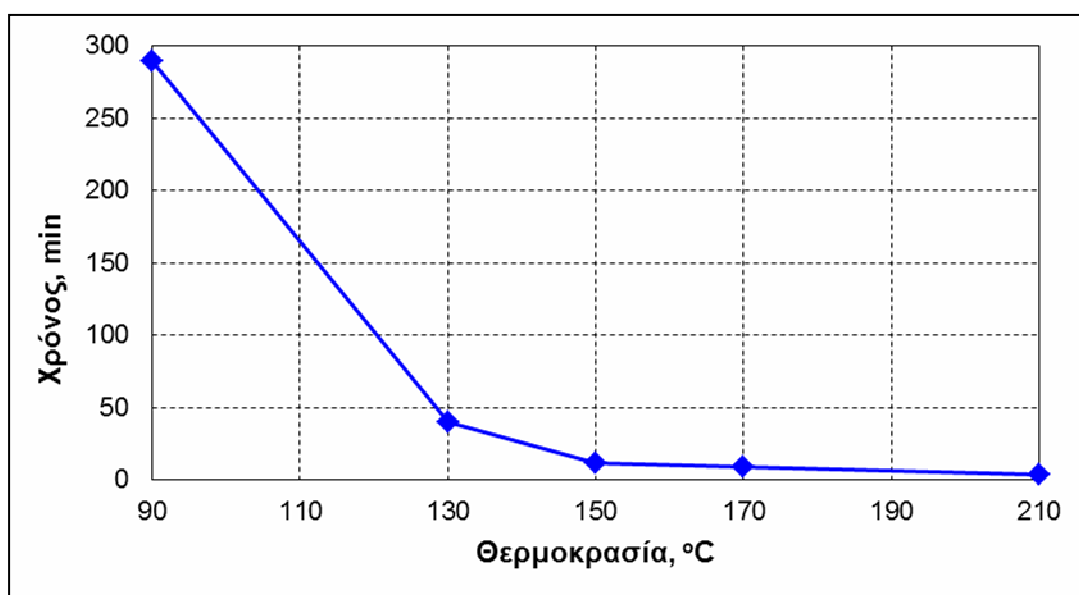
3.1.2 Διάλυση του οξειδίου του Δυσπροσίου

Τα αποτελέσματα της πειραματικής μελέτης της επίδρασης της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Dy_2O_3 σε όγκο 10 mL του ιοντικού ρευστού $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.3. Η διάλυση, εκφράζεται ως η μάζα (g) του Dy_2O_3 κατ' όγκο (L) του ιοντικού ρευστού.

Πίνακας 3.1.3. Χρόνος πλήρους διάλυσης του Dy_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$, σε διάφορες θερμοκρασίες.

| Θερμοκρασία (°C) | Χρόνος (min) | Διάλυση Dy_2O_3 (g/L- iL) |
|------------------|--------------|-----------------------------|
| 90 | 290 | 108,43 |
| 130 | 40 | 111,75 |
| 150 | 12 | 99,13 |
| 170 | 9 | 109,09 |
| 210 | 4 | 105,24 |

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του Πίνακα 3.1.3, η διάλυση του Dy_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$, στις διάφορες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, έδειξε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του Nd_2O_3 στο ίδιο ιοντικό ρευστό. Γενικά, η διάλυση του Dy_2O_3 ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάλυση ποσότητας 1 g σε 10 mL ιοντικού ρευστού ελαχιστοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 150 °C. Οι παρατηρήσεις αυτές φαίνονται παραστατικά, στο Σχήμα 3.1.4 που ακολουθεί.

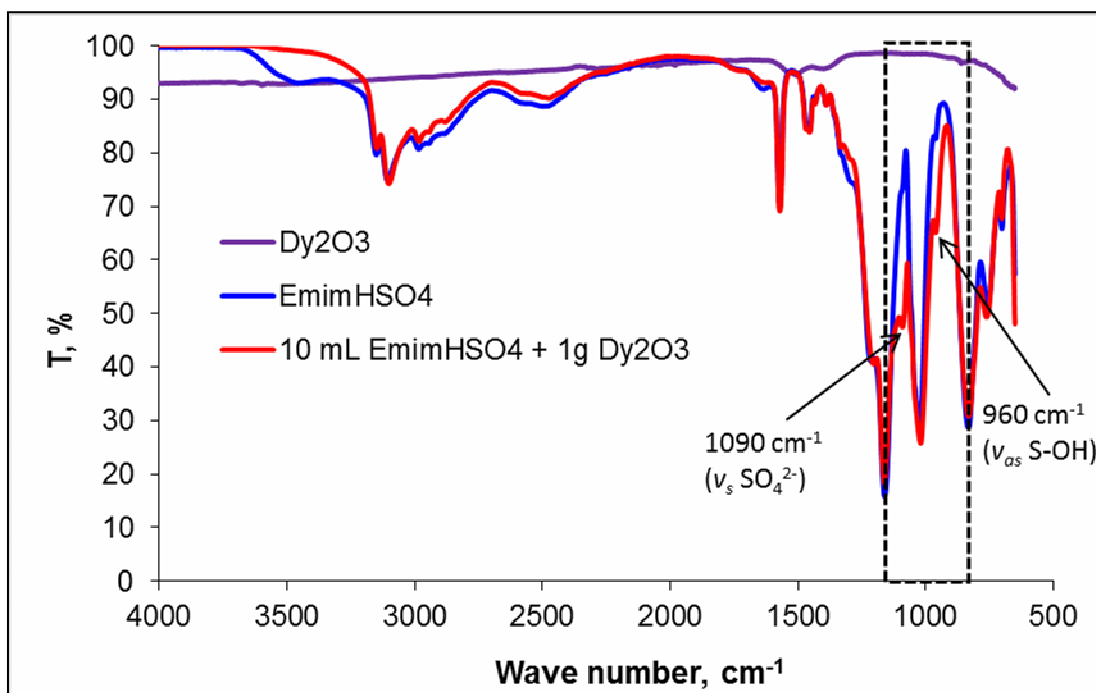


Σχήμα 3.1.4. Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Dy_2O_3 σε 10 mL $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το ρευστό μετά το πέρας όλων των πειραμάτων, ήταν διαυγές και χρώματος κιτρινωπού (λίγο πιο σκούρο από το χρώμα του $[Emim]HSO_4$). Κατά την προσθήκη του Dy_2O_3 , στο ιοντικό ρευστό, δεν παρατηρήθηκαν τα φαινόμενα σχηματισμού συσσωματωμάτων στερεού που είχαν παρατηρηθεί κατά τη διάλυση

του Nd_2O_3 . Η αντίδραση της διάλυσης του Dy_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ ήταν εξώθερμη, όπως και στην περίπτωση του Nd_2O_3 , ενώ παρατηρήθηκε επίσης, ο σχηματισμός φυσαλίδων εντός του ρευστού κατά την έναρξη της διεργασίας, οι οποίες αποδόθηκαν σε ακαριαία εξάτμιση των μορίων νερού που σχηματίστηκαν (Εξισώσεις 3.2.3 και 3.2.4). Σε σύγκριση με το Nd_2O_3 , απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος γενικά, για την πλήρη διάλυση της ίδιας ποσότητας Dy_2O_3 , στην ίδια θερμοκρασία (Πίνακες 3.1.2 και 3.1.3). Η ραγδαία μείωση του χρόνου πλήρους διάλυσης του Dy_2O_3 που παρατηρήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας από 90°C σε 130°C και η ελαχιστοποίηση του χρόνου αυτού, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150°C , αποδίδεται, όπως και στην περίπτωση του Nd_2O_3 , στην ουσιώδη μείωση του ιξώδους του ιοντικού ρευστού που συμβαίνει, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Στο Σχήμα 3.1.5 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα διάγραμμα FTIR του καθαρού Dy_2O_3 , του ιοντικού ρευστού και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Dy_2O_3 σε 10 mL $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$.



Σχήμα 3.1.5. Διαγράμματα FTIR του Dy_2O_3 , του ιοντικού ρευστού $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Dy_2O_3 σε 10 mL $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, σε θερμοκρασία 210°C .

Από τη σύγκριση των διαγραμμάτων FTIR του Σχήματος 3.1.5, αποδεικνύεται έμμεσα, η πλήρης διάλυση του Dy_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ και ο σχηματισμός νέων χημικών ειδών του Dy (Εξισώσεις 3.1.3 και 3.1.4), τα οποία φαίνεται ότι σχετίζονται με σύμπλοκα Dy-SO₄, όπως και στην περίπτωση της διάλυσης του Nd_2O_3 , στο ίδιο ιοντικό ρευστό.

3.1.3 Διάλυση του οξειδίου του Υτρίου

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Y_2O_3 σε όγκο 10 mL του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.4. Η διάλυση του οξειδίου του υτρίου αποδίδεται ως μάζα (g) του Y_2O_3 κατ' όγκο (L) του ιοντικού ρευστού.

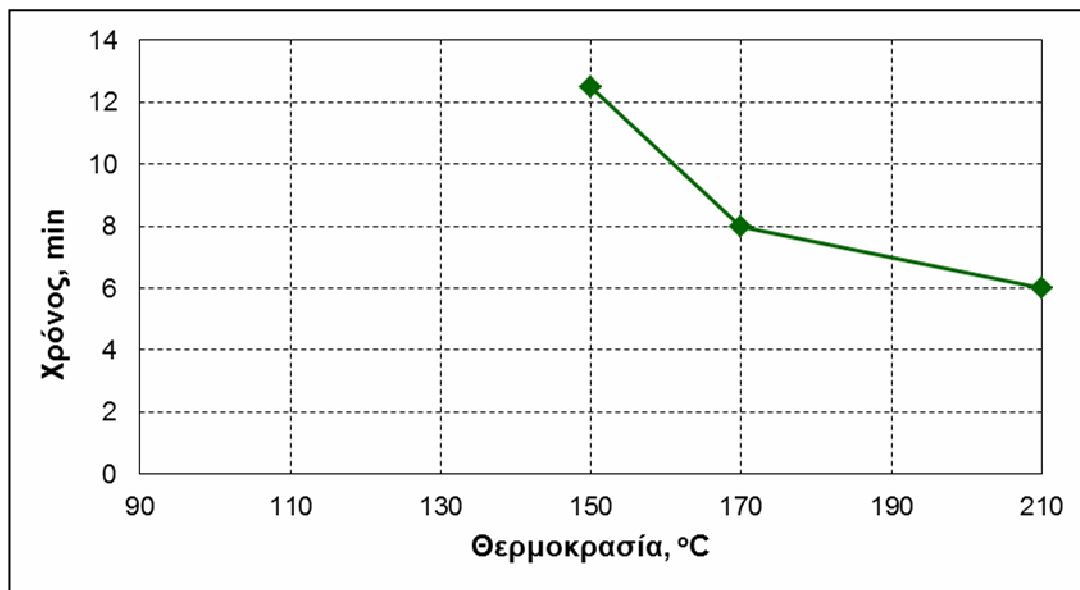
Πίνακας 3.1.4. Χρόνος πλήρους διάλυσης του Y_2O_3 στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, σε διάφορες θερμοκρασίες.

| Θερμοκρασία (°C) | Χρόνος (min) | Διάλυση Y_2O_3 (g/L- iL) |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|
| 90 | - | - |
| 130 | - | - |
| 150 | 13 | 136,84 |
| 170 | 8 | 136,44 |
| 210 | 6 | 138,03 |

Στον Πίνακα 3.1.4 δεν αναφέρονται πειραματικές μετρήσεις στις θερμοκρασίες 90 και 130 °C, καθώς στις θερμοκρασίες αυτές, η διεργασία δεν οδήγησε ποτέ σε διαυγές ρευστό, παρόλο το μεγάλο χρονικό διάστημα που διήρκησε (24 ώρες). Στις θερμοκρασίες αυτές, από τα πρώτα κιόλας στάδια της διεργασίας, δημιουργήθηκε μια ζελατινώδης, πολύ ιξώδης φάση, η οποία τελικά, ήταν αδύνατο να διαχωριστεί σε στερεή και υγρή φάση Δεν υπάρχει καμιά εξήγηση προς το παρόν που να εξηγεί αυτή την συμπεριφορά.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του Πίνακα 3.1.4, επιτυγχάνεται πλήρης διάλυση 1 g καθαρού οξειδίου του υτρίου (Y_2O_3) σε 10 mL [Emim]HSO₄, μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες από 150 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 150 °C επιταχύνει τη διεργασία, η διάρκεια της οποίας δε

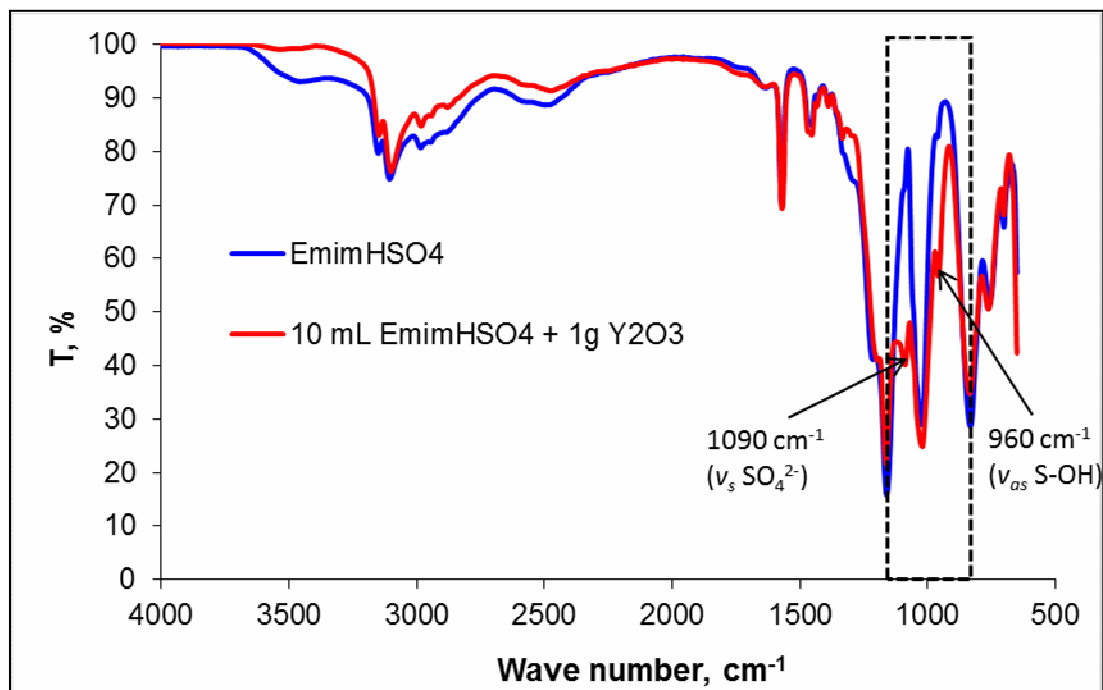
μεταβάλλεται ουσιαστικά, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες ή ίσες των 170 °C. Οι παρατηρήσεις αυτές, δίνονται γραφικά στο Σχήμα 3.1.6 που ακολουθεί.



Σχήμα 3.1.6. Χρόνος πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g Y_2O_3 σε 10 mL $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, σχηματίστηκαν μικρά συσσωματώματα στερεού κατά την προσθήκη του οξειδίου του υτρίου στο ιοντικό ρευστό, τα οποία διαλύθηκαν σχετικά γρήγορα. Η αντίδραση διάλυσης του Y_2O_3 στο $[Emim]HSO_4$ ήταν εξώθερμη, ενώ σχηματίστηκε νερό, το οποίο εξατμίστηκε άμεσα, δημιουργώντας φυσαλίδες εντός του ιοντικού ρευστού. Στην υψηλότερη θερμοκρασία που μελετήθηκε, λόγω της εξώθερμης αντίδρασης, η θερμοκρασία αυξήθηκε κατά περίπου 20 °C από την προκαθορισμένη τιμή, στην οποία επέστρεψε, σχεδόν με το πέρας της διεργασίας. Το ρευστό που λαμβάνονταν με το πέρας των πειραμάτων ήταν διαυγές και χρώματος ανοιχτού πορτοκαλί.

Η σύγκριση των διαγραμμάτων FTIR του καθαρού ιοντικού ρευστού και του ιοντικού ρευστού με το εν διάλυσε Y_2O_3 (Σχήμα 3.1.7), απέδειξε την ύπαρξη φαινομένων συμπλοκοποίησης των εν διάλυσε ιόντων Y^{3+} με τα θειικά ανιόντα SO_4^{2-} του ιοντικού ρευστού, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της διάλυσης των Nd_2O_3 και Dy_2O_3 στο ίδιο ιοντικό ρευστό.



Σχήμα 3.1.7. Διαγράμματα FTIR του Y_2O_3 , του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g Y_2O_3 σε 10 mL [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασία 210 °C.

3.1.4 Διάλυση του οξειδίου του Λανθανίου

Στον Πίνακα 3.1.5 που ακολουθεί, συνοψίζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στο χρόνο πλήρους διάλυσης ποσότητας 1 g La_2O_3 σε όγκο 10 mL του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄. Η διάλυση του οξειδίου παρουσιάζεται ως η μάζα (g) La_2O_3 που διαλύεται σε όγκο ενός λίτρου (L) του ιοντικού ρευστού.

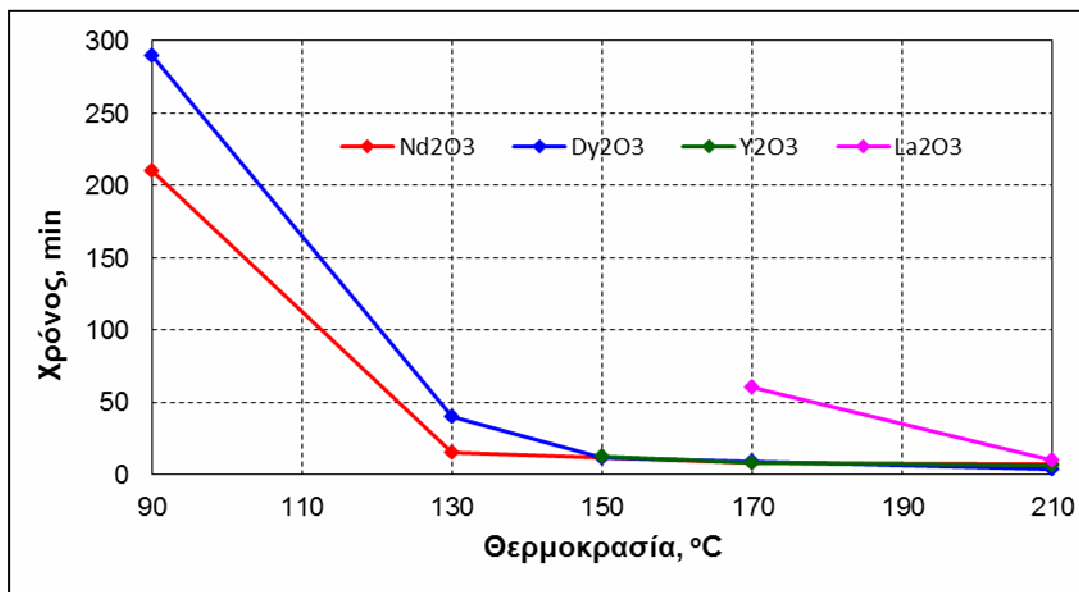
Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 3.1.5, δεν περιλαμβάνονται τιμές για την πλήρη διάλυση της προκαθορισμένης ποσότητας του La_2O_3 στον συγκεκριμένο όγκο ιοντικού ρευστού, για τις θερμοκρασίες μικρότερες των 170 °C. Όπως και στην περίπτωση της διάλυσης του Y_2O_3 στο ιοντικό ρευστό, στις θερμοκρασίες αυτές δημιουργήθηκε μια πολύ ιξώδης φάση που δυσκόλευε την ανάδευση του συστήματος, ενώ δεν οδήγησε ποτέ σε διαυγές ρευστό, παρόλη την εκτεταμένη διάρκεια της διεργασίας (24 ώρες). Όπως και στην περίπτωση της διάλυσης του Y_2O_3 δεν υπάρχει ακόμη κάποια εξήγηση για το φαινόμενο αυτό.

Πίνακας 3.1.5. Χρόνος πλήρους διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, σε διάφορες θερμοκρασίες.

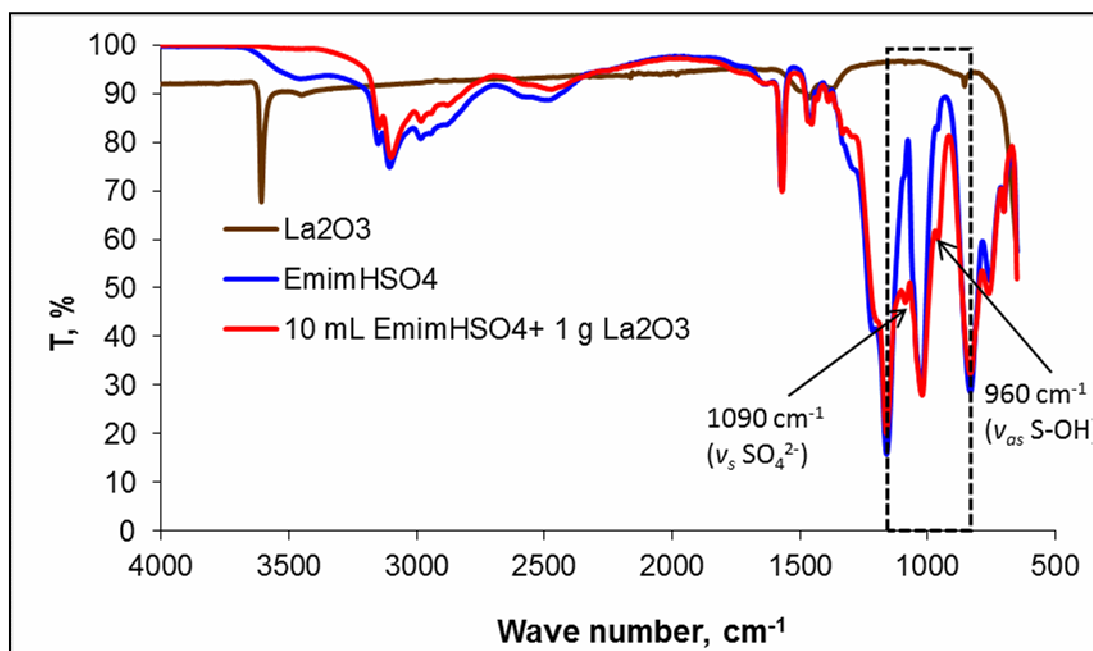
| Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) | Χρόνος (min) | Διάλυση La_2O_3 (g/L- iL) |
|--|-------------------------|---|
| 90 | - | - |
| 130 | - | - |
| 150 | - | - |
| 170 | 60 | 117,28 |
| 210 | 10 | 116,61 |

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.1.5 με αυτά, των Πινάκων 3.1.2 - 3.1.4, γίνεται αντιληπτό ότι, η ταχύτητα διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό ρευστό είναι πιο αργή, σε σχέση με αυτήν των Nd_2O_3 , Dy_2O_3 και Y_2O_3 , στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, ο χρόνος πλήρους διάλυσης του La_2O_3 είναι περίπου έξι φορές μεγαλύτερος, σε σχέση με των άλλων οξειδίων των σπανίων γαιών, σε θερμοκρασία $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σχεδόν διπλάσιος, σε θερμοκρασία $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι παρατηρήσεις αυτές παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 3.1.8, όπου είναι φανερή η γενική υστέρηση που παρατηρήθηκε κατά τη διάλυση του La_2O_3 , σε σχέση με τα οξειδία των υπολοίπων σπανίων γαιών που μελετήθηκαν.

Επιπλέον, στο Σχήμα 3.1.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα FTIR του καθαρού La_2O_3 , του ιοντικού ρευστού και του ιοντικού ρευστού με το εν διαλύσει La_2O_3 , η σύγκριση των οποίων αποδεικνύει έμμεσα, όπως και στην περίπτωση των υπολοίπων οξειδίων των σπανίων γαιών που μελετήθηκαν, την πλήρη διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό ρευστό και την ενσωμάτωση του La στη δομή του ιοντικού ρευστού, με τη μορφή συμπλόκων ιόντων του La με το ανιόν SO_4^{2-} , σύμφωνα με τις Εξισώσεις (3.1.3) και (3.1.4).



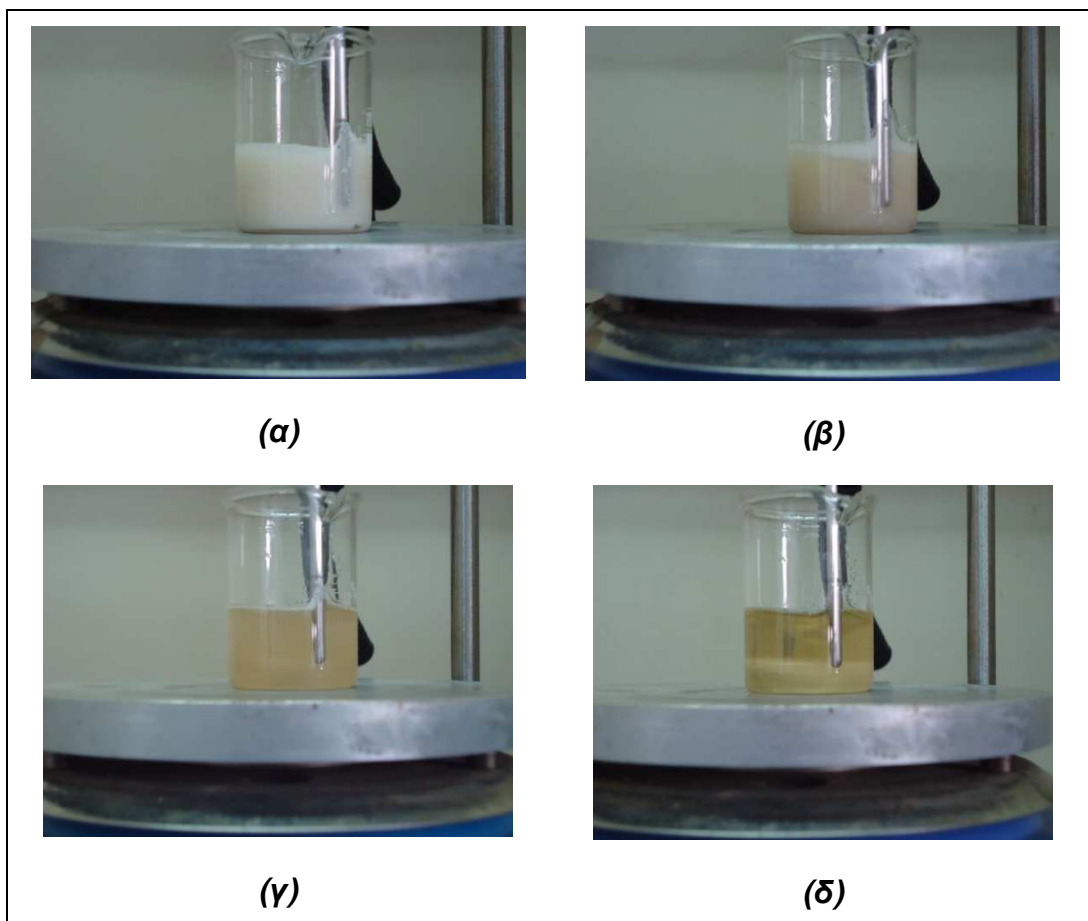
Σχήμα 3.1.8. Χρόνος πλήρους διάλυσης σε όγκο 10 mL [Emim]HSO₄, ποσότητας 1 g των οξειδίων Nd₂O₃, Dy₂O₃, Y₂O₃ και La₂O₃, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.1.9. Διαγράμματα FTIR του La₂O₃, του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ και του ρευστού που προέκυψε από τη διάλυση 1 g La₂O₃ σε 10 mL [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασία 210 °C.

Η πλήρης διάλυση του La₂O₃, στο [Emim]HSO₄, οδήγησε σε ένα διαυγές ρευστό, χρώματος κιτρινωπού. Κατά τη διάρκεια της διεργασίας, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός συσσωματωμάτων στερεού. Η αντίδραση διάλυσης ήταν εξώθερμη και οδήγησε στο σχηματισμό μορίων νερού (Εξισώσεις 3.1.3 και 3.1.4) που

εξατμίστηκε ακαριαία, δημιουργώντας φυσαλίδες εντός του ιοντικού ρευστού. Στην Εικόνα 3.1.2 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος ιοντικό ρευστό / La_2O_3 , σε διάφορα στάδια της διεργασίας, σε θερμοκρασία 170 °C.



Εικόνα 3.1.2. Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος ιοντικό ρευστό / La_2O_3 (**α**) κατά την έναρξη, (**β**) και (**γ**) κατά τη διάρκεια και (**δ**) με το πέρας της διεργασίας, σε θερμοκρασία 170 °C.

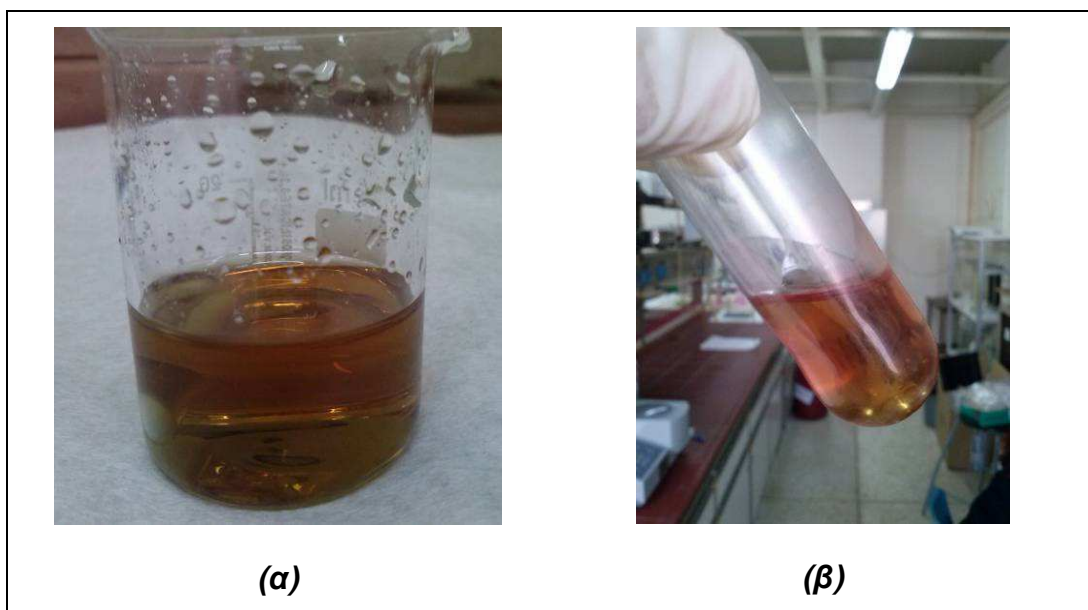
3.2 Μελέτη της συνδιάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Στην προσπάθεια να μελετηθούν πιθανές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη συνδιάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, παρουσία και άλλων οξειδίων σπανίων γαιών, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε ένα συνθετικό, ομογενές μίγμα καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών που μελετήθηκαν, με περιεκτικότητα 25% κ.β. από το κάθε οξύδιο (La₂O₃, Nd₂O₃, Dy₂O₃ και Y₂O₃). Για το πείραμα αυτό, χρησιμοποιήθηκε συνολική μάζα 1 g από το μίγμα των οξειδίων, η οποία προστέθηκε σε 10 mL ιοντικού ρευστού και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 1 ώρα, σε σταθερή θερμοκρασία 190 °C. Στον Πίνακα 3.2.1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το επί τοις εκατό ποσοστό του κάθε οξειδίου που προστέθηκε στο ιοντικό ρευστό, καθώς επίσης και η ποσότητα του κάθε οξειδίου (g) που διαλύθηκε ανά λίτρο ιοντικού ρευστού. Τα μεγέθη αυτά, υπολογίστηκαν με βάση τις συγκεντρώσεις των τεσσάρων στοιχείων των σπανίων γαιών στο τελικό ρευστό που προέκυψε μετά το πέρας του πειράματος, οι οποίες μετρήθηκαν, σύμφωνα με τις μεθόδους της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP MS) και της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS).

Πίνακας 3.2.1. Διάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών (Ln₂O₃) στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασία 190 °C και χρόνο 1 h.

| Στοιχείο (Ln) | Διάλυση Οξειδίων (Ln₂O₃) (g Ln₂O₃ / L- iL) |
|----------------------|---|
| | ICP-MS |
| La | 23,55 |
| Y | 26,88 |
| Dy | 27,14 |
| Nd | 23,55 |
| | AAS |
| La | 33,28 |
| Y | 41,02 |
| Nd | 30,69 |

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.1, το συνθετικό μίγμα των οξειδίων των σπανίων γαιών συμπεριφέρθηκε κατά τη διάλυσή του στο ιοντικό ρευστό, ανάλογα με τα μεμονωμένα οξείδια, κατά την ίδια διεργασία. Ουσιαστικά, μετά την πάροδο της μίας ώρας από την έναρξη της διεργασίας, όλα τα οξείδια των σπανίων γαιών είχαν διαλυθεί πλήρως, χωρίς να υπάρχει κατά τη διάλυση κάθε οξειδίου, οποιαδήποτε αλληλεπίδραση από την παρουσία των υπολοίπων οξειδίων. Η μικρή αυτή απόκλιση, αποδίδεται σε υποεκτίμηση ή υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης των στοιχείων των σπανίων γαιών, κατά τη χημική τους ανάλυση, όπως έχει σχολιαστεί και προηγουμένως, καθώς η διάλυση και των τεσσάρων οξειδίων των σπανίων γαιών στο τέλος του πειράματος ήταν πλήρης, αφού το τελικό ρευστό ήταν διαυγές (Εικόνα 3.2.1α) και κατά τη φυγοκέντρισή του δεν παρατηρήθηκε στερεή φάση (Εικόνα 3.2.1β). Μάλιστα, σύμφωνα με τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος, η πλήρης διάλυση των οξειδίων είχε επιτευχθεί πολύ νωρίτερα, σε χρονικό διάστημα περίπου 20 min από την έναρξη της διεργασίας.



Εικόνα 3.2.1. Το ρευστό που προέκυψε από τη διάλυση των τεσσάρων οξειδίων των σπανίων γαιών στο [Emim]HSO₄ **(α)** μετά το τέλος του πειράματος και **(β)** μετά τη φυγοκέντρισή του (8000 rpm, 20 min).

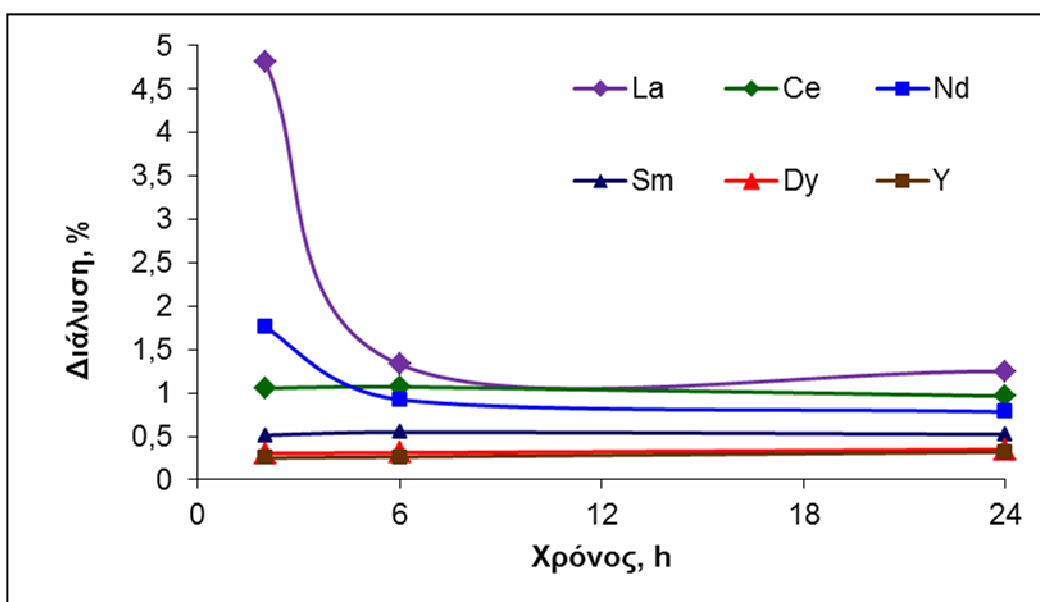
3.3 Μελέτη της δυνατότητας διάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών από συμπύκνωμα ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄

Προκειμένου να μελετηθεί η δυνατότητα διάλυσης των οξειδίων των σπανίων γαιών στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ από πραγματικά συμπυκνώματα, έγιναν τρία πειράματα, στα οποία χρησιμοποιήθηκε συμπύκνωμα ευδιαλύτη, με περιεκτικότητα σε οξειδία σπανίων γαιών 1,6 % (Πίνακας 2.1.3). Ο ευδιαλύτης, είναι ένα ζirkono-πυριτικό ορυκτό που απαντάται στα αλκαλικά, πυριγενή κοιτάσματα των σπανίων γαιών και έχει εμπειρικό ορυκτολογικό τύπο (Na₄Ca_{1.5}Ce_{0.5}Fe²⁺_{0.6}Mn²⁺_{0.3}Y_{0.1}ZrSi₈O₂₂(OH)_{1.5}Cl_{0.5}) [69]. Σε κάθε πείραμα, προστέθηκε 1 g συμπυκνώματος σε 10 mL ιοντικού ρευστού και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 190 °C για χρονικά διαστήματα 1 h, 6 h και 24 h. Στον Πίνακα 3.3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα ποσοστά διάλυσης των διαφόρων συστατικών του συμπυκνώματος που σημειώθηκαν στα προαναφερόμενα χρονικά διαστήματα.

Πίνακας 3.3.1. Διάλυση των συστατικών του συμπυκνώματος στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, σε θερμοκρασία 190 °C και χρόνο 1 h, 6h και 24h.

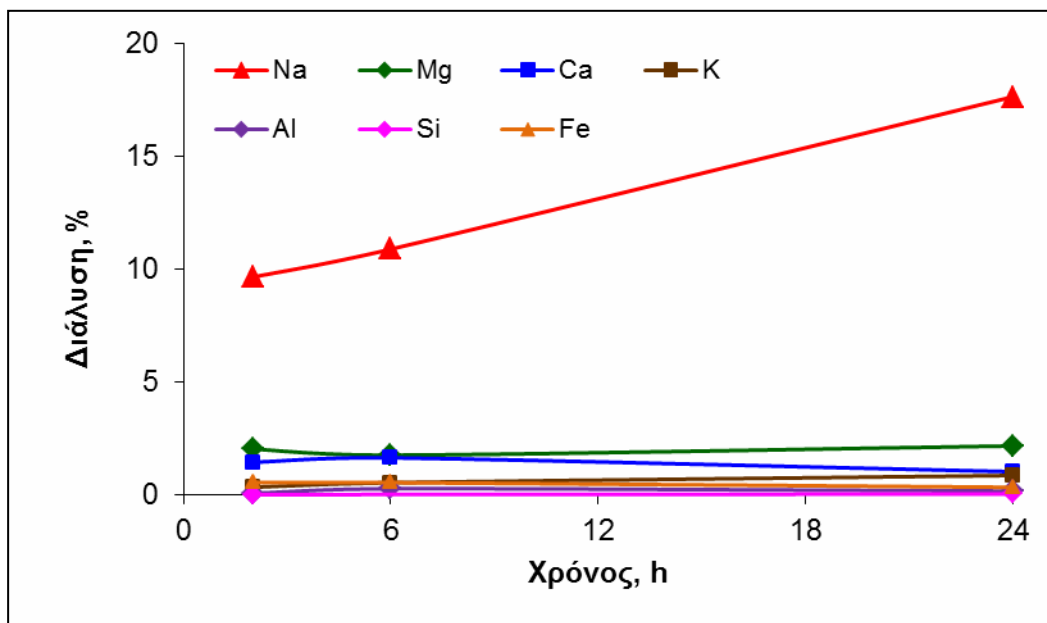
| Στοιχείο | Χρόνος | | |
|-----------|--------------------|--------|--------|
| | 2 h | 6 h | 24 h |
| | Διάλυση (%) | | |
| La | 4,820 | 1,329 | 1,246 |
| Ce | 1,054 | 1,069 | 0,964 |
| Nd | 1,757 | 0,924 | 0,782 |
| Sm | 0,513 | 0,548 | 0,522 |
| Tb | - | 0,390 | 0,430 |
| Dy | 0,305 | 0,312 | 0,348 |
| Y | 0,252 | 0,263 | 0,320 |
| Si | 0,029 | - | 0,053 |
| Al | 0,084 | 0,287 | 0,184 |
| Ca | 1,459 | 1,656 | 1,042 |
| Fe | 0,559 | 0,560 | 0,351 |
| K | 0,352 | 0,551 | 0,877 |
| Na | 9,666 | 10,909 | 17,658 |
| Mg | 2,046 | 1,774 | 2,183 |

Από τον Πίνακα 3.3.1 και το σχήμα 3.3.1 είναι φανερό ότι, η διάλυση των διαφόρων οξειδίων των σπανίων γαιών του συμπυκνώματος ήταν εξαιρετικά χαμηλή. Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για τα οξείδια των υπολοίπων μετάλλων του συμπυκνώματος, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3.2, με εξαίρεση το νάτριο, η διάλυση του οποίου ήταν περίπου 20 %, δηλαδή σημαντικά μεγαλύτερη από την διάλυση όλων των άλλων βασικών μετάλλων. Μάλιστα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.1, το ποσοστό διάλυσης των σπανίων γαιών δε βελτιώνεται με το χρόνο. Η χαμηλή διάλυση των σπανίων γαιών που σημειώθηκε, οφείλεται στη μη διάσπαση του πυριτικού πλέγματος του ευδιαλύτη, που είχε ως συνέπεια την μη αποδέσμευση των σπανίων γαιών και την αδυναμία πρόσβασης του εκχυλιστικού μέσου σε αυτές.



Σχήμα 3.3.1. Διάλυση των σπανίων γαιών του συμπυκνώματος ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$, συναρτήσει του χρόνου, σε θερμοκρασία 190 °C.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.2, παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των σπανίων γαιών, παρουσίασαν και τα υπόλοιπα μέταλλα του συμπυκνώματος, εκτός του νατρίου, στο ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$. Η ξεχωριστή συμπεριφορά του νατρίου αποκαλύπτει τη ζεολιθική συμπεριφορά του ευδιαλύτη όπου το νάτριο υπάρχει εν μέρει σε θέσεις που είναι εύκολα εναλλάξιμες με κατιόντα υδρογόνου.



Σχήμα 3.3.2. Διάλυση των υπολοίπων μετάλλων του συμπυκνώματος ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, συναρτήσεως του χρόνου, σε θερμοκρασία 190 °C.

Σύμφωνα με όσα προαναφέρονται, είναι φανερό ότι, η διάσπαση του πυριτικού πλέγματος του ευδιαλύτη είναι απαραίτητη για τη διάλυση των σπανίων γαιών από το συμπύκνωμα, στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Γενικά, κατά την εξαγωγή των μετάλλων από συμπυκνώματα ευδιαλύτη, προηγείται της βασικής μεταλλουργικής κατεργασίας η προκατεργασία του συμπυκνώματος, προκειμένου να διασπαστεί το πυριτικό πλέγμα του ευδιαλύτη και να απελευθερωθούν σπάνιες γαίες που βρίσκονται ενδομημένες σε αυτό. Οι πλέον διαδεδομένες τεχνικές αυτής της προκατεργασίας είναι η κατεργασία με πυκνό διάλυμα θειικού οξέος (sulfuric acid baking), η θερμική κατεργασία του συμπυκνώματος με μίγμα ανθρακικών αλάτων Na₂CO₃ και K₂CO₃ και η κατεργασία του συμπυκνώματος με πυκνό HSO₄, σε μεγάλη περίσσεια [70-72].

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Με το παρόν Κεφάλαιο, ολοκληρώνεται η Διπλωματική Εργασία, στην οποία διερευνήθηκε μία νέα μέθοδος παραγωγής σπανίων γαιών, βασισμένη στα ιοντικά ρευστά και συγκεκριμένα, στο $[Emim]HSO_4$.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα αυτή για τα καθαρά οξειδία των σπανίων γαιών, είναι τα ακόλουθα:

1. Το ιοντικό ρευστό $[Emim]HSO_4$ αποτελεί ένα καλό διαλύτη για τη διάλυση των καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών. Όλα τα οξειδία που μελετήθηκαν ήταν διαλυτά στο ιοντικό ρευστό και είχαν παρόμοια συμπεριφορά, ως προς τη διάλυση. Η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει το χρόνο που απαιτείται για την πλήρη διάλυση των καθαρών οξειδίων.
2. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι εξώθερμη, καθώς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας, έως και $20\text{ }^\circ\text{C}$, στην αρχή της διεργασίας. Στη συνέχεια η θερμοκρασία επανερχόταν στη προκαθορισμένη τιμή.
3. Καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη, θα περίμενε κανείς ότι, αυξάνοντας τη θερμοκρασία η διάλυση δε θα ευνοούταν (δηλαδή η αντίδραση θα πήγαινε προς την αντίθετη κατεύθυνση από αυτή, της διάλυσης), κάτι που δε συνέβηκε στη περίπτωση μας. Αυτό το παράδοξο, οφείλεται στη μεγάλη αλλαγή του ιξώδους του ιοντικού ρευστού που συμβαίνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, πέραν των $150\text{ }^\circ\text{C}$. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το ιξώδες του ιοντικού ρευστού είναι πολύ μεγάλο, περίπου 1200 mPa s (αυτός είναι ο λόγος που δεν είναι εφικτή η πλήρης διάλυση των οξειδίων των σπανίων γαιών στη θερμοκρασία περιβάλλοντος). Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πέραν των $150\text{ }^\circ\text{C}$, το ιξώδες μειώνεται δραματικά (περίπου 15 mPa s) και φτάνει σε τιμές συγκρίσιμες με το ιξώδες του νερού. Η μείωση του ιξώδους επιτρέπει μεγαλύτερη και καλύτερη διαβροχή των κόκκων των οξειδίων των σπανίων γαιών, ευνοώντας τη διάλυσή τους.
4. Κατά τη μελέτη της διάλυσης του μίγματος των καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών σε υψηλή θερμοκρασία ($190\text{ }^\circ\text{C}$) δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή στη συμπεριφορά τους, λόγω αλληλεπίδρασης. Ουσιαστικά, η παρουσία των διαφόρων οξειδίων δεν ανέστειλε τη διάλυση κανενός από αυτά. Επομένως, σε υψηλή θερμοκρασία (και σίγουρα μικρότερη από $250\text{ }^\circ\text{C}$

περίπου, που είναι η θερμοκρασία διάσπασης του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄) μπορούμε να επιτύχουμε γρήγορη διάλυση καθαρών οξειδίων των σπανίων γαιών.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που απορρέουν από τη διερεύνηση της εκχύλισης των σπανίων γαιών από συμπύκνωμα μεταλλεύματος ευδιαλύτη στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, είναι τα ακόλουθα:

1. Τα στοιχεία των σπανίων γαιών διαλύθηκαν σε πολύ μικρό ποσοστό (< 5 %) στο ιοντικό ρευστό.
2. Παρόλο που το συμπύκνωμα ήταν πλούσιο σε Si, Al, Fe και Na, το στοιχείο που διαλύθηκε στο μεγαλύτερο ποσοστό (~ 20%) από αυτά, ήταν το νάτριο. Η διάλυση των υπολοίπων στοιχείων ήταν εξαιρετικά μικρή, μικρότερη από 2%.
3. Εφόσον το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄ έχει την ικανότητα να διαλύει πλήρως τα οξείδια των σπανίων γαιών, η χαμηλή διάλυση των σπανίων γαιών από το συμπύκνωμα του ευδιαλύτη που παρατηρήθηκε, αποδίδεται κυρίως, στην δυσκολία διάσπασης του πυριτικού πλέγματος του ευδιαλύτη, στον οποίο απαντώνται οι σπάνιες γαίες.
4. Η διάσπαση του πυριτικού πλέγματος του ευδιαλύτη είναι απαραίτητη για τη διάλυση των σπανίων γαιών από το ορυκτό, στο ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄. Για το λόγο αυτόν, προτείνεται η προκατεργασία του μεταλλεύματος, με στόχο την διάσπαση του πυριτικού πλέγματος του ευδιαλύτη και την απελευθέρωση των σπανίων γαιών που βρίσκονται ενδομημένες κυρίως σε αυτόν. Ενδεικτικά προτείνονται οι ακόλουθοι τρόποι προκατεργασίας:
 - Κατεργασία με πυκνό διάλυμα θειικού οξέος (sulfuric acid baking)
 - Θερμική επεξεργασία με μίγμα Na₂CO₃ και K₂CO₃
 - Επεξεργασία με HSO₄, σε μεγάλη περίσσεια

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Z. Volker, Rare earth elements, Springer Theses, Springer-VErlag Berlin, Heidelberg, 2013.
- [2] C. Reiners, Was ist das Seltene an den Seltene Erden? Eine chemiedidaktische Reflexion. Chemie in unserer Zeit, 35(2), 2001, p. 110–115.
- [3] F. Habashi, Handbook of Extractive Metallurgy, Volume I, The Metal Industry, Ferrous Metals, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997.
- [4] Roskill, Rare Earths & Yttrium: Market Outlook to 2015. Roskill Information Services Ltd., 2011.
- [5] I. MacGill, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH & Co, 2005.
- [6] Kogel et al (eds), Industrial Minerals & Rocks, Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2006, pp. 769-792.
- [7] A. Walters and P. Lusty, Rare Earth Elements Profile, www.mineralUK.com, BGS NERC, 2011.
- [8] Paul, J. & Campbell, G. EPA Document-908R11003, 2011.
- [9] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2004-2008.
- [10] F. Cardarelli, Materials Handbook, A Concise Desktop Reference, London: Springer, 2008, pp. 213-454.
- [11] D. J. Bauer και V. E. Shaw, Rep. Invest. U.S. Bllr. Mines R16381, 1964, pp. 1-15.
- [12] Soc. prod. chirn. terres rares, FR 995112, 1949.
- [13] A. E. Bearnse, G. D. Calkins, J. W. Glegg και R. B. Filbert, Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser. 50, 1954.
- [14] M. Smutz, G. L. Bridger, K. G. Shaw και M. E. Whatley, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 50, 1954, pp. 13, 167-170.
- [15] American Potash and Chemical Corp., US 2900231, 1952.
- [16] V. E. Shaw, Rep. Inst. U.S. Bllr. Mines R1 5474, 1959, pp. 1-12.
- [17] Y. Hirashirna και J. Shiokawa, Nippon Kagalal Kaishi, 1973 no. 3, pp 496-499: Chem. Abstr. 78, 1973, 152030.
- [18] Chem. Eng. (N. Y.) 74, 1967, pp. 122-123.

- [19] E. Morrice και M.-M. Wong, Miner. Sci. Eng. 11, 1979, pp. 125-136.
- [20] Th. Goldschmidt AG, DT2303697, 1973.
- [21] Springer, Green Solvents 2, chapter 1.
- [22] F. Hurley και T. Wier, Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts, J Electrochem Soc 98, 1951, pp. 203-206.
- [23] S. Dyzuba και R. Bartsch, New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetrical imidazolium cations. Chem Commun 16, 2001, pp. 1466-1467.
- [24] A. Shariati και C. Peters, High pressure phase equilibria of systems with ionic liquids. J Supercrit Fluids 34, 2005, pp. 171-176.
- [25] C. Chiappe και D. Pieraccini, Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. J Phys Org Chem 18, 2005, pp. 275-297.
- [26] L. Brinchi, R. Germani και G. Savelli, (2003) Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides. Tetrahedron Lett 44:, pp. 2027-2029.
- [27] J. Hobrey, W. Reichert και R. e. a. Swatloski, (2002) Efficient, halide free synthesis of new low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. Green Chem 4:, pp. 407-413.
- [28] D. Rooney, J. Jacquemin και R. Gardas, "Thermophysical Properties of Ionic Liquids", Topics in Current Chemistry, Springer Publisher, Vol. 290, 2009, p. 186.
- [29] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna και D. Morvan, (2010) Ionic liquids and catalysis. Appl Catal A:, Gen 373:1-56.
- [30] P. Kubisa, (2004) Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. Prog Polym Sci 29:3-12.
- [31] F. Endres και S. El Abedinw, (2006) Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, Phys Chem 8:2101-2116.
- [32] P. Wasserscheid και W. Keim, (2000) Ionic liquid - New solutions for transition metal catalysis, Angew Chem Int Ed 39:3772-3789.
- [33] S. Keskin, D. Kayrak-Talay και U. e. a. Akman, (2007) A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, J Supercrit Fluids 43:150-180.
- [34] Y. Ohno, Electrochemical aspects ionic liquids, John Wiley Sons Inc., New jersey, 2005.
- [35] B. Clare, A. Sirwardana και D. R. MacFarlane, "Synthesis, Purification and

Characterization of Ionic Liquids", Springer Publisher, 2009, pp. 17-18.

- [36] C. Austen Angell, "Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications" *Acc. Chem. Res.*, Vol. 40, No 11, pp. 1228-1236.
- [37] C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li και S. Dai, "Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids" *Angewandte Chemie* Vol. 122, 2010, pp. 6114-6117.
- [38] S. Keskin, D. Kayrak-Talay και U. e. a. Akman, A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications, *J Supercrit Fluids* 43:150-180, 2007.
- [39] G. Tian, J. Li και Y. Hua, "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals" *Trans. Nonferrous Met. Society*, Vol. 20, 2010, pp. 513-520.
- [40] G. Yue, X. Lu, Y. Zhu, H. Wang, X. Zhang και S. Zhang, "Conductivities of AlCl₃ ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium", *The Chinese Journal of process Engineering*, Vol. 8, No4, 2008, pp. 814-819.
- [41] J.-H. Ma, Y.-P. Li, H.-Q. Li και Y. Zhang, "Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate and its application in the electrolysis of aluminum", *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol 7, 2007, pp. 1083-1088.
- [42] A. e. a. McCluskey, *ACS Symposium Series*, 818: 199-212, 2002.
- [43] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance και A. McCluskey, *Green Chemistry*, 2004, pp. 313-315.
- [44] J. A. Whitehead, J. Zhang, N. Pereira, A. McCluskey και G. A. Lawrance, *Hydrometallurgy*, 2007, pp. 109-120.
- [45] P. Nockemann και K. e. a. Binnemans, *Inorganic Chemistry*, 2008, pp. 9987-9999.
- [46] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed και V. Tambyrajah, *Chemical Communications*, 2003, pp. 70-71.
- [47] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies και R. K. Rasheed, *Amer. Chem. Soc.*, 2004, pp. 9142-9147.
- [48] A. P. Abbott, D. L. Davies, G. Capper, R. K. Rasheed και V. Tambyrajah, *US Patent 2004/097755 A1*, 2004.
- [49] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie και S. U. Obi, *Chem. Eng. Data* 2006, pp. 1280-1282.
- [50] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley και K. S. Ryder, *Green Chem.*, 2011, pp. 471-

481.

- [51] K. Binnemans, Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids, 2006.
- [52] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos και C. L. L. Afonso, Chem.-Eur. J., 2002.
- [53] T. Tsuda, T. Nohira και Y. Ito, Electrochim. Acta, 2001.
- [54] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, K. Uma. Gayathri και A. R. Prasad, Synthesis, 2002.
- [55] J. S. Yadav, J. S. S. J. Reddy και B. V. S. Reddy, Chem. Soc. Perkin Trans., 2002.
- [56] H. Mehdy, A. Bodor, D. Lantos, I. T. Horvath, D. E. De Vos και K. Binnemans, Org. Chem., 2007.
- [57] P. Nockemann, B. Thijs, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, B. Kirchner και K. Binnemans, Phys. Chem., 2006.
- [58] L. Lopes, L. Martinot και C. J. Michaux, Radionucl. Nucl. Chem., 1994.
- [59] http://dspace.lib.ntua.gr/bitstream/123456789/7311/1/npoulimenou_ionicliquids.pdf
- [60] http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_3_4.pdf
- [61] Farhad Shirini, Nader Ghaffari Khaligh, 1,3-Disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient and reusable ionic liquid catalyst for the N-Boc protection of amines, Journal of Molecular Liquids 177, 2013, pp. 386 – 393.
- [62] Yoonnam Jeon, Jaeho Sung, Choongwon Seo, Hyunjin Lim, Hyeonsik Cheong, Minhyuck Kang, Bongjin Moon, Yukio Ouchi, and Doseok Kim, Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy, J. Phys. Chem. B, 2008, 112, pp. 4735-4740
- [63] Joseph Grondin, Jean-Claude Lassegues, Dominique Cavagnat, Thierry Buffeteau, Patrik Johansson and Roman Holomb, Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids, J. Raman Spectrosc., 2011, 42, pp. 733–743.
- [64] A. Givan, L.A. Larsen, A. Loewenschuss, C.J. Nielsen, Matrix isolation mid- and far-infrared spectra of sulfuric acid and deuterated sulfuric acid vapors, Journal of Molecular Structure 509, 1999, pp. 35–47
- [65] Norman E. Heimer, Rico E. Del Sesto, Zhizhong Meng, John S. Wilkes, W. Robert Carper, Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids Journal of Molecular Liquids 124, 2006, pp. 84 – 95.
- [66] J. Sadlej, A. Jaworski and K. Miaskiewicz, A theoretical study of the vibrational spectra of imidazole and its different forms, Journal of Molecular Structure, 274, 1992, pp. 247-257.
- [67] Pettit & K. Powell, Stability Constants Database, Academic Software, 1997.

[68] Scott A. Wood, *The aqueous geochemistry of the rare- earth elements and yttrium*, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, pp 163

[69] <http://webmineral.com/data/Eudialyte.shtml>

[70] V. I. Zakharov, D. V. Maiorov, A. R. Alishkin, V. A. Matveev, Causes of Insufficient Recovery of Zirconium during Acidic Processing of Lovozero Eudialyte Concentrate, *Russian Journal of Non Ferrous Metals*, 2011, Vol. 52, No. 5, pp. 423–428

[71] V. N. Lebedev, Sulfuric Acid Technology for Processing of Eudialyte Concentrate *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 10, 2003, pp. 1559-1563.

[72] V. N. Lebedev, T. E. Shchur, D. V. Maiorov, L. A. Popova, and R. P. Serkova, Specific Features of Acid Decomposition of Eudialyte and Certain Rare-Metal Concentrates from Kola Peninsula, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 8, 2003, pp. 1191-1196.