



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**Επιλεκτική ανάκτηση Σκανδίου, Τιτανίου και
Υττρίου από ερυθρά ιλύ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΛΙΛΙΟΥ ΑΝΝΑΣ-ΜΑΡΙΑΣ

Χανιά, Σεπτέμβριος, 2020

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

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



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Επιλεκτική ανάκτηση Σκανδίου, Τιτανίου και Υττρίου από ερυθρά ιλύ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΛΙΛΙΟΥ ΑΝΝΑΣ-ΜΑΡΙΑΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΚΑΘΗΓΗΤΩΝ:

Γιαννής Απόστολος (Επιβλέπων)

Νικολαΐδης Νικόλαος

Καρατζάς Γεώργιος

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Γιαννή Απόστολο για την πολύτιμη βοήθεια. Οι συμβουλές του, επιστημονικές και μη, καθώς και η καθοδήγηση του με ωφέλησαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και στις αποφάσεις μου για την μετέπειτα μου πορεία.

Επιπλέον, ευχαριστώ ιδιαίτερα την κ. Saru Maria-Liliana, για την ανάλυση των δειγμάτων σε ICP-MS, στο εργαστήριο υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών, καθώς και τον κ. Andrei Veksha για την ανάλυση των δειγμάτων σε XRD και SEM, στο κέντρο αποκατάστασης υπολειμμάτων και πόρων (Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Nanyang, Σιγκαπούρη).

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου Όθωνα και Μαρία, την αδερφή μου Τριανταφυλλιά, την φίλη μου Γωγώ, καθώς και τον Δημήτρη, για την αγάπη και τη στήριξη τους σε όλο αυτό το ταξίδι...!

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην μελέτη της επιλεκτικής ανάκτησης των χημικών στοιχείων Σκανδίου, Τιτανίου και Υττρίου, που περιέχονται σε ερυθρά ιλύ. Πιο συγκεκριμένα, η ερυθρά ιλύ αποτελεί ένα παραπροϊόν, το οποίο δημιουργείται στις βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου. Το υλικό αυτό περιέχει πολύτιμα χημικά στοιχεία, όπως σπάνιες γαίες (Rare earth elements , REES) και λοιπά, τα οποία με την εξαγωγή τους από την ερυθρά ιλύ, δύνανται να αξιοποιηθούν ξανά. Οι μέθοδοι ανάκτησης των πολυτίμων αυτών μετάλλων βασίζονται στην εκχύλιση αυτών, στο υπερκείμενο διάλυμα οξέος. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας, η απλή εκχύλιση στερεού-υγρού με ανάδευση, η θερμική έκπλυση και η υδροθερμική επεξεργασία. Να σημειωθεί ότι, η υδροθερμική μελέτη αποτελεί μια καινοτόμο μέθοδο επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος. Επιπλέον, στην μέθοδο αυτή σημειώθηκαν τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης των χημικών στοιχείων. Με τον συνδυασμό οξέων HCL με HNO₃ σημειώθηκαν ποσοστά ανάκτησης Sc, Y, Fe και Ti, τα οποία άγγιζαν το 100%, 78,1%, 25% και 25% αντίστοιχα. Συνοπτικά, μέσω της ανάκτησης των πολυτίμων στοιχείων από δευτερογενείς πηγές επιτυγχάνεται ο έλεγχος της κατανάλωσης των πρώτων υλών και η ισορροπία αυτών στην φύση, άρα και οι βασικοί στόχοι της κυκλικής οικονομίας.

Abstract

In this dissertation, the selective leaching of the chemical elements Scandium, Titanium and Yttrium, which are included in red mud, was investigated. Specifically, red mud is a by-product from aluminium industries. This by-product contains valuable chemical elements, such as Rare Earth Elements (REEs) and others. The extraction of these elements will lead to the usage of them in new applications. Leaching, thermal leaching and hydrothermal processing were studied, for the recovery of these valuable metals. Hydrothermal process has studied for the first time, for the red mud treatment. The results of this method were very encouraging, since the recovery of Sc, Y, Fe and Ti reached 100%, 78.1%, 25% and 25% respectively, for the combination of HCL with HNO_3 . In conclusion, with the extraction of the chemical elements from secondary resources, the control of the consumption and their balance in the nature will be achieved.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	6
Ευρετήριο Πινάκων	10
Ευρετήριο Εικόνων	11
Διαγράμματα	13
1. Κεφάλαιο: Εισαγωγή	16
2. Κεφάλαιο : Θεωρητικό μέρος	17
2.1. Βωξίτης	17
2.1.1. Αλουμίνιο	18
2.2. Ερυθρά ιλύς- Red mud	20
2.2.1. Μέθοδος Bayer	22
2.2.2. Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος	25
2.2.3. Αξιοποίηση ερυθράς ιλύος	25
2.3. Σπάνιες γαίες-Rare earth elements	26
2.3.1. Σπάνιες γαίες - Περιοδικός Πίνακας	28
2.3.2. Χρήση των σπάνιων γαιών	30
2.3.3. Αξία- τιμή Σπάνιων γαιών	32
2.3.4. Κυκλική οικονομία - Δευτερογενείς πηγές REEs	33
2.3.5. Αντικείμενο Μελέτης	36
3. Κεφάλαιο : Πειραματικό μέρος	38
3.1. Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος	38
3.1.1. Μέτρηση υγρασίας	38
3.1.2. Μέτρηση pH	39
3.1.3. Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)	39
3.2. Πειραματική διαδικασία	40
3.2.1. Ολική χώνευση	40

3.2.2.	Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD).....	43
3.2.3.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	43
3.2.4.	Ανάκτηση στοιχείων με απλή εκχύλιση στερεού-υγρού υπό ανάδευση.....	43
3.2.5.	Πειράματα κινητικών	46
3.2.6.	Ανάκτηση στοιχείων με θερμική επεξεργασία	47
3.2.7.	Ανάκτηση στοιχείων με Υδροθερμική Επεξεργασία	48
3.3.	Ανάλυση Δειγμάτων.....	50
3.3.1.	Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS 50	
	Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP.....	50
4.	Κεφάλαιο : Αποτελέσματα	53
4.1.	Χαρακτηριστικά δείγματος.....	53
4.1.1.	Υγρασία ερυθράς ιλύος.....	53
4.1.2.	pH ερυθράς ιλύος	53
4.1.3.	Χημική σύνθεση (Ανάλυση XRF).....	53
4.2.	Πειραματικά Αποτελέσματα.....	54
4.2.1.	Ολική χώνευση.....	54
4.2.2.	Ανάδευση-Εκχύλιση	56
I.	Εκχύλιση με χρήση HCL	56
II.	Εκχύλιση με χρήση HNO ₃	58
III.	Εκχύλιση με χρήση H ₂ SO ₄	61
4.2.3.	Κινητικές Αντιδράσεις	66
I.	Συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄	66
II.	Συνδυασμός HCL και HNO ₃	67
4.2.4.	Θερμική επεξεργασία	68
I.	Συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄	69
II.	Συνδυασμός HCL και HNO ₃	70
4.2.5.	Υδροθερμική επεξεργασία.....	71

I. Συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄	71
II. Συνδυασμός HCL και HNO ₃	72
4.3. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτινών-Χ (XRD)	73
4.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	80
5. Κεφάλαιο : Σχολιασμός- Συμπεράσματα -Προτάσεις.....	82
A. Σχολιασμός	82
I. Απλή εκχύλιση	82
II. Πειράματα Κινητικών	82
III. Θερμική Επεξεργασία	83
IV. Υδροθερμική Επεξεργασία	84
B. Συμπεράσματα.....	85
C. Προτάσεις	86
6. Παραρτήματα.....	87
6.1. Επίδραση των πειραματικών μεθόδων στο pH	87
6.1.1. Απλή ανάδευση	87
6.1.2. Πειράματα κινητικών αντιδράσεων	89
6.1.3. Θερμική επεξεργασία	89
6.1.4. Υδροθερμική επεξεργασία.....	90
6.2. Ανίχνευση χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ	91
Βιβλιογραφία	92
I. Ηλεκτρονική	92
II. Ξενόγλωσση	92
III. Ελληνική	94

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Τυπική χημική σύνθεση ερυθρά ιλύος w% (Khairul, 2019)	27
Πίνακας 2: Περιγραφή REEs. (*το χημικό στοιχείο Pm δεν υπάρχει φυσικά.)	29
Πίνακας 3: Εφαρμογές των Σπάνιων γαιών (Dushyantha, 2020)	31
Πίνακας 4: Ποσοστό χρήσης REEs ανά εφαρμογή (Dushyantha, 2020)	32
Πίνακας 5: Ενδεικτική αξία REEs([I])	33
Πίνακας 6: Μεθοδολογία απλής ανάδευσης	44
Πίνακας 7: Μεθοδολογία κινητικών αντιδράσεων	46
Πίνακας 8: Μεθοδολογία θερμικής επεξεργασίας	47
Πίνακας 9: Μεθοδολογία υδροθερμικής Επεξεργασίας	49
Πίνακας 10: Χημική σύνθεση οξειδίων στην ερυθρά ιλύ.....	54
Πίνακας 11: Συγκέντρωση των μελετώμενων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ	55
Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις λοιπών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ	91

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Βωξίτης.....	17
Εικόνα 2:Χάρτης παρουσίας βωξίτη ([3]).....	18
Εικόνα 3: Το αλουμίνιο επιλέγεται στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην οικοδομικές κατασκευές λόγω του χαμηλού του βάρους.....	19
Εικόνα 4: Η χρήση του αλουμινίου είναι ευρεία στην συσκευασίες τροφίμων και ρευστών υλικών.....	19
Εικόνα 5: Η χρήση του αλουμινίου είναι υψηλή στην συσκευασίες φαρμακευτικών υλικών.....	19
Εικόνα 6: Αφυδατωμένη ερυθρά ιλύ ([9]).....	20
Εικόνα 7: Ειδικός χώρος απόρριψης ερυθράς ιλύος ([2]).....	22
Εικόνα 8: Αποθέματα REEs σε παγκόσμια κλίμακα (Omodara Linda, 2019).....	26
Εικόνα 9: Παγκόσμια παραγωγή REEs μέσω εξορύξεων (Omodara Linda, 2019).....	26
Εικόνα 10: Αριθμός κατατιθέμενων ευρεσιτεχνιών για REEs (Dushyantha, 2020).....	27
Εικόνα 11: Ποσοστά δημοσιεύσεων για την ερυθρά ιλύ σε διάφορους τομείς (Khairul, 2019).....	28
Εικόνα 12 : Περιοδικός Πίνακας (Omodara Linda, 2019) ([6]).....	28
Εικόνα 13: Γράφημα μεταβολής τιμών REEs 2006–2016 (Dushyantha, 2020).....	32
Εικόνα 14: Γράφημα κατανομής των χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ.....	35
Εικόνα 15: Τεμαχισμός Ερυθράς ιλύος.....	38
Εικόνα 16: Πεχάμετρο.....	39
Εικόνα 17: Πείραμα Ολικής Χώνευσης– Hotplate.....	41
Εικόνα 18: Falcon tubes με δείγμα ιλύος πριν την φυγοκεντρηση.....	42
Εικόνα 19: Falcon tubes με δείγμα ιλύος μετά την φυγοκεντρηση.....	42
Εικόνα 20: Μηχάνημα Ανάδευσης.....	45
Εικόνα 21: Falcon tubes.....	45
Εικόνα 22: Υδατόλουτρο–Μηχάνημα θερμικής επεξεργασίας.....	48
Εικόνα 23: Υδροθερμικός αντιδραστήρας.....	49
Εικόνα 24: Τα μέρη ενός φασματόμετρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα.....	51

Εικόνα 25: Αρχή λειτουργίας ICP-MS ([8]).....	52
Εικόνα 26: Ορυκτολογική ανάλυση ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος	73
Εικόνα 27: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄ , πειράματα κινητικής.....	74
Εικόνα 28: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και HNO ₃ , πειράματα κινητικής.....	75
Εικόνα 29: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄ , πειράματα θερμικής επεξεργασίας (70 °C).	76
Εικόνα 30: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και HNO ₃ , πειράματα θερμικής επεξεργασίας 70 °C.....	77
Εικόνα 31: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H ₂ SO ₄ , πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας (180 °C).....	78
Εικόνα 32: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και HNO ₃ , πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας 180 °C.....	79
Εικόνα 33: SEM της επιφάνειας ερυθράς ιλύος : a) ανεπεξέργαστη ερυθρά ιλύς, b) Πειράματα κινητικής συνδυασμός HCL-H ₂ SO ₄ , c) Πειράματα κινητικής συνδυασμός HCL-HNO ₃ , d) Θερμική επεξεργασία συνδυασμός HCL-H ₂ SO ₄ , e) Θερμική επεξεργασία συνδυασμός HCL-HNO ₃ , f) Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας συνδυασμός HCL-H ₂ SO ₄ , g) Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας συνδυασμός HCL-HNO ₃	81

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: % Ανάκτηση Sc με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης.	56
Διάγραμμα 2: % Ανάκτηση Ti με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης.	57
Διάγραμμα 3: % Ανάκτηση Fe με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης.	57
Διάγραμμα 4: : % Ανάκτηση Y με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης	58
Διάγραμμα 5: % Ανάκτηση Sc με χρήση HNO ₃ , μέθοδος απλής ανάδευσης	59
Διάγραμμα 6: % Ανάκτηση Ti με χρήση HNO ₃ , μέθοδος απλής ανάδευσης	59
Διάγραμμα 7: % Ανάκτηση Fe με χρήση HNO ₃ , μέθοδος απλής ανάδευσης	60
Διάγραμμα 8: % Ανάκτηση Y με χρήση HNO ₃ , μέθοδος απλής ανάδευσης	60
Διάγραμμα 9: % Ανάκτηση Sc με χρήση H ₂ SO ₄ , μέθοδος απλής ανάδευσης	61
Διάγραμμα 10: % Ανάκτηση Ti με χρήση H ₂ SO ₄ , μέθοδος απλής ανάδευσης	62
Διάγραμμα 11: % Ανάκτηση Fe με χρήση H ₂ SO ₄ , μέθοδος απλής ανάδευσης	62
Διάγραμμα 12: % Ανάκτηση Y με χρήση H ₂ SO ₄ , μέθοδος απλής ανάδευσης	63
Διάγραμμα 13: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση HCL.....	64
Διάγραμμα 14: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση H ₂ SO ₄ ...	65
Διάγραμμα 15: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση HNO ₃	65
Διάγραμμα 16: % ανάκτηση χημικών στοιχείων για τον συνδυασμό 0.9 mL HCL και 0.5 mL H ₂ SO ₄ , σε διάφορα χρονικά διαστήματα	67
Διάγραμμα 17: % ανάκτηση χημικών στοιχείων για τον συνδυασμό 0.9 mL HCL και 0.5 mL HNO ₃ , σε διάφορα χρονικά διαστήματα.....	67
Διάγραμμα 18: Σύγκριση των ανακτήσεων για τους δυο συνδυασμούς οξέων, πειράματα κινητικών αντιδράσεων.....	68
Διάγραμμα 19: % Ανάκτηση χημικών στοιχείων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5 mL H ₂ SO ₄	69
Διάγραμμα 20: % Ανάκτηση χημικών στοιχείων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5 mL HNO ₃	70

Διάγραμμα 21: % Ανάκτηση των χημικών στοιχείων, σχέση με την θερμοκρασία, συνδυασμός HCL με H_2SO_4	71
Διάγραμμα 22: % Ανάκτηση των χημικών στοιχείων, σχέση με την θερμοκρασία, συνδυασμός HCL με HNO_3	72
Διάγραμμα 23: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (HCL)	87
Διάγραμμα 24: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (H_2SO_4)	88
Διάγραμμα 25: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (HNO_3)	88
Διάγραμμα 26: Μεταβολή pH σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.	89
Διάγραμμα 27: Μεταβολή pH σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.	90
Διάγραμμα 28: Μεταβολή pH σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.	90

1. Κεφάλαιο: Εισαγωγή

Η ερυθρά ιλύς (Red mud – RM) αποτελεί το στερεό κατάλοιπο που παράγεται κατά την επεξεργασία του βωξίτη, στις βιομηχανίες παραγωγής Αλουμινίου. Εκτιμάται ότι για την παραγωγή ενός τόνου αλουμινίου προκύπτουν 1,6 τόνοι καταλοίπων βωξίτη. Λόγω αυτού η παραγωγή της ερυθράς ιλύος μπορεί να αγγίξει τους 2000 τόνους κόκκινης λάσπης ημερησίως ([2]). Η παραγωγή του στερεού αυτού υλικού γίνεται μέσω της μεθόδου Bayer. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται καυστική σόδα για την ανάκτηση του Αλουμινίου, με αποτέλεσμα το παραπροϊόν να έχει υψηλή τιμή pH. Ο συνδυασμός υψηλής αλκαλικότητας καθώς και μεγάλης παραγωγής κόκκινης λάσπης δυσχεραίνουν τόσο την επεξεργασία όσο και την επαναχρησιμοποίηση αυτής.

Τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να αξιοποιήσει το υλικό αυτό ως εδαφοβελτιωτικό, ως θερμομονωτικό, αλλά και στις οικοδομικές και κεραμικές κατασκευές. Επιπροσθέτως, η ανάγκη, για εύρεση δευτερογενών πηγών υλικών, οδήγησε στο εγχείρημα ανάκτησης σπάνιων γαιών από την ερυθρά ιλύ. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η ερυθρά ιλύς περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις σπάνιων γαιών (rare earth elements – REEs). Οι τιμές των συγκεντρώσεων αυτών πλησιάζουν το 1,5 kg REEs/tn RM ([2]). Επομένως, είναι γεγονός ότι το υλικό αυτό δεν πρέπει να αντιμετωπίζεται σαν ένα βιομηχανικό απόβλητο, αλλά σαν μια πηγή πολύτιμων υλικών. Στην εργασία αυτή γίνεται προσπάθεια ανάκτησης των πολύτιμων αυτών υλικών και συγκεκριμένα του Σκανδίου, Υττρίου και Τιτανίου με την μέθοδο της εκχύλισης, μέσω της απλής εκχύλισης, της θερμικής επεξεργασίας και της υδροθερμικής επεξεργασίας, στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας των υλικών.

2. Κεφάλαιο : Θεωρητικό μέρος

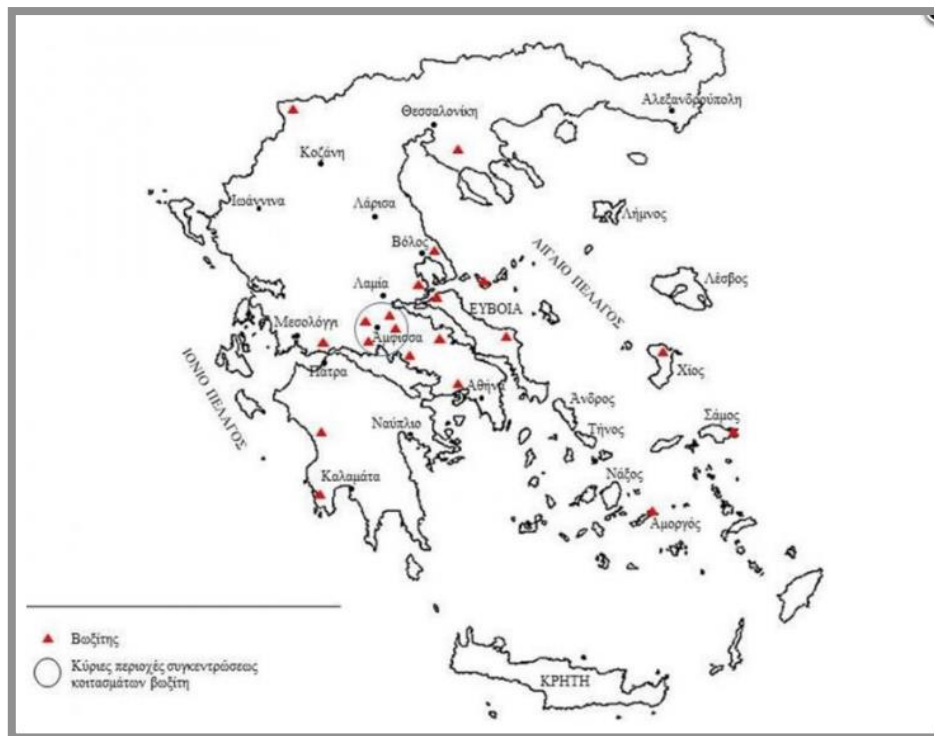
2.1. Βωξίτης

Ο βωξίτης είναι ένα κοκκινωπό ιζηματογενές πέτρωμα, το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα μεταλλικών οξειδίων ($\text{Al}(\text{OH})_3$, FeO_2 , TiO_2). Το όνομα του προέρχεται από την Γαλλική πόλη Βαυχ, στην οποία και πρώτο-ανακαλύφθηκε. Το συγκεκριμένο πέτρωμα αποτελεί το βασικό υλικό για την παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων (αλουμίνια), τα οποία κατ' επέκταση χρησιμοποιούνται για την παραγωγή προϊόντων αλουμινίου.



Εικόνα 1: Βωξίτης

Υπάρχουν δύο τύποι κοιτασμάτων βωξίτη, ο λατεριτικός και ο καρστικός. Στην Ελλάδα, ο βωξίτης που συναντάται, είναι καρστικού τύπου, και δημιουργήθηκε λόγω της λατεριτικής αποσάθρωσης, την κίνηση των υλικών και την απόθεση τους σε 'κελιά' καρστικών ασβεστόλιθων. Η ύπαρξη του ελληνικού βωξίτη εντοπίζεται κυρίως στην Στερεά Ελλάδα ([3]) ([4])



Εικόνα 2:Χάρτης παρουσίας βωξίτη ([3])

Στην Ελλάδα, η αξιοποίηση του βωξίτη γίνεται κυρίως στον τομέα της μεταλλουργίας και λιγότερο, σαν συστατικό στην τσιμεντοβιομηχανία και στην παραγωγή θερμομονωτικών υλικών (πετροβάμβακας) .

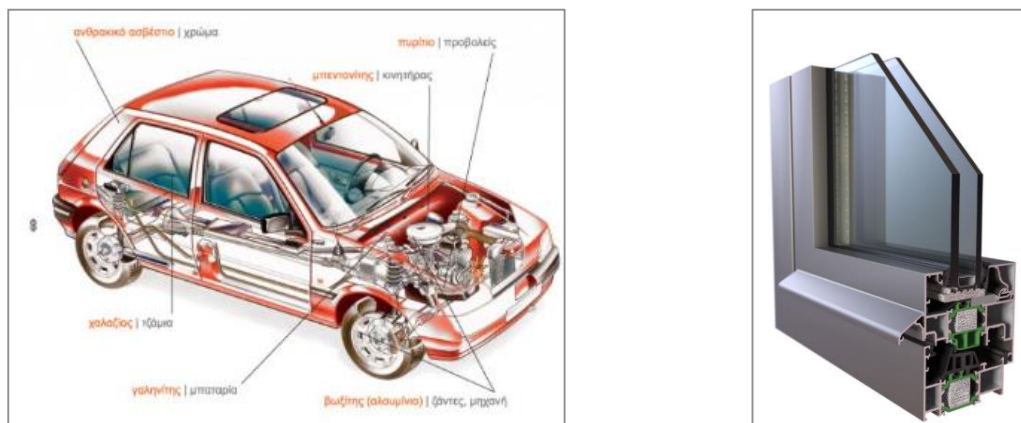
2.1.1.Αλουμίνιο

Χαρακτηριστικά Αλουμινίου

Τα χαρακτηριστικά του Αλουμινίου είναι η αντοχή του στην διάβρωση, η πλαστικότητα του και δυνατότητα του να ανακυκλώνεται ξανά και ξανά. Επιπλέον, ένα θετικό στοιχείο είναι ότι δεν είναι ένα υλικό που χαρακτηρίζεται για το μεγάλο ειδικό βάρος του. Λόγω των παραπάνω χαρακτηριστικών η ζήτηση του είναι υψηλή και η χρήση του είναι εκτεταμένη.

Προϊόντα Αλουμινίου

Η χρήση του Αλουμινίου συναντάται σε πολλούς τομείς όπως, στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην συσκευασία τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων καθώς και στην οικοδομική δραστηριότητα.



Εικόνα 3: Το αλουμίνιο επιλέγεται στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην οικοδομικές κατασκευές λόγω του χαμηλού του βάρους.



Εικόνα 4: Η χρήση του αλουμινίου είναι ευρεία στην συσκευασίες τροφίμων και ρευστών υλικών.



Εικόνα 5: Η χρήση του αλουμινίου είναι υψηλή στην συσκευασίες φαρμακευτικών υλικών.

Η εκτεταμένη χρήση και ζήτηση του Αλουμινίου έχει ως αποτέλεσμα, από την μία πλευρά, την αυξημένη παραγωγική δραστηριότητα του και από την άλλη την υψηλή παραγωγή της ερυθράς ιλύος. Συγκεκριμένα, εκτιμάται ότι, για την παραγωγή ενός τόνου Αλουμινίου προκύπτουν 1,6 τόνοι κατάλοιπα βωξίτη, δηλαδή ερυθράς ιλύος.

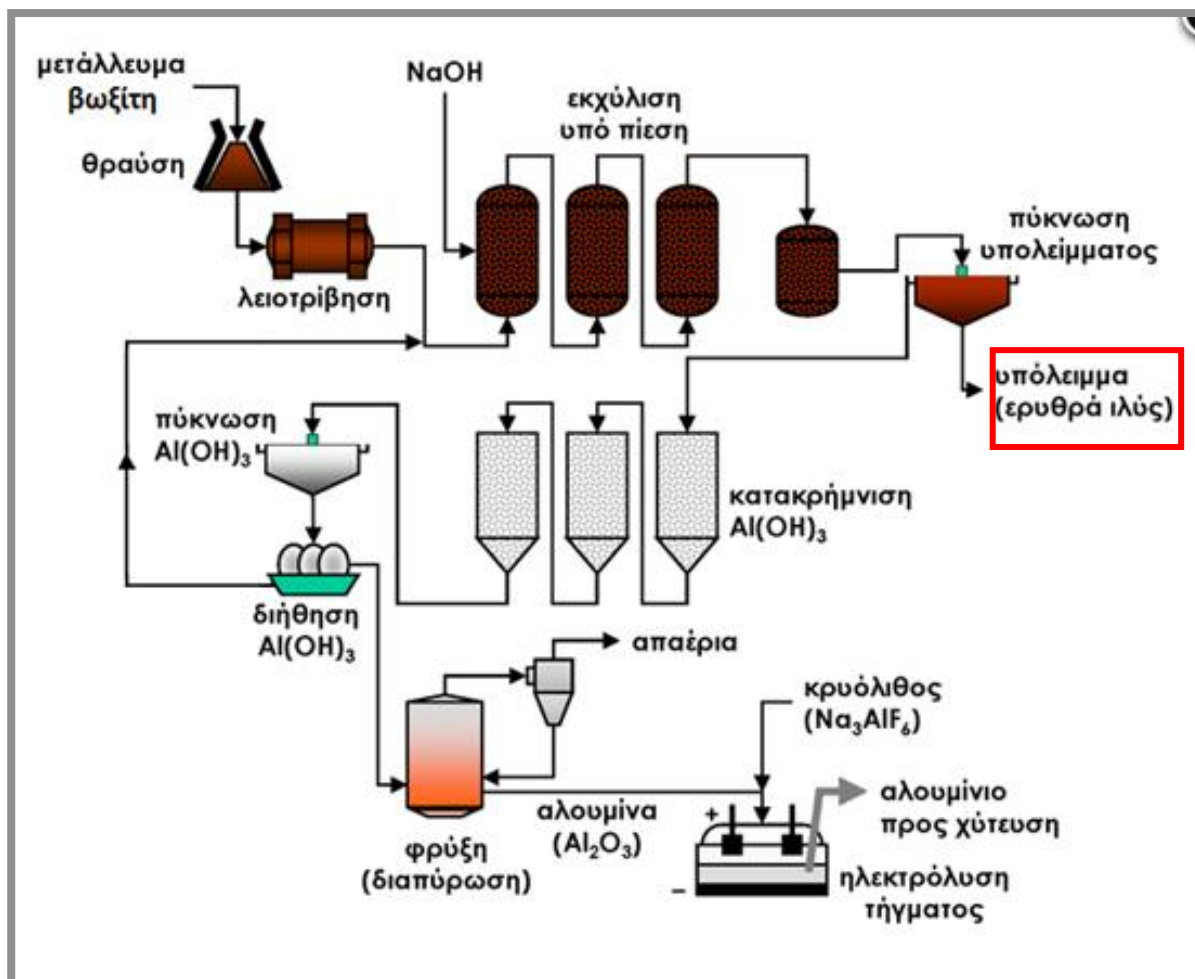
2.2. Ερυθρά ιλύς– Red mud

Η ερυθρά ιλύς είναι παραπροϊόν από την επεξεργασία του βωξίτη και παράγεται με την μέθοδο Bayer. Η μέθοδος Bayer είναι μια βιομηχανική διαδικασία κατά την οποία ο βωξίτης επεξεργάζεται σε διάλυμα με ισχυρό καυστικό νάτριο (NaOH), υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Παρακάτω δίνονται δύο διαγράμματα ροής για την κατανόηση του τρόπου παραγωγής ερυθράς ιλύος.



Εικόνα 6: Αφυδατωμένη ερυθρά ιλύ ([9])

Στην Εικόνα 6 απεικονίζεται η ερυθρά ιλύ μετά την αφαίρεση της υγρασίας. Το έντονο κοκκινωπό χρώμα μαρτυρά την υψηλή συγκέντρωση σιδήρου στο σώμα της ιλύος.



Διάγραμμα Ροής 1^ο : Παραγωγή ερυθράς ιλύος, αλουμίνας και αλουμινίου ([3])

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται συνολικά μια μεταλλουργική κατεργασία, με σκοπό την παραγωγή του Αλουμινίου. Στο σημείο αυτό θα γίνει μια σύντομη αναφορά στα διάφορα στάδια. Αρχικά, ο βωξίτης θραύεται σε θραυστήρες, έτσι ώστε να τεμαχιστούν τα ογκώδη πετρώματα. Έπειτα, ακολουθεί η λειοτριβήση, με αποτέλεσμα ο βωξίτης να αποκτά ομοιομορφία ως προς το μέγεθος των κόκκων. Στην συνέχεια, ο βωξίτης οδηγείται σε αυτόκλειστα (μεταλλουργικοί αντιδραστήρες) και γίνεται προσθήκη NaOH και οξειδίου του ασβεστίου. Στα αυτόκλειστα επικρατούν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης και μέσω της διεργασίας της εκχύλισης γίνεται διαλυτοποίηση του βωξίτη. Μετά ακολουθεί η πλύση και συλλέγονται από το υπερκείμενο τα συστατικά ($\text{Al}(\text{OH})_3$) που θα χρησιμοποιηθούν μετέπειτα στην παραγωγική διαδικασία του μετάλλου, ενώ η κόκκινη λάσπη -ίζημα απομακρύνεται

και οδηγείται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους απόρριψης. Όσο αφορά, την παραγωγή του αλουμινίου, από το υπερκείμενο γίνεται κατακρήμνιση του υδροξειδίου του αργιλίου ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ώστε να καθαριστεί το μεταλλοφόρο διάλυμα από τις διάφορες ακαθαρσίες, που παρέμειναν μετά τον διαχωρισμό. Ακολουθεί η πύκνωση και η διήθηση του υδροξειδίου του αργιλίου. Έπειτα, ακολουθεί η φρύξη του $\text{Al}(\text{OH})_3$, αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία της αλουμίνας Al_2O_3 . Το επόμενο στάδιο είναι αυτό της ηλεκτρόλυσης, η οποία χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των μετάλλων. Συγκεκριμένα, στο στάδιο αυτό ανακτάται το μέταλλο παρουσία κρυσολίθου, ο οποίος βοηθάει στην τήξη του μετάλλου. Τελικά, το αλουμίνιο τοποθετείται σε ειδικά καλούπια σε σχήμα κολονών ή χελωνών (πλακών), ανάλογα με τις απαιτήσεις του κάθε πελάτη και είναι έτοιμο για το εμπόριο.

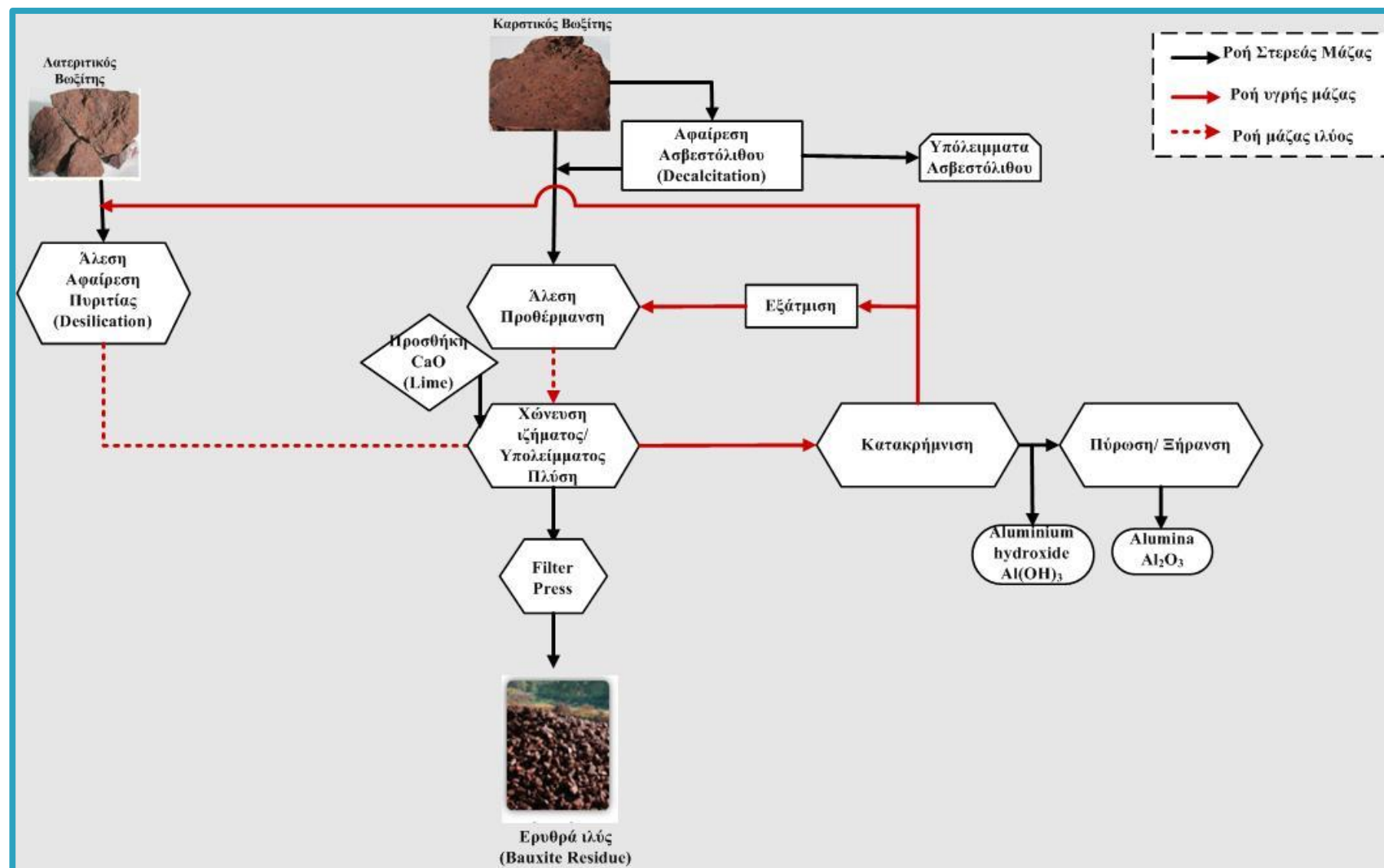


Εικόνα 7: Ειδικός χώρος απόρριψης ερυθράς ιλύος ([2])

Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται μια εμβάθυνση στα στάδια παραγωγής της ερυθράς ιλύος με την μέθοδο Bayer.

2.2.1. Μέθοδος Bayer

Η επεξεργασία του βωξίτη γίνεται μέσω της μεθόδου Bayer, η οποία επεξηγείται παρακάτω.



Διάγραμμα 2ο :Παραγωγής ερυθράς ιλύος, μέσω της μεθόδου Bayer (Goronovski A., 2019)

Επεξήγηση διαγράμματος

I. Προετοιμασία βωξίτη

Λατεριτικός βωξίτης: Δεν απαιτείται προετοιμασία του υλικού.

Καρστικός βωξίτης:

Decalcitation. Πραγματοποιείται αφαίρεση του ασβεστόλιθου (limestone), λόγω αυτού είναι πιο εύκολη η μεταχείριση του στο επόμενο στάδιο.

II. Άλεση βωξίτη

Λατεριτικός βωξίτης:

Πραγματοποιείται άλεση και μετά γίνεται αποπυρίτωση (desilication). Η αποπυρίτωση βοηθάει στην αφαίρεση της πυριτίας (silica), με αποτέλεσμα να μην υπάρχει πλέον συνδετική ουσία στο σώμα του βωξίτη.

Καρστικός βωξίτης:

Πραγματοποιείται άλεση και προθέρμανση του υλικού για το επόμενο στάδιο.

III. Χώνευση υλικού

Η χώνευση του υλικού πραγματοποιείται σε περιβάλλον με θερμοκρασία 255°C, παρουσία NaOH και υπό πίεση 5,8–6,0 MPa (Balomenos Efthymios, 2009). Στο στάδιο αυτό, τα δυο ρεύματα ενώνονται στην είσοδο προς χώνευση και έχουν μορφή ιλύος, γίνεται πλύση, και στην έξοδο δημιουργούνται δύο ρεύματα, ένα με υγρή μορφή και ένα με παχύρευστη στερεή μορφή (κόκκινη λάσπη). Να σημειωθεί ότι γίνεται προσθήκη CaO για να ενισχυθεί η διαδικασία της χώνευσης.

IV. Φιλτράπρεσσα

Στο παχύρευστο ρεύμα γίνεται αφαίρεση της υγρασίας και πραγματοποιείται διαχωρισμός υγρού και στερεού μέρους (ερυθρά ιλύς).

V. Ερυθρά ιλύς

Τελικά, η κόκκινη λάσπη συλλέγεται και αποτίθεται σε ασφαλή τοποθεσία. Είναι αναγκαία η ασφαλής απόθεση των καταλοίπων βωξίτη λόγω των παρακάτω χαρακτηριστικών.

2.2.2. Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος

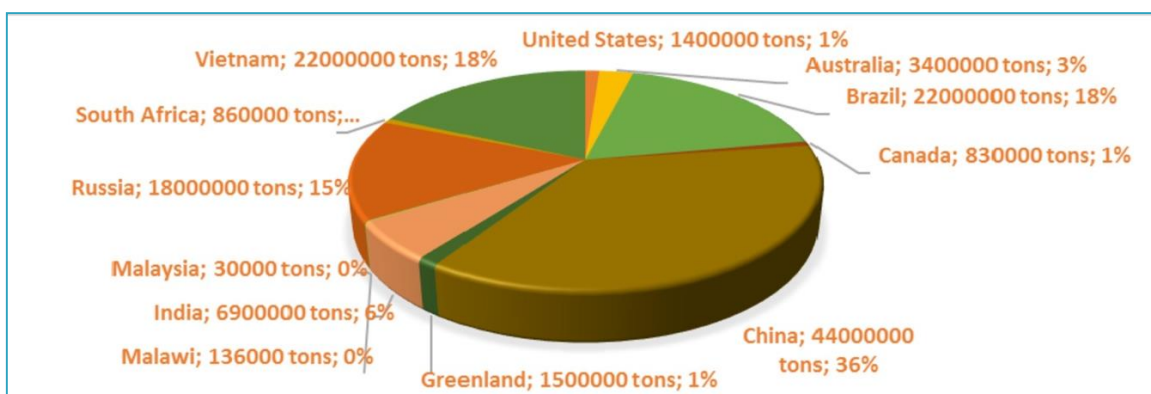
Το κρίσιμο πρόβλημα με το υλικό αυτό είναι το υψηλό pH 10–13, σε συνδυασμό με τις τεράστιες ποσότητες που παράγονται ετησίως. Η υψηλή τιμή αλκαλικότητας οφείλεται στην επεξεργασία του βωξίτη με NaOH. Η μη ασφαλής απόθεση της ερυθράς ιλύος μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους, του αέρα καθώς και των επιφανειακών νερών. Επιπλέον, το μικροσκοπικό μέγεθος των κόκκων ($< 2\text{mm}$ 98%, $< 75\ \mu\text{m}$ 80%) οδηγεί σε πιο εύκολη μεταφορά και διασπορά αυτών στην παρακείμενη περιοχή (Venkatesh Chava, 2019). Επομένως, η αποθήκευση της ερυθράς ιλύος θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή, ώστε να μην διαταράσσεται το περιβάλλον.

2.2.3. Αξιοποίηση ερυθράς ιλύος

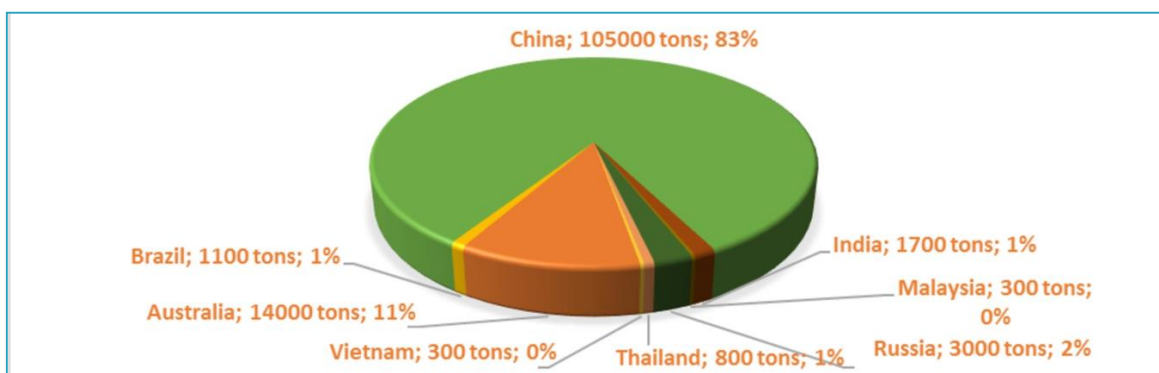
Εδώ και πολύ καιρό, ερευνάται, η δυνατότητα να εκμεταλλευτεί η ερυθρά ιλύς στο μεγαλύτερο της ποσοστό, μιας και σε παγκόσμια κλίμακα παράγονται 100–150 εκατομμύρια τόνοι ετησίως (Davris Panagiotis, 2016). Μερικές από τις εφαρμογές που έχει χρησιμοποιηθεί είναι στην οδοποιία, στις οικοδομικές κατασκευές, καθώς στην παραγωγή θερμομονωτικών υλικών. Τα τελευταία χρόνια, η ερυθρά ιλύς αντιμετωπίζεται ως μια πηγή παραγωγής σπάνιων γαιών (REEs–Rare Earth Elements), και γίνονται προσπάθειες ανάκτησης αυτών με διάφορες μεθόδους.

2.3. Σπάνιες γαίες–Rare earth elements

Σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements) ονομάζουμε τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στην φύση, στην μορφή των μετάλλων. Τα μέταλλα αυτά έχουν την μορφή οξειδίων γεώδους μορφής (για παράδειγμα, SiO_2 , οξείδιο του πυριτίου). Η ονομασία των μετάλλων αυτών δεν υπονοεί την δυσχέρεια στον εντοπισμό και την εύρεση αυτών στο φλοιό της Γης. Αντίθετα, χρησιμοποιείται για να δηλώσει την δυσκολία για την εύρεση των μετάλλων αυτών σε συγκεντρώσεις υψηλές, ώστε να αξίζει να εκμεταλλευθούν και να αξιοποιηθούν οικονομικά. Με λίγα λόγια, τα REEs βρίσκονται διάσπαρτα στην Γη, και δεν εντοπίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή Εικόνα 8. (Dushyantha, 2020).



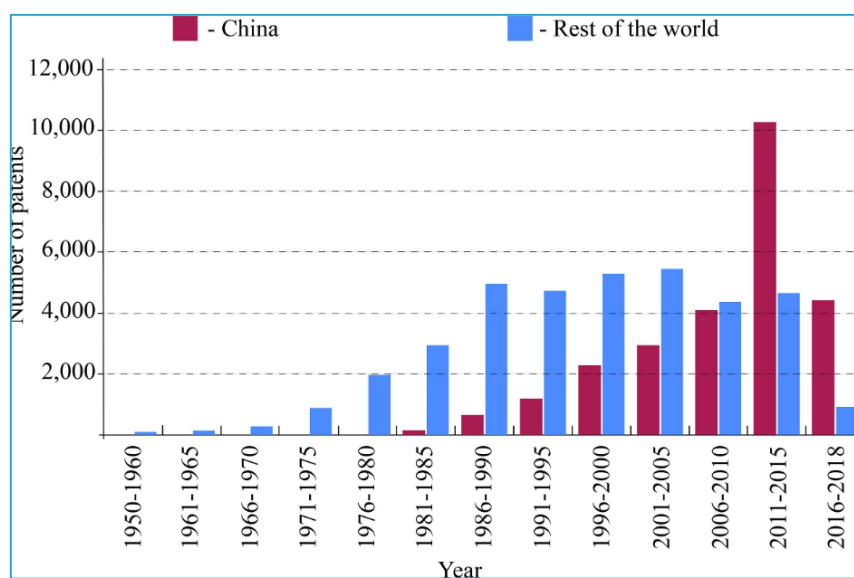
Εικόνα 8: Αποθέματα REEs σε παγκόσμια κλίμακα (Omodara Linda, 2019)



Εικόνα 9: Παγκόσμια παραγωγή REEs μέσω εξορύξεων (Omodara Linda, 2019)

Πίνακας 1: Τυπική χημική σύνθεση ερυθρά ιλύος w% (Khairul, 2019)

Σύνθεση	Βάρος w%
Fe_2O_3	30–60
Al_2O_3	10–20
SiO_2	3–50
Na_2O	2–10
CaO	2–8
TiO_2	25



Εικόνα 10: Αριθμός κατατιθέμενων ευρεσιτεχνιών για REEs (Dushyantha, 2020)

Στην παραπάνω Εικόνα 10, φαίνεται ότι η Κίνα, σε σχέση με τον υπόλοιπο κόσμο, έχει μια αυξητική τάση στην μελέτη των REEs. Αναλυτικότερα, η ενδεδειγμένη αυτή έρευνα πραγματοποιείται από την συγκεκριμένη χώρα, μιας και αποτελεί την πρώτη χώρα παγκοσμίως σε αποθέματα REEs.

Σύμφωνα με την Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC), οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε δυο υποκατηγορίες στα Light Rare earth elements (LREEs) και στα Heavy Rare earth elements (HREEs). Ο διαχωρισμός αυτός έγινε είτε βάση του ατομικού βάρους των στοιχείων είτε λόγω της θέσης τους στον περιοδικό πίνακα. Σύμφωνα με τον παραπάνω περιοδικό πίνακα, στα LREEs ανήκουν τα στοιχεία από το Λανθάνιο (La) έως το Σαμάριο (Sm), με ατομικό αριθμό 57–62, ενώ στα HREEs από το Ευρώπιο (Eu) έως το Λουτήτιο (Lu), με ατομικό αριθμό από 63–71, συν το Ύττριο (Y). Έχει παρατηρηθεί ότι τα LREEs είναι υψηλότερα σε συγκεντρώσεις σε σχέση με τα HREEs. Το σκάνδιο δεν ανήκει σε καμία από τις παραπάνω κατηγορίες.

Η ύπαρξη των μετάλλων αυτών στο φλοιό της Γης έχει εκτιμηθεί σε 169,1 ppm, εκ των οποίων τα 137,8 ppm αποτελούν τα LREEs και τα 31,3 ppm τα HREEs.

Πίνακας 2: Περιγραφή REEs. (*το χημικό στοιχείο Pm δεν υπάρχει φυσικά.)

	Σύμβολο	REEs	Οξείδια	Συγκέντρωση στον φλοιό της Γης (ppm)
1	La	Λανθάνιο	La ₂ O ₃	31
2	Ce	Δημήτριο	Ce ₂ O ₃	63
3	Pr	Πρασεοδύμιο	Pr ₂ O ₃	7.1
4	Nd	Νεοδύμιο	Nd ₂ O ₃	2.7
5	Pm	Προμήθειο	*	*
6	Sm	Σαμάριο	Sm ₂ O ₃	4.7
7	Eu	Ευρώπιο	Eu ₂ O ₃	1
8	Gd	Γαδολίνιο	Gd ₂ O ₃	4
9	Tb	Τέρβιο	Tb ₂ O ₃	0.7
10	Dy	Δυσπρόσιο	Dy ₂ O ₃	3.9
11	Ho	Όλμιο	Ho ₂ O ₃	0.83
12	Er	Έρβιο	Er ₂ O ₃	2.3
13	Tm	Θούλιο	Tm ₂ O ₃	0.3
14	Yb	Υτέρβιο	Yb ₂ O ₃	2.2
15	Lu	Λουτήτιο	Lu ₂ O ₃	0.31
16	Sc	Σκάνδιο	Sc ₂ O ₃	14
17	Y	Ύττριο	Y ₂ O ₃	21

2.3.2. Χρήση των σπάνιων γαιών

Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται μια αυξητική τάση στην αξιοποίηση των σπάνιων γαιών, λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή θερμική σταθερότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο ισχυρός μαγνητισμός και η δυνατή λάμψη είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων μετάλλων που τα κάνουν να ξεχωρίζουν, μεταξύ άλλων.

Η πρώτη εφαρμογή των σπάνιων γαιών παρατηρήθηκε το 1890, όταν το οξείδιο του Λανθανίου χρησιμοποιήθηκε ως εμπορικό καύσιμο. Με το πέρασμα των χρόνων η χρήση των σπάνιων γαιών έγινε ευρεία σε διάφορους τομείς. Συγκεκριμένα, μερικοί από εκείνους είναι η βιομηχανία γενικά, και η φαρμακοβιομηχανία ειδικότερα, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα ηλεκτρονικά συστήματα, η πράσινη τεχνολογία (green technology), οι τομείς έρευνας και ανάπτυξης (R&D) και τα αμυντικά συστήματα.

Πίνακας 3: Εφαρμογές των Σπάνιων γαιών (Dushyantha, 2020)

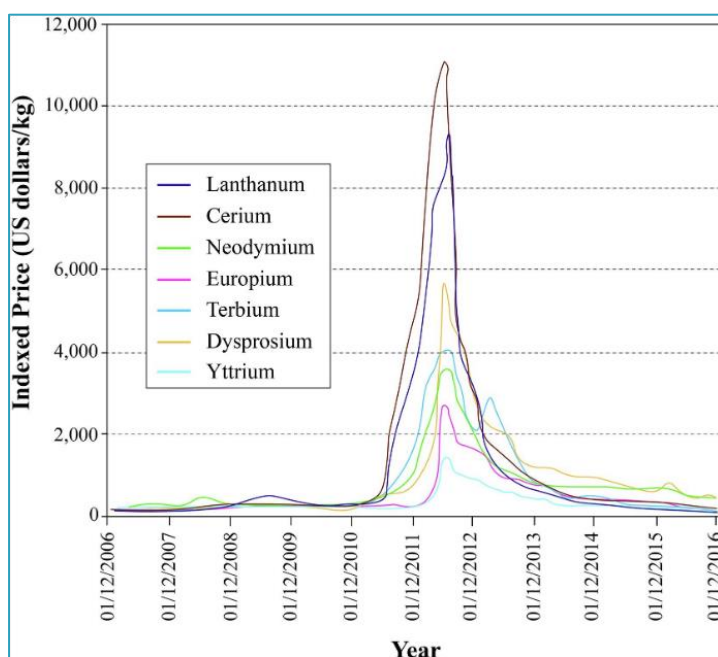
Τομέας	Ηλεκτρονικά συστήματα	Βιομηχανία	Φαρμακευτική	Τεχνολογία	ΑΠΕ
Εφαρμογές	<ul style="list-style-type: none"> Οθόνη Τηλεοράσεων Η/Υ Κινητά τηλέφωνα Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες μακράς αντοχής Φακοί κάμερας LEDs Σαρωτές αποσκευών Λαμπτήρες φθορισμού (CFLs) 	<ul style="list-style-type: none"> Ισχυροί μαγνήτες Μεταλλικά κράματα Βαφή κεραμικών Χρωστικές σε Γυάλινα σκεύη Χρήση ως οξειδωτικά Επίχρισμα γυαλίσματος Ως συμπληρωματικές ουσίες για την ενδυνάμωση άλλων μετάλλων Καταλυτικούς μετατροπείς 	<ul style="list-style-type: none"> Φορητές μηχανές X-ray Θάλαμος ακτινογραφιών X-ray Πυρηνική ιατρική Θεραπεία και Διάγνωση Ασθενειών Lasers 	<ul style="list-style-type: none"> Lasers Οπτικές ίνες Συσκευές ραντάρ Η/Υ (σκληρός δίσκος) Πυρηνικές μπαταρίες Υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας 	<ul style="list-style-type: none"> Υβριδικά αυτοκίνητα Ανεμογεννήτριες Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες Καταλύτες βιοκαυσίμων

Πίνακας 4: Ποσοστό χρήσης REEs ανά εφαρμογή (Dushyantha, 2020)

Εφαρμογή\ %REEs	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Άλλα
Μαγνήτες	–	–	23,4	69,4	–	–	2	0.2	5	–	–
Μείγμα μπαταριών	50	33,4	3,3	10	3,3	–	–	–	–	–	–
Κράμα μετάλλων	26	52	5,5	16,5	–	–	–	–	–	–	–
Καταλύτες	5	90	2	3	–	–	–	–	–	–	–
Διυλιστήριο Πετρελαίου	90	10	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ενώσεις γυαλισματος	31,5	65	3,5	–	–	–	–	–	–	–	–
Πρόσθετα υαλοποίησης	24	66	1	3	–	–	–	–	–	2	4
Φώσφοροι (Προϊόντα που φωσφορίζουν)	8,5	11	–	–	–	4,9	1,8	4,6	–	69,2	–
Κεραμικά	17	12	6	12	–	–	–	–	–	53	–
Άλλο	19	39	4	15	2	–	1	–	–	19	–

2.3.3. Αξία- τιμή Σπάνιων γαιών

Η αυξημένη ζήτηση των REEs οδήγησε στην συνεχόμενη διακύμανση των τιμών τους, με συνέπεια η αγορά τους σαν πρώτη ύλη να προκαλεί πονοκέφαλο στις επιχειρήσεις Εικόνα 13. Στον Πίνακα 5 απεικονίζονται οι ενδεικτικές τιμές, λόγω των συνεχόμενων διακυμάνσεων, των καθαρών REEs ανά 100 gr στοιχείου.



Εικόνα 13: Γράφημα μεταβολής τιμών REEs 2006–2016 (Dushyantha, 2020)

Πίνακας 5: Ενδεικτική αξία REEs([1])

	REEs	\$/100 g Element
1	La	800
2	Ce	380
3	Pr	470
4	Nd	420
5	Pm	*
6	Sm	360
7	Eu	135,000
8	Gd	450
9	Td	5,040
10	Dy	450
11	Ho	860
12	Er	540
13	Tm	700
14	Yb	1400
15	Lu	340
16	Sc	1400
17	Y	430

2.3.4. Κυκλική οικονομία – Δευτερογενείς πηγές REEs

Από τα προαναφερθέντα, είναι κατανοητό ότι η εκτεταμένη χρήση σε συνδυασμό με την συνεχόμενες διακυμάνσεις στην αξία των σπάνιων γαιών οδήγησαν στην αναζήτηση δευτερογενών πηγών REEs. Το γεγονός αυτό οδήγησε σε μια πληθώρα πλεονεκτημάτων. Αρχικά, η αγορά των σπάνιων γαιών είναι πιο προσιτή, μιας και αποφεύγονται οι δαπάνες, για την εξόρυξη των μετάλλων και οι απαιτήσεις σε ενέργεια. Αποτέλεσμα του γεγονότος, η αξιοποίηση των δευτερογενών πηγών να οδηγεί στην συνεχή ανακύκλωση των στοιχείων αυτών, στην προστασία από την εξάλειψη τους και εν τέλει στην εκπλήρωση των υλικών απαιτήσεων. Επιπλέον, γνωρίζοντας ότι οι συγκεντρώσεις των REEs δεν είναι αναρίθμητες, επιτυγχάνεται ο έλεγχος της αξιοποίησής τους. Τελικά, επιτυγχάνεται η μη εξάντληση των πολύτιμων αυτών φυσικών στοιχείων. (Dushyantha, 2020).

Να σημειωθεί ότι η ανακύκλωση των REEs μπορεί να είναι είτε closed-loop είτε open-loop. Αναλυτικότερα στην πρώτη περίπτωση τα χημικά στοιχεία που έχουν ανακτηθεί θα χρησιμοποιηθούν αποκλειστικά για την δημιουργία παρόμοιων υλικών με εκείνα του παρελθόντος, ενώ στην δεύτερη περίπτωση τα στοιχεία μπορούν να αξιοποιηθούν για οποιαδήποτε εφαρμογή.

Οι δευτερογενείς πηγές των REEs βρίσκονται παρακάτω:

(Dushyantha, 2020)

I. E-waste (electric and electronic – waste)

Πρόκειται για τα απόβλητα που παράγονται και προκύπτουν από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Μερικά από αυτά είναι, οι μπαταρίες, οι μαγνήτες και λοιπά. Πρόκειται για ένα απόβλητο με συνεχόμενη αυξητική τάση παραγωγής. Συγκεκριμένα, εκτιμάται ότι τα παραγόμενα E-waste αυξάνονται κάθε χρόνο με ρυθμό 3-5%. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των REEs στα E-waste είναι υψηλότερες από εκείνες των συνηθισμένων φυσικών μετάλλων. Με λίγα λόγια, ο συνδυασμός υψηλών τιμών REEs και διηνεκούς παραγωγής E-waste, κατατάσσει το απόβλητο αυτό σε εκείνα των δευτερογενών πηγών πολύτιμων μετάλλων.

II. Υπολείμματα ορυχείου

Τα υπολείμματα ορυχείου που παράγονται ετησίως αγγίζουν τα 8 εκατομμύρια τόνους. Η ποσότητα αυτή εκτιμάται ότι περιέχει 15,000 τόνους από REEs. Ακόμη, λόγω των τωρινών διαδικασιών εξόρυξης υπολογίζεται ότι 50-100 εκατομμύρια τόνων υπολειμμάτων ορυχείου παραμένουν σε υγρή μορφή μικρών λιμνών στο εσωτερικό των ορυχείων (Peelman, 2018). Τελικά, τα υπολείμματα ορυχείου θα μπορούσαν να αποτελέσουν πηγή ανάκτησης REEs.

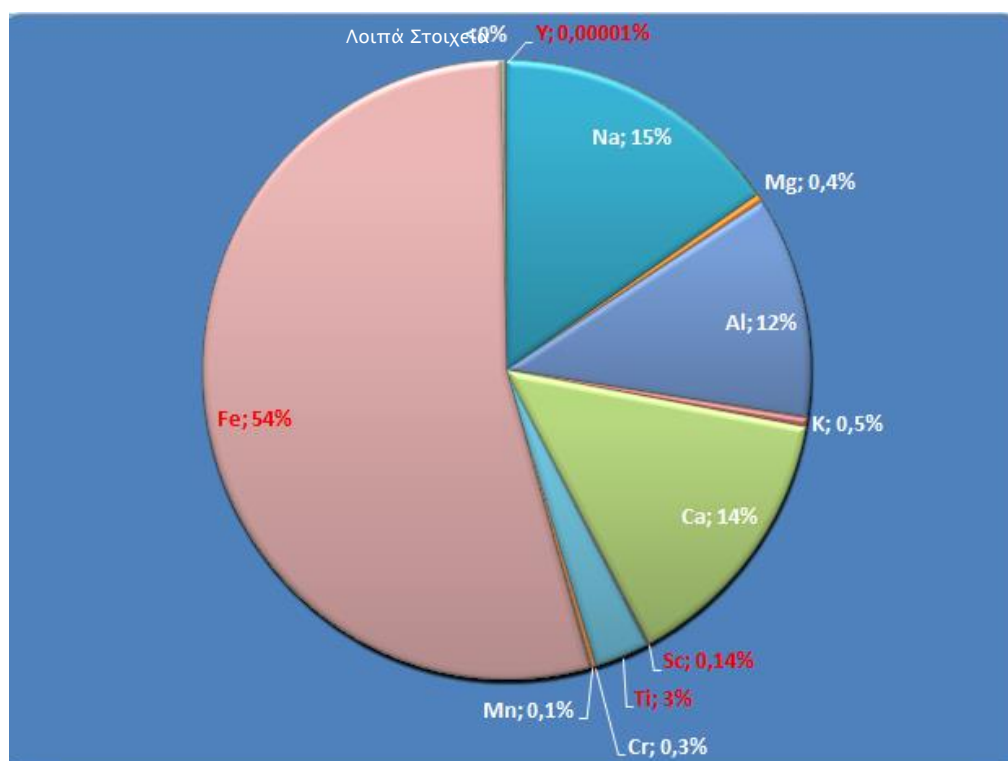
III. Φωσφόγυψος (Phosphogypsum)

Ο φωσφόγυψος είναι κατάλοιπο από την επεξεργασία των φωσφορικών πετρωμάτων παρουσία οξέος, με αποτέλεσμα την παραγωγή φωσφορικού οξέος. Το συγκεκριμένο κατάλοιπο περιέχει κυρίως θειικό ασβέστιο, μερικά ίχνη στοιχείων όπως ουράνιο, θόριο και REEs. Τα φωσφορικά πετρώματα περιέχουν REEs σε συνολικές

συγκεντρώσεις 0.01–0.1%. Τα REEs που καταλαμβάνουν το 80% των παραπάνω συγκεντρώσεων είναι το Δημήτριο (Ce), το Λανθάνιο (La) και το Νεοδύμιο (Ne). Επομένως, θα μπορούσε και ο φωσφόγυψος να θεωρηθεί δευτερογενής πηγή REEs, ειδικά για την ανάκτηση των παραπάνω 3ων στοιχείων που βρίσκονται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

IV. Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς περιέχει REEs και άλλα είδη στοιχείων όπως ασβέστιο, νάτριο, ψευδάργυρο και γάλλιο. Όσο αφορά τα REEs, στην κόκκινη ιλύ το σπάνιο στοιχείο που συναντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι το σκάνδιο. Στην παρούσα μελέτη τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο υπό εξέταση υλικό απεικονίζονται στην Εικόνα 14 .



Εικόνα 14: Γράφημα κατανομής των χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ

Στην Εικόνα 14, απεικονίζονται τα ποσοστά των χημικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην ερυθρά ιλύ. Είναι φανερό ότι, το επικρατέστερο στοιχείο είναι ο Σίδηρος (Fe), ενώ ακολουθεί το Νάτριο (Na), το Ασβέστιο και το Αλουμίνιο (Al).

2.3.5. Αντικείμενο Μελέτης

Στην εργασία αυτή επιλέχθηκαν για ανάκτηση τα εξής στοιχεία, το σκάνδιο, το τιτάνιο και το ύτριο. Τα ανακτώμενα REEs στο ανεπεξέργαστο υλικό, προσεγγίζουν τα εξής ποσοστά παρουσίας Σκάνδιο (Sc) 0.14% και Ύτριο (Y) 0.00001%. Το Τιτάνιο (Ti) 3% δεν συμπεριλαμβάνεται στα REEs. Τα παραπάνω στοιχεία επιλέχθηκαν για την μεγάλη παρουσία στο υλικό καθώς και για την ευρεία χρήση τους σε εφαρμογές.

2.3.5.1. Χρήση του Σκανδίου (Sc)

Το σκάνδιο αποτελεί βασικό συστατικό σε πλήθος εφαρμογών. Μερικά από αυτά είναι η χημική μηχανική, η ηλεκτρονική (προϊόντα high tech) και η μεταλλουργία. Ακόμη συναντάται στην οπτική μηχανική, για παράδειγμα λέιζερ, στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στις μεταφορές, λόγω χάριν μεταφορές-αυτοκίνητο, και στον αθλητικό εξοπλισμό. Επιπλέον, είναι σημαντικό υλικό στις κυψέλες καυσίμων. Συχνά εντοπίζεται και το κράμα σκανδίου-αλουμινίου(Sc-Al), το οποίο μετατρέπει τα προϊόντα σε σκληρότερα, ελαφρότερα και με μεγαλύτερη αντοχή στην διάβρωση. (Rinez Thapa, 2019) (Zhou Jie, 2020; Liu Yanju, 2014).

2.3.5.2. Χρήση του Τιτανίου (Ti)

Το τιτάνιο συναντάται κυρίως στην ιατρική και στην αεροδιαστημική επιστήμη. Συγκεκριμένα, είναι το κύριο συστατικό στα ορθοπεδικά και οδοντιατρικά εμφυτεύματα, λόγω της αντοχής του, του ελαφριού του βάρους καθώς και τον ιδιοτήτων του να προσαρμόζεται στις πλείστες των περιπτώσεων και να είναι συμβατό με τον οργανισμό. Επιπλέον, αξιοποίηση του τιτανίου γίνεται και στην αεροδιαστημική βιομηχανία. Στο συγκεκριμένο κλάδο χρησιμοποιείται κατά κόρον, μιας και είναι ανθεκτικό στις διάφορες συνθήκες και στην διάβρωση(Agatzini-Leonardou S., 2008) (Hooyar Attar, 2020) (Kurup Alekh, 2020).

2.3.5.3. Χρήση του Υττρίου(Υ)

Η χρήση του υττρίου είναι διαδεδομένη σε διάφορα καινοτόμα προϊόντα πράσινης τεχνολογίας, λόγω των εξαιρετικών μαγνητικών, οπτικών, καταλυτικών ιδιοτήτων και δυνατοτήτων φθορισμού. Η χρήση του είναι ευρεία σε λέιζερ, σε γυαλιά νυχτερινής όρασης και όπλα ακριβείας με λέιζερ στόχους. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το ύτριο αποτελεί συστατικό στα κεραμικά και στα υαλικά υλικά (Riguta Ganesh Saratale, 2020) (Dushyantha, 2020).

3. Κεφάλαιο : Πειραματικό μέρος

3.1. Χαρακτηριστικά ερυθράς ιλύος

Η προέλευση της ερυθράς ιλύος είναι από εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου. Το δείγμα έφτασε στο εργαστήριο, σε ειδική συσκευασία. Η μορφή του ήταν ξηρή και το σχήμα ακανόνιστο.

Αρχικά, η ιλύς τοποθετήθηκε σε φούρνο, προκειμένου να ξηρανθεί. Πιο συγκεκριμένα, η ξήρανση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στους 100 °C, για 24h. Να σημειωθεί ότι, πριν και μετά την χρήση του φούρνου, η ιλύς ζυγίστηκε για να προσδιοριστεί το ποσοστό υγρασίας που περιέχει. Στην συνέχεια, με χρήση ειδικού μαρμάρινου γουδιού, έγινε κονιορτοποίηση της λάσπης ώστε να έχει μορφή σκόνης. Τέλος, έγινε μέτρηση pH του δείγματος.



Εικόνα 15: Τεμαχισμός Ερυθράς ιλύος

3.1.1. Μέτρηση υγρασίας

Ο προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας της ερυθράς ιλύος υπολογίστηκε με την βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\% \text{ Υγρασία} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100,$$

Όπου : W_{in} = η μάζα του δείγματος πριν το φούρνο g

W_{out} = η μάζα του δείγματος μετά το φούρνο g

3.1.2. Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH έγινε χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και δείγμα από την λάσπη. Συγκεκριμένα, σε Falcon tube τοποθετήθηκαν 1g ερυθράς ιλύος και 10ml απιονισμένου νερό. Στην συνέχεια, το Falcon tube ανακινήθηκε σε αναδευτήρα για 15min. Έπειτα, με χρήση σύριγγας πάρθηκε το υπερκείμενο και πραγματοποιήθηκε διήθηση, με την βοήθεια φίλτρου σύριγγας. Τελικά, η τιμή του pH μετρήθηκε με χρήση Πεχάμετρου, βουτώντας την άκρη του στο δείγμα υπερκείμενου και περιμένοντας να σταθεροποιηθεί η τιμή pH.



Εικόνα 16: Πεχάμετρο

3.1.3. Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα ποιοτικής και ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης υγρών και στερεών δειγμάτων, με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των χημικών στοιχείων, ιχνοστοιχείων και οξειδίων που περιέχονται σε ποικιλία δειγμάτων. Σύμφωνα με τον Moseley υπάρχει σχέση μεταξύ του ατομικού αριθμού και του μήκους κύματος των γραμμών εκπομπής κάθε χημικού στοιχείου, με αποτέλεσμα να μπορεί να προσδιοριστεί το φάσμα των ακτίνων X διαφορετικών στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, η φασματοσκοπία XRF βασίζεται στην

διέγερση ηλεκτρονίου εσωτερικής ατομικής στοιβάδας από προσπίπτουσα ακτινοβολία κατάλληλης ενέργειας, ώστε κατά την μετάπτωση του ατόμου στην θεμελιώδη του κατάσταση το ηλεκτρόνιο ανώτερης ενεργειακής στάθμης καταλαμβάνει την κενή θέση της εσωτερικής στιβάδας. Η διασταύρωση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα γίνεται μέσω της εκπομπής φωτονίου ενέργειας στην περιοχή των ακτίνων-Χ με χαρακτηριστικά μήκη κύματος. Τελικά, από την ένταση των κυμάτων προσδιορίζονται οι απόλυτες ή σχετικές συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος. (Κολοσιώνης, 2020) (Μαυρογιάννη, 2018).

3.2. Πειραματική διαδικασία

Η ερυθρά ιλύς υπέστη επεξεργασία για την ανάκτηση των πολύτιμων χημικών στοιχείων. Εφαρμόστηκαν οι εξής μέθοδοι, η εκχύλιση στερεού-υγρού με ανάδευση, θερμική επεξεργασία και υδροθερμική επεξεργασία. Με την μεταβολή διαφόρων συνθηκών ανακτώνται τα χημικά στοιχεία Sc, Ti, Fe και Y. Κατά την θερμική και την υδροθερμική επεξεργασία θα γίνει χρήση συνδυασμού αντιδραστηρίων, για να ελέγχει κατά πόσο η απόδοση της ανάκτησης μεταβάλλεται. Οι συνθήκες που ρυθμίζονται είναι η θερμοκρασία, η ανάδευση και ο χρόνος.

Αναλυτικότερα, το πείραμα ξεκινά με την ολική χώνευση, με σκοπό την μέτρηση της αρχικής συγκέντρωσης των στοιχείων, και στην συνέχεια ακολουθούν οι μέθοδοι επεξεργασίας. Να σημειωθεί ότι, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν δυο φορές, ώστε να μειωθεί η τυπική απόκλιση $< 10\%$.

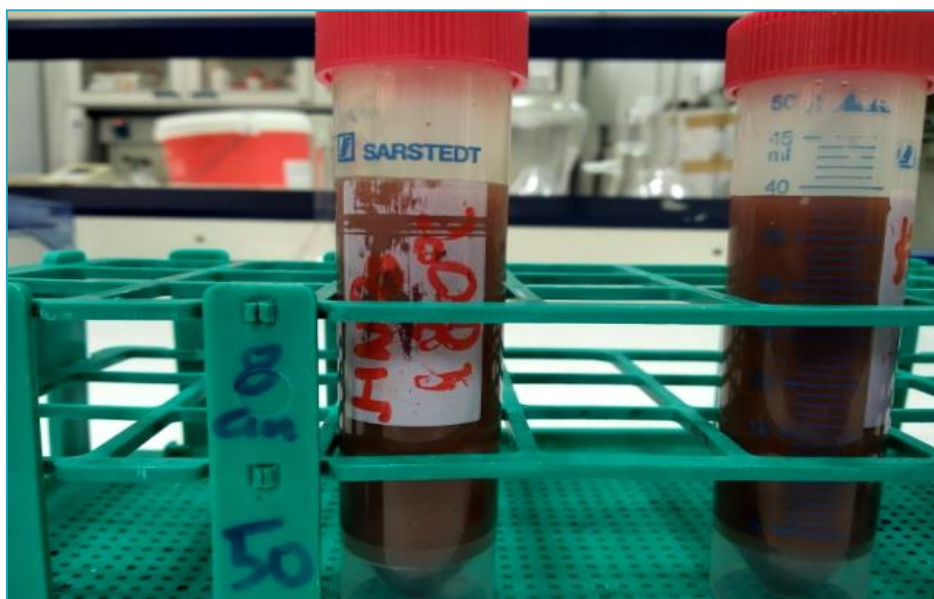
3.2.1. Ολική χώνευση

Κατά την ολική χώνευση πραγματοποιείται μέτρηση των αρχικών συγκεντρώσεων των στοιχείων. Συγκεκριμένα, σε Falcon tube τοποθετήθηκαν 0.3g RM και 10 mL HNO_3 . Ύστερα, το Falcon tube ανακινήθηκε στις 200 rpm, για 3 ημέρες. Μετά το παραπάνω χρονικό διάστημα, το δείγμα μεταφέρθηκε σε ποτηράκι ζέσεως. Έπειτα, το ποτηράκι ζέσεως τοποθετήθηκε σε θερμή επιφάνεια (hotplate) στους 60°C και στις 135 στροφές. Με την μείωση του διαλύματος περίπου στο μισό

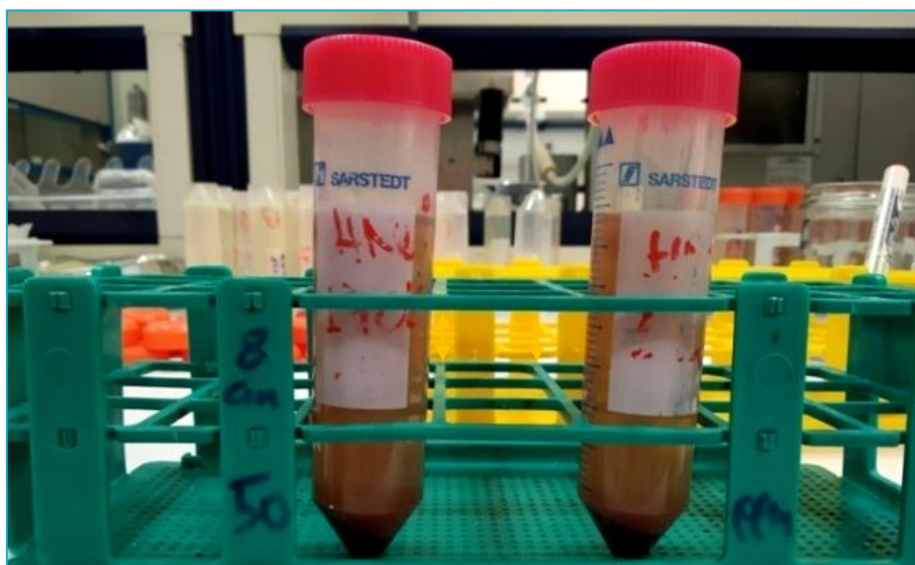
έγινε προσθήκη 5 mL HCl και το διάλυμα αφήθηκε για 1h, στις ίδιες συνθήκες. Στην συνέχεια, το διάλυμα αδειάστηκε σε Falcon tube και έγινε προσθήκη απιονισμένου νερού μέχρι τα 40mL. Ακολούθησε φυγοκέντρωση, με σκοπό τον διαχωρισμό του στερεού και του υγρού μέρους και διήθηση του υπερκλειμένου, με την βοήθεια σύριγγας και φίλτρου. Τελικά, το διηθημένο διάλυμα αναλύθηκε σε ICP-MS και τα αποτελέσματα αυτού αφορούν τις αρχικές συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που μεταφέρθηκαν από το στερεό σώμα της λάσπης στο υγρό.



Εικόνα 17: Πείραμα Ολικής Χώνευσης- Hotplate



Εικόνα 18: Falcon tubes με δείγμα ιλύος πριν την φυγοκεντρηση



Εικόνα 19: Falcon tubes με δείγμα ιλύος μετά την φυγοκεντρηση

3.2.2. Ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση ακτινών-Χ (XRD)

Για την μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών χρησιμοποιείται η μέθοδος της φασματοκοπίας μέσω περίθλασης ακτινών Χ (X-Ray Diffraction, XRD). Αναλυτικότερα, μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου, επιτυγχάνεται ο χαρακτηρισμός των κρυσταλλικών υλικών, δηλαδή των μετάλλων, κεραμικών, ορυκτών και λοιπών. Στην πραγματικότητα ο χαρακτηρισμός γίνεται με την μέτρηση των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα την αποτύπωση της πλεγματικής δομής των διαφόρων κρυστάλλων (Μαυρογιάννη, 2018). Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων ερυθράς ιλύος έγινε με χρήση του περιθλασίμετρου Bruker AXS D8, σε μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας $\lambda=1,541874\text{\AA}$, ενώ η ρύθμιση του γωνιόμετρου πρόσπτωσης έγινε σε εύρος $10^\circ\text{--}90^\circ$.

3.2.3. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) χρησιμοποιείται για την απεικόνιση των μορφολογικών αλλαγών στην επιφάνεια στερεών, με δυνατότητα εστίασης σε συγκεκριμένα σημεία. Συγκεκριμένα, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια των δειγμάτων με αποτέλεσμα την παρατήρηση των αλλαγών, πριν και μετά την επεξεργασία αυτών (Τουρναβίτου, 2014) (Μαυρογιάννη, 2018). Για την μελέτη της ανεπεξέργαστης και της επεξεργασμένης ερυθράς ιλύος χρησιμοποιήθηκε το SEM της εταιρείας JEOL7600F, ρυθμισμένο σε δυνατότητα μεγέθυνσης 300x και 5000x.

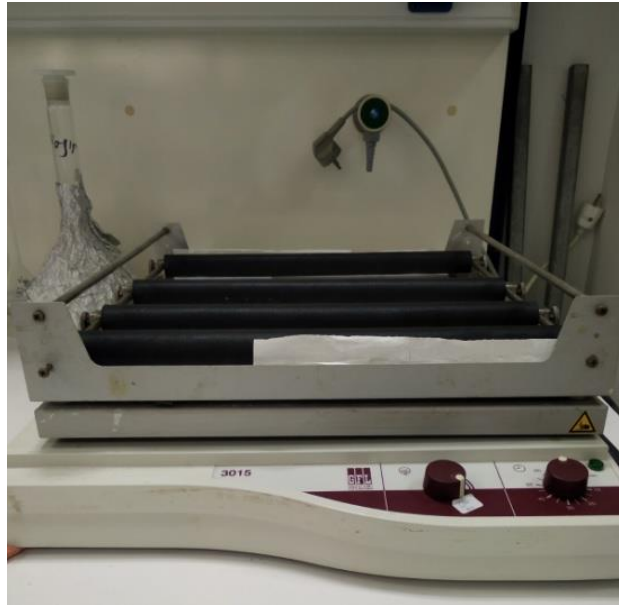
3.2.4. Ανάκτηση στοιχείων με απλή εκχύλιση στερεού-υγρού υπό ανάδευση

Στόχος της μεθόδου αυτής ήταν, κατά πόσο επιδρά η απλή ανάδευση στην εκχύλιση των χημικών στοιχείων. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το θειικό οξύ (H_2SO_4), υδροχλωρικό οξύ (HCl), το νιτρικό οξύ (HNO_3), σε διαφορετικές ποσότητες ως προς την στοιχειομετρική αντίδραση, όπως επίσης εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης EDTA. Η διαδικασία ξεκινά βάζοντας σε Falcon tube 1g RM,

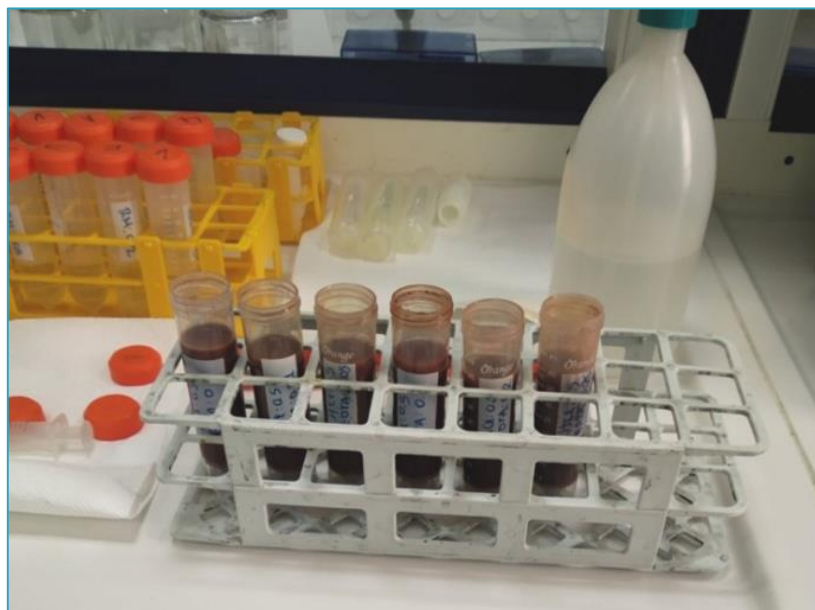
EDTA σε ποσότητες 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 και 0.25. Έπειτα, γίνεται προσθήκη του εκάστοτε οξέος και πλήρωση μέχρι τα 40mL με απιονισμένο νερό. Ακολουθεί η ανάδευση στις 200 στροφές για 24h. Τέλος, έγινε φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκειμένου με στόχο την ανάλυση αυτού.

Πίνακας 6: Μεθοδολογία απλής ανάδευσης

Αντιδραστήρια (mL)		EDTA (g)	RM(g)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Απιονισμένο νερό (mL)
HCL	0.1	0	1	24	23	Πλήρωση μέχρι τα 40
	0.3	0.01				
	0.5	0.05				
	0.9	0.1				
	1.3	0.2				
	2.2	0.25				
H ₂ SO ₄	0.5	0	1	24	23	Πλήρωση μέχρι τα 40
		0.01				
		0.05				
	2.2	0.1				
		0.2				
HNO ₃		0.25	1	24	23	Πλήρωση μέχρι τα 40
		0				
	0.5	0.01				
		0.05				
	2.2	0.1				
		0.2				
		0.25				



Εικόνα 20: Μηχάνημα Ανάδευσης



Εικόνα 21: Falcon tubes

3.2.5. Πειράματα κινητικών

Πέραν της χρήσης μεμονωμένων αντιδραστηρίων, έγιναν δοκιμές κατά πόσο η μίξη των αντιδραστηρίων θα οδηγήσει υψηλά ποσοστά ανάκτησης των χημικών στοιχείων, σε διάστημα 1h, 2h, 4h και 24h ανάδευσης στις 200 στροφές. Αναλυτικότερα, έγινε συνδυασμός του HCL με H_2SO_4 και του HCL με HNO_3 . Μετά το πέρας των διαφόρων χρονικών διαστημάτων ακολούθησε φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκειμένου.

Συνδυασμός HCL και H_2SO_4

Το πείραμα ξεκινά ζυγίζοντας 1g RM σε Falcon tube. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη 0.9mL HCL και 0.5mL H_2SO_4 , με βάση τα αποτελέσματα πειραμάτων ανάκτησης. Ακολουθεί η συμπλήρωση του απιονισμένου νερού μέχρι τα 40mL και η τοποθέτηση των Falcon tubes στον αναδευτήρα. Μετά από 1, 2, 4 και 24h αντίστοιχα, τα δείγματα αφαιρούνται από τον αναδευτήρα. Τέλος, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκειμένου σε νέο Falcon tube.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5mL HNO_3 .

Πίνακας 7: Μεθοδολογία κινητικών αντιδράσεων

Αντιδραστήρια(mL)	RM(g)	Απιονισμένο νερό (mL)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
0.9 mL HCL + 0.5 mL H_2SO_4	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	1 2 4 24	23
0.9 mL HCL + 0.5 mL HNO_3	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	1 2 4 24	23

3.2.6. Ανάκτηση στοιχείων με θερμική επεξεργασία

Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε το υδατόλουτρο που απεικονίζεται στην Εικόνα 22. Στο εσωτερικό του μηχανήματος υπάρχει χώρος, ο οποίος συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό, μέχρι το ύψος μιας συγκεκριμένης χαραγής. Στην συνέχεια, ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του μηχανήματος και πραγματοποιήθηκαν πειράματα, στους 50, 70, 90 °C, για δυο συνδυασμούς οξέων, ειδικότερα HCL και H₂SO₄, καθώς και HCL και HNO₃ κάνοντας χρήση Falcon tubes (Πίνακας 8). Επιπλέον, έγινε ρύθμιση του μηχανήματος στην ανάδευση και τα δείγματα παρέμειναν εκεί για 2h. Με το πέρας των 2h, ακολούθησε φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκειμένου. Τέλος, κατά την διάρκεια του πειράματος ελεγχόταν συχνά η πλήρης κάλυψη των Falcon με απιονισμένο νερό.

Συνδυασμός HCL και H₂SO₄

Το πείραμα ξεκινά ζυγίζοντας 1g RM σε Falcon tube. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη 0.9mL HCL και 0.5mL H₂SO₄. Ακολουθεί η συμπλήρωση του απιονισμένου νερού μέχρι τα 40mL και η τοποθέτηση των Falcon tubes στο μηχάνημα της Εικόνα 22 για 2h, σε θερμοκρασία 50, 70 και 90 °C. Μετά από 2h για κάθε θερμοκρασία, τα δείγματα αφαιρούνται από τον μηχανήμα. Τέλος, πραγματοποιείται φυγοκέντρηση και διήθηση του υπερκειμένου σε νέο Falcon tube.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5mL HNO₃.

Πίνακας 8: Μεθοδολογία θερμικής επεξεργασίας

Αντιδραστήρια (mL)	RM(g)	Απιονισμένο νερό (mL)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
0.9ml HCL + 0.5 H ₂ SO ₄	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	2	23
				50
				70
				90
0.9ml HCL + 0.5 HNO ₃	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	2	23
				50
				70
				90



Εικόνα 22: Υδατόλουτρο-Μηχάνημα θερμικής επεξεργασίας

3.2.7. Ανάκτηση στοιχείων με Υδροθερμική Επεξεργασία

Στην υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε ο υδροθερμικός αντιδραστήρας που απεικονίζεται στην Εικόνα 23. Στο δοχείο χρώματος καφέ εισέρχεται το δείγμα ερυθράς ιλύος. Έπειτα, το δοχείο τοποθετείται στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και πριν το κλείσιμο του αντιδραστήρα, το χαλύβδινο στρογγυλό αντικείμενο της φωτογραφίας, μπαίνει πάνω στο δοχείο για να μην επιτρέψει το άνοιγμα του καφέ δοχείου. Να σημειωθεί ότι, ο υδροθερμικός αντιδραστήρας έχει χωρητικότητα 100mL, και μπορούν να αναπτυχθούν πιέσεις στο εσωτερικό του της τάξεως των 3 MPa. Λόγω της ανάπτυξης αυτών των πιέσεων, ο αντιδραστήρας αυτός έχει δύο σημεία ασφαλείας. Τελικά, ο αντιδραστήρας τοποθετείται στον φούρνο αφού πρώτα έχει γίνει ρύθμιση αυτού στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Όσο αφορά στο πείραμα, για τον συνδυασμό HCL και H₂SO₄, στο δοχείο χρώματος καφέ τοποθετήθηκε 1g RM και έγινε προσθήκη των εξής ποσοτήτων οξέων, 0.9mL HCL και 0.5mL H₂SO₄, Ακολούθησε η πλήρωση απιονισμένου νερού μέχρι τα 40 mL. Στην συνέχεια, κλείνοντας γερά και σφραγίζοντας τον υδροθερμικό αντιδραστήρα, γίνεται τοποθέτηση αυτού στον φούρνο, σε θερμοκρασίες 140, 160 και 180 °C για δύο ώρες.

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τον συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5mL HNO₃.

Πίνακας 9: Μεθοδολογία υδροθερμικής Επεξεργασίας

Αντιδραστήρια(mL)	RM(g)	Απιονισμένο νερό (mL)	Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
0.9 mL HCL + 0.5 H ₂ SO ₄	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	2	140 160 180
0.9 mL HCL + 0.5 HNO ₃	1	Πλήρωση μέχρι τα 40	2	140 160 180



Εικόνα 23: Υδροθερμικός αντιδραστήρας

3.3. Ανάλυση Δειγμάτων

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε σε ICP-MS, στο εργαστήριο υδρογεωχημικής μηχανικής και αποκατάστασης εδαφών, της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

3.3.1. Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP-MS

Η μέθοδος της Φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP- Inductively Coupled Plasma) χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση των μετάλλων στα διηθημένα διαλύματα. Η περιοχή των ορίων ανίχνευσης της συγκεκριμένης τεχνικής κυμαίνεται μεταξύ 0.01–0.001 $\mu\text{g/L}$. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση διαφόρων στοιχείων του περιοδικού πίνακα, σε πολλούς τομείς έρευνας όπως χημεία, πυρηνική, περιβάλλοντος και γεωχημική (Τουρναβίτου, 2014) (Μαυρογιάννη, 2018).

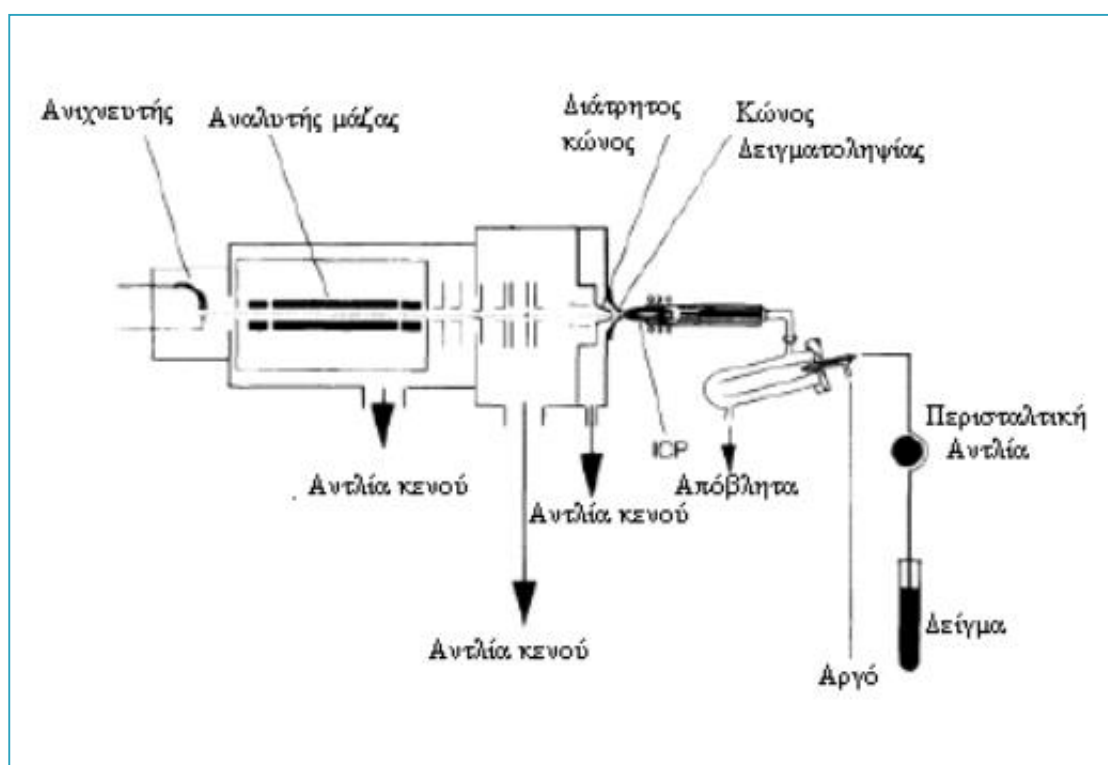
Επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP

Το πλάσμα περιγράφεται ως αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια ουδετέρου κατά προσέγγιση φορτίου. Τα αέρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το αργό, το ήλιο και ο αέρας. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. (Τουρναβίτου, 2014)

Το ICP δημιουργείται μέσα σε πυρσό (torch), ο οποίος αποτελείται από 3ις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία, που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο (αργό, ήλιο, αέρας) περάσει από το δεύτερο εσωτερικό σωλήνα χαλαζία και με την βοήθεια εκκένωσης (σπινθήρας) σχηματίζουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και συγκρούονται με άτομα του αδρανούς αερίου σχηματίζονται ιόντα και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια, δημιουργώντας έτσι ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Σε αυτό το

περιβάλλον είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, θερμοκρασίας μέχρι 6000K στην περιοχή που ονομάζεται συνήθως αναλυτική ζώνη (NAZ, Normal Analytical Zone). (Τουρναβίτου, 2014)

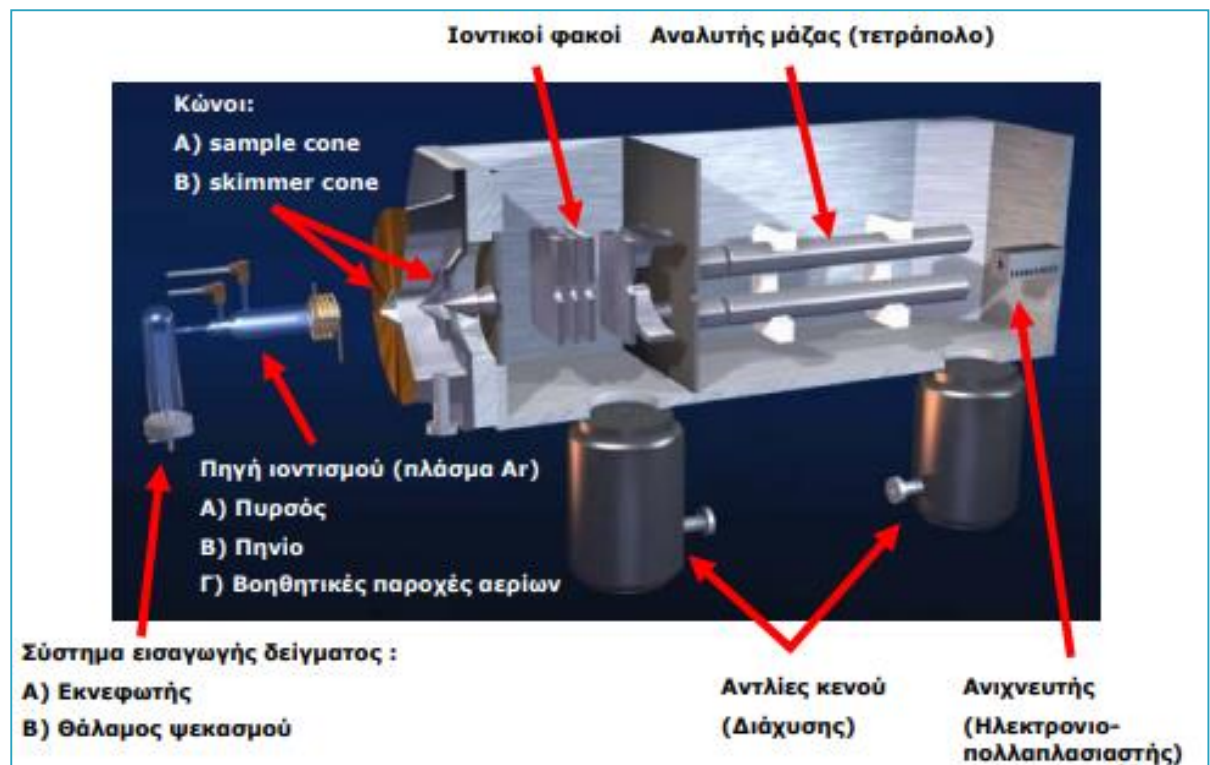
Παρακάτω, βρίσκονται δύο εικόνες (Εικόνα 24, Εικόνα 25) που απεικονίζουν το ICP-MS.



Εικόνα 24: Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Στην Εικόνα 24 απεικονίζονται τα κύρια μέρη ενός οργάνου ICP-MS:

1. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Η πηγή ιόντων ICP
3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
4. Σύστημα κενού
5. Ο αναλυτής μάζας
6. Ο ανιχνευτής των ιόντων
7. Τελικά, η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.



Εικόνα 25: Αρχή λειτουργίας ICP-MS ([8])

4. Κεφάλαιο : Αποτελέσματα

4.1. Χαρακτηριστικά δείγματος

4.1.1. Υγρασία ερυθράς ιλύος

Ο προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας της ερυθράς ιλύος υπολογίστηκε με την βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\% \text{ Υγρασία} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] * 100 = \left[\frac{32.1635g - 23.3439g}{32.1635g} \right] * 100 = 27.4\%$$

Όπου : W_{in} = η μάζα του δείγματος πριν το φούρνο g

W_{out} = η μάζα του δείγματος μετά το φούρνο g

4.1.2. pH ερυθράς ιλύος

Το pH της ερυθράς ιλύος μετρήθηκε ίσο με 9.78. Η αλκαλική αυτή τιμή είναι λογική μιας και κατά την επεξεργασίας του βωξίτη χρησιμοποιείται καυστικό νάτριο, γεγονός που δικαιολογεί την υψηλή τιμή pH.

4.1.3. Χημική σύνθεση (Ανάλυση XRF)

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι τιμές των οξειδίων που συναντώνται στην ελληνική ερυθρά ιλύ. Διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της ερυθράς ιλύος περιέχει Fe_2O_3 και Al_2O_3 , ενώ ακολουθούν τα υπόλοιπα οξείδια με μικρότερες τιμές. Τα αποτελέσματα αυτά είναι παρόμοια με προηγούμενες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί (Davris Panagiotis, 2016) (Μαυρογιάννη, 2018) και λοιποί.

Πίνακας 10: Χημική σύνθεση οξειδίων στην ερυθρά ιλύ

Σύνθεση	Red Mud (wt%)
Fe ₂ O ₃	35–50
Al ₂ O ₃	11–25
SiO ₂	4–15
Na ₂ O	1.5–5
CaO	4–15
TiO ₂	4–8

4.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα αυτά αφορούν τις συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που εκχυλίστηκαν από το στερεό δείγμα ερυθράς ιλύος στο υγρό. Τα αποτελέσματα από το ICP–MS δόθηκαν σε μονάδες ppm. Στην συνέχεια, οι μονάδες μετατράπηκαν σε mg στοιχείου (Element) ανά kg ερυθράς ιλύος (RM). Τελικά, τα ποσοστά ανάκτησης των REEs, υπολογίστηκαν διαιρώντας τις τιμές των στοιχείων κάθε εκχύλισης με τις αρχικές τιμές της ολικής χώνευσης, και πολλαπλασιάζοντας με επί της 100%.

Στα πειραματικά αποτελέσματα μετρήθηκε και ο σίδηρος. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο σίδηρος έχει την τάση, από την μία πλευρά να εκχυλίζεται εύκολα και από την άλλη πλευρά να παρεμποδίζει την εξαγωγή των REEs (Rodolfo, 2018). Επομένως, από τα διάφορα πειράματα έγινε προσπάθεια να βρεθεί η κατάλληλη συνθήκη στην οποία δεν θα υπάρχει υψηλό ποσοστό εκχύλισης του Fe, άρα και χαμηλή εκλεκτικότητα αυτού.

4.2.1. Ολική χώνευση

Στον Πίνακα 11 βρίσκονται οι αρχικές τιμές των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που ανιχνεύτηκαν στην ερυθρά ιλύ. Είναι φανερό ότι, ο Fe και το Ti έχουν την μεγαλύτερη συγκέντρωση. Τα αποτελέσματα αυτά είναι λογικά και παρόμοιες τιμές έχουν βρεθεί και σε προηγούμενες

μελέτες (Davris Panagiotis, 2016) (Ujaczki Eva, 2017) (Narayanan Remya P., 2019). Οι τιμές αυτές θα χρησιμοποιηθούν για την εύρεση των ποσοστών ανάκτησης των χημικών στοιχείων από την ερυθρά ιλύ.

Πίνακας 11: Συγκέντρωση των μελετώμενων στοιχείων στην ερυθρά ιλύ

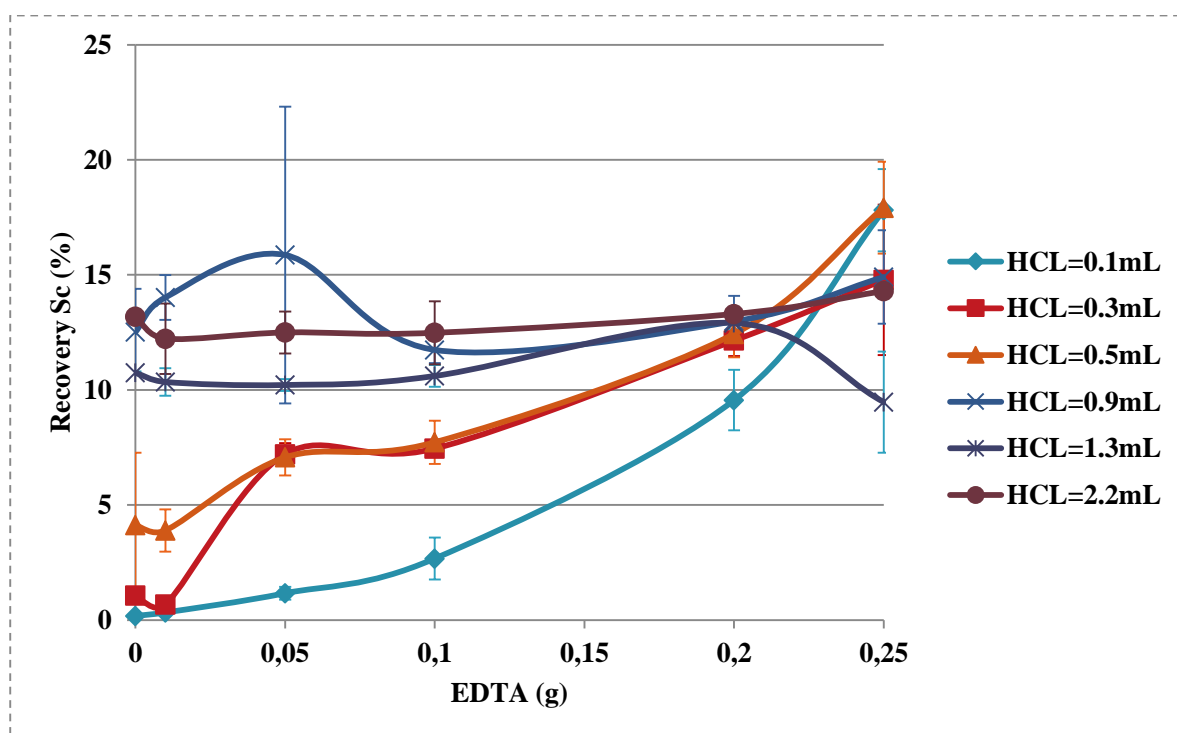
Element	mg Element/g Red Mud	mg Element/kg Red Mud
Sc	0.085	85.1
Ti	5.55	5549.2
Fe	199.70	199700.0
Y	0.016	15.7

4.2.2. Ανάδευση-Εκχύλιση

Ι. Εκχύλιση με χρήση HCL

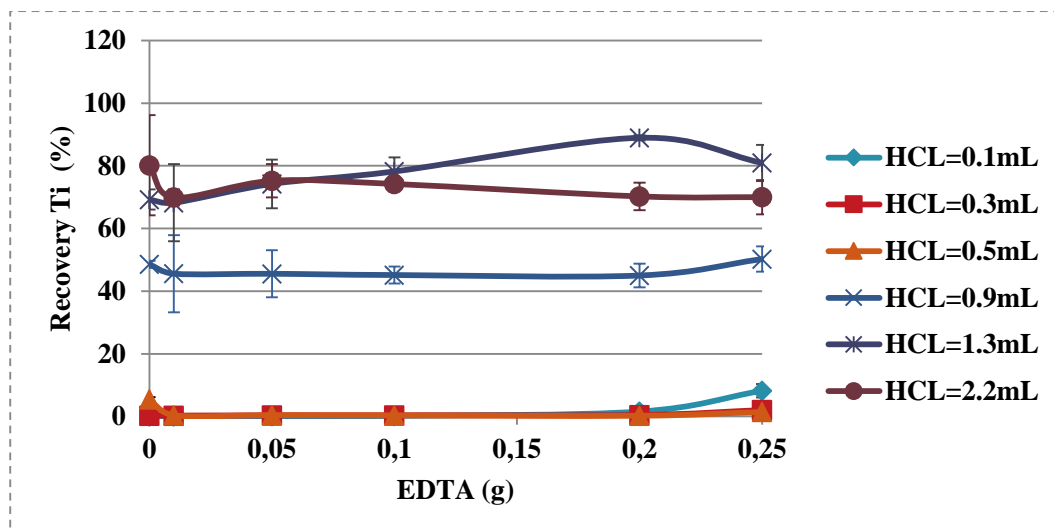
Με την διεξαγωγή πλήθους πειραμάτων και με την βοήθεια της βιβλιογραφίας, διαπιστώθηκε ότι το HCL βοηθάει την εκχύλιση των χημικών στοιχείων, άρα και την ανάκτηση αυτών. Λόγω αυτού το HCL επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στις εξής ποσότητες 0.1 mL, 0.3 mL, 0.5 mL, 0.9 mL, 1.3 mL και 2.2 mL. Για κάθε μια από της παραπάνω ποσότητες χρησιμοποιήθηκε 1g ερυθράς ιλύος, απιονισμένο νερό και EDTA.

Στο Διάγραμμα 1 εμφανίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σκανδίου, με χρήση HCL. Φαίνεται ότι το EDTA έχει μικρή έως ελάχιστη επίδραση στην ανάκτηση του Sc, ειδικά στις μεγαλύτερες ποσότητες HCL. Τέλος, η ανάκτηση για την ποσότητα HCL= 0.9mL, έχει την καλύτερη συμπεριφορά σημειώνοντας υψηλή τιμή ανάκτησης 12-16% και για όλες τις ποσότητες EDTA.



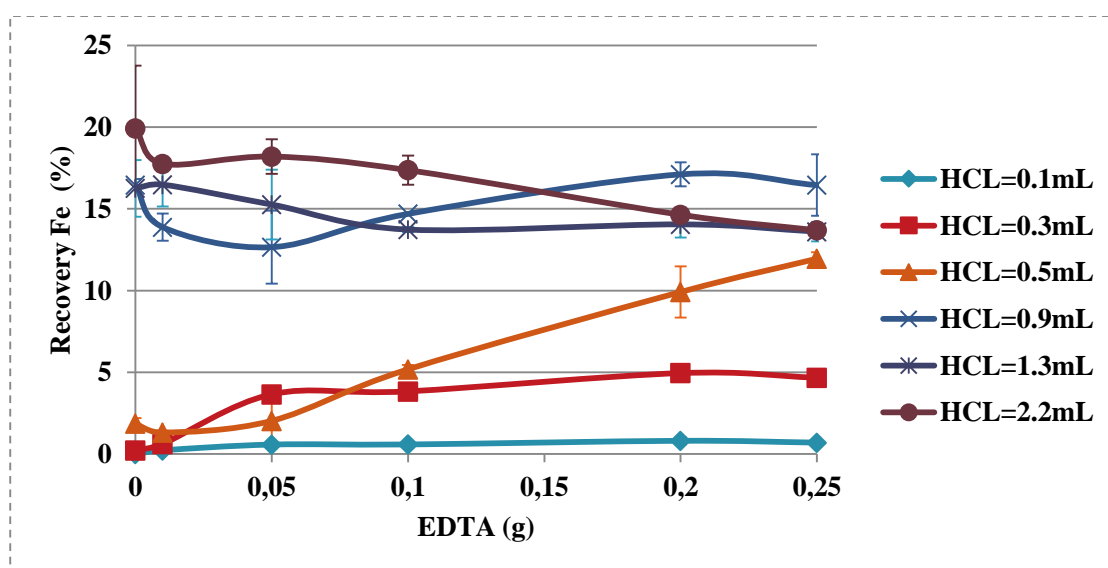
Διάγραμμα 1: % Ανάκτηση Sc με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 2 αναπαριστάται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Τιτανίου χρήση HCL. Φαίνεται ότι η ανάκτηση του Ti είναι υψηλή (>40%) για HCL=0.9mL, 1.3mL και 2.2mL, ενώ η επίδραση του EDTA είναι ασήμαντη.



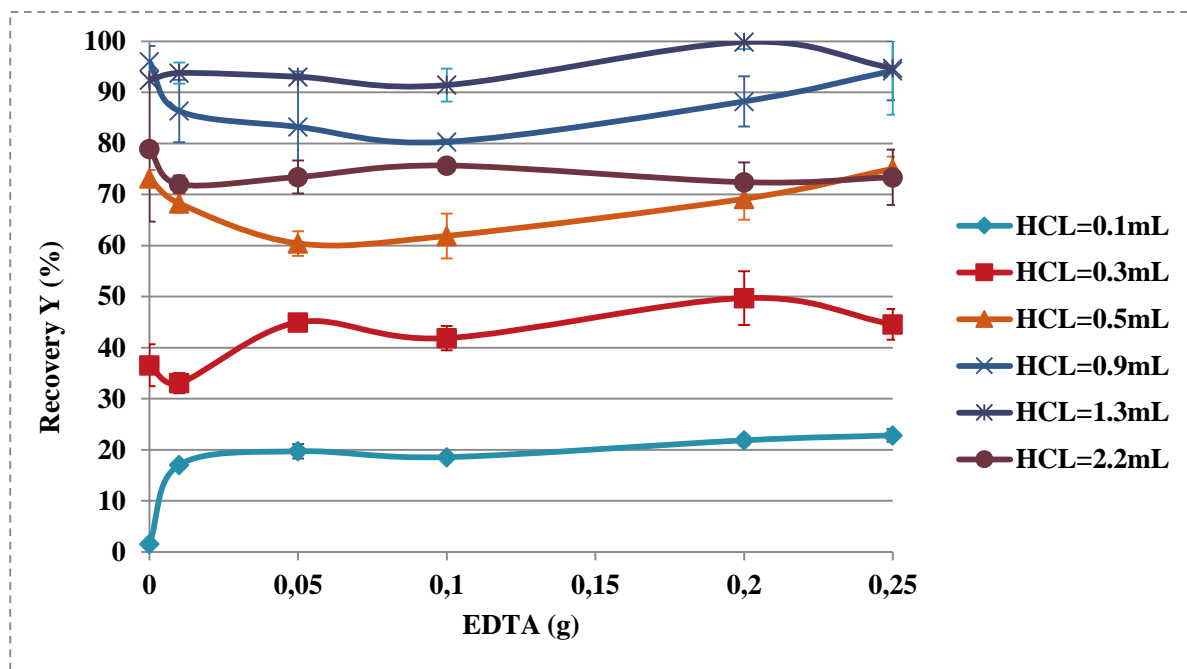
Διάγραμμα 2: % Ανάκτηση Ti με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 3 αναπαριστάται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σιδήρου με χρήση HCL. Από ότι φαίνεται ότι η ανάκτηση του Fe δεν υψηλή. Το γεγονός αυτό είναι επιθυμητό, μιας και ο Fe έχει την τάση να εκχυλίζεται πολύ εύκολα. Μάλιστα, για κάποιες ποσότητες HCL φαίνεται ότι το EDTA εμποδίζει την ανάκτηση, για παράδειγμα HCL=2.2mL και 1,3 mL.



Διάγραμμα 3: % Ανάκτηση Fe με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης

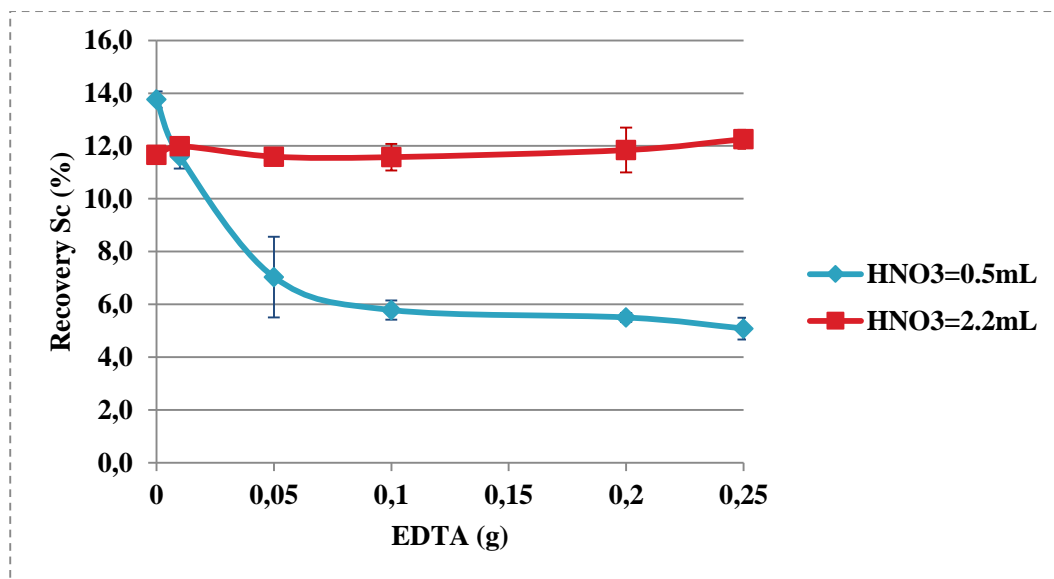
Στο Διάγραμμα 4 αναπαριστάται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Υτρίου με χρήση HCL. Είναι κατανοητό ότι η ανάκτηση του Υ καλύπτει όλα τα εύρη για τις διάφορες ποσότητες HCL. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές ανάκτησης σημειώνονται για HCL=0.9mL και HCL=1.3 mL, ενώ η επίδραση του EDTA είναι ασήμαντη.



Διάγραμμα 4: : % Ανάκτηση Υ με χρήση HCL, μέθοδος απλής ανάδευσης

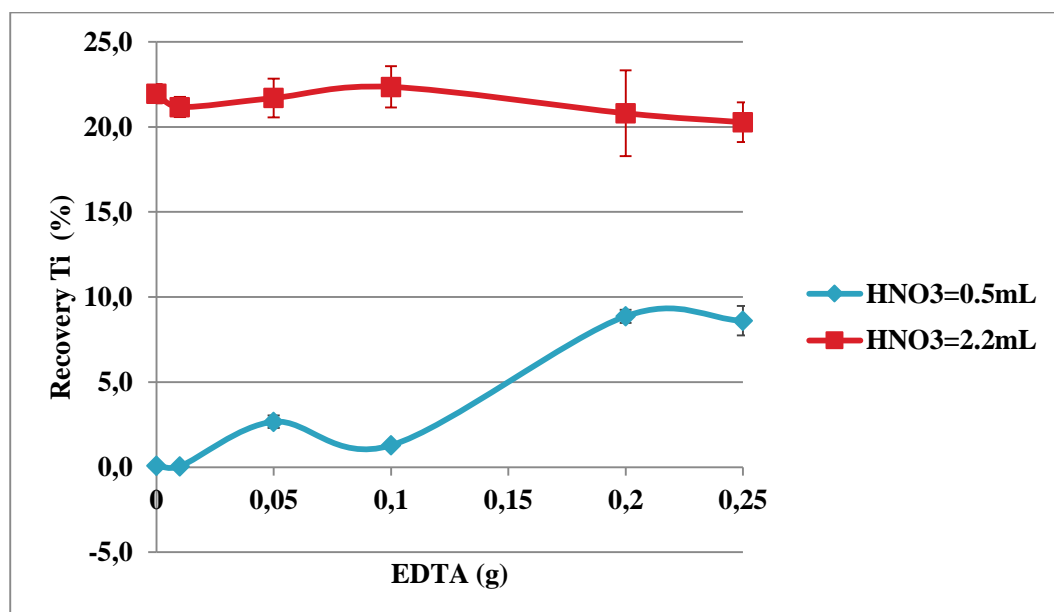
II. Εκχύλιση με χρήση HNO_3

Στο Διάγραμμα 5 απεικονίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σκανδίου με χρήση HNO_3 . Συγκεκριμένα, διακρίνεται η χαμηλή ανάκτηση του Sc με χρήση HNO_3 . Επιπλέον, φαίνεται ότι για $\text{HNO}_3=0.5\text{mL}$, το ποσοστό ανάκτησης επηρεάζεται από την ποσότητα του EDTA. Ενώ, για $\text{HNO}_3=2.2\text{ mL}$, η ανάκτηση του Sc παραμένει σταθερή περίπου στο 12%



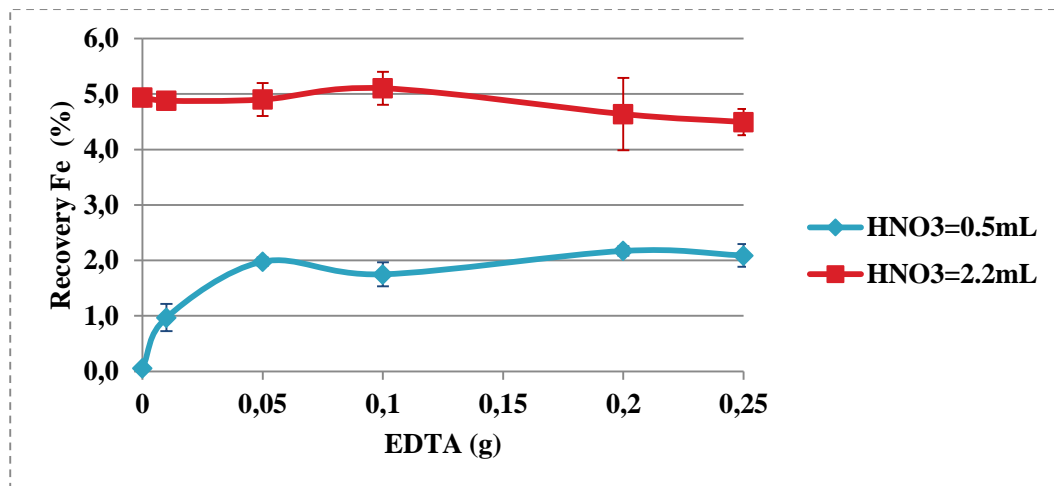
Διάγραμμα 5: % Ανάκτηση Sc με χρήση HNO₃, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 6 εμφανίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Τιτανίου, με χρήση HNO₃. Συγκεκριμένα, το ποσοστό ανάκτησης του Ti είναι κοντά στο 22% για HNO₃=2.2mL, ενώ για HNO₃=0.5mL, η ανάκτηση είναι αρκετά χαμηλή. Το EDTA επιδρά θετικά στην ανάκτηση του Ti μόνο για HNO₃=0.5mL, ενώ για HNO₃=2.2mL δεν υπάρχει σημαντική επίδραση,



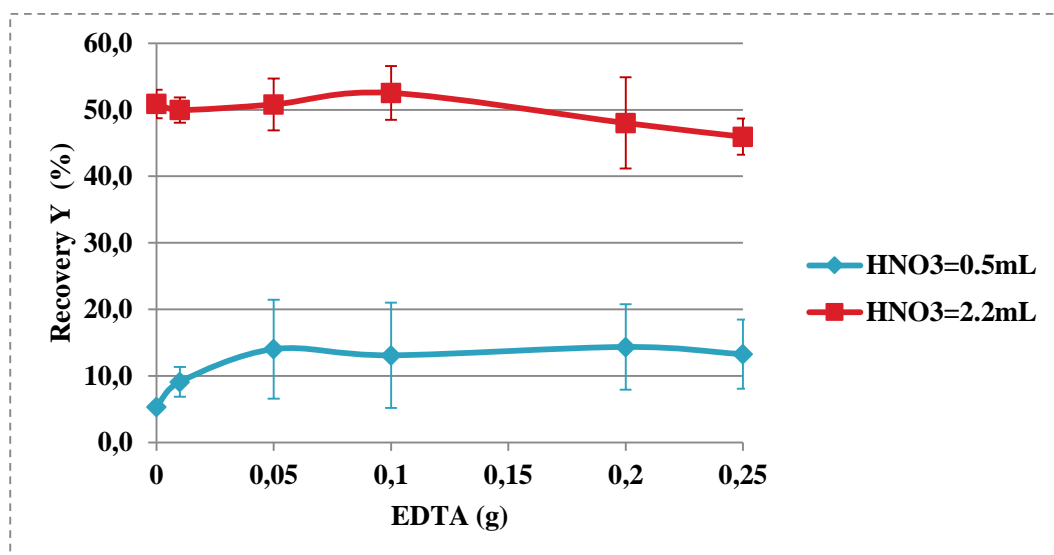
Διάγραμμα 6: % Ανάκτηση Ti με χρήση HNO₃, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 7 απεικονίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σιδήρου, με χρήση HNO_3 . Αναλυτικότερα, διακρίνεται η πολύ χαμηλή ανάκτηση του Fe (2–5%) για της δυο ποσότητες HNO_3 . Αυτό ενδεχομένως δηλώνει την χαμηλή εκλεκτικότητα του Fe με χρήση HNO_3 .



Διάγραμμα 7: % Ανάκτηση Fe με χρήση HNO_3 , μέθοδος απλής ανάδευσης

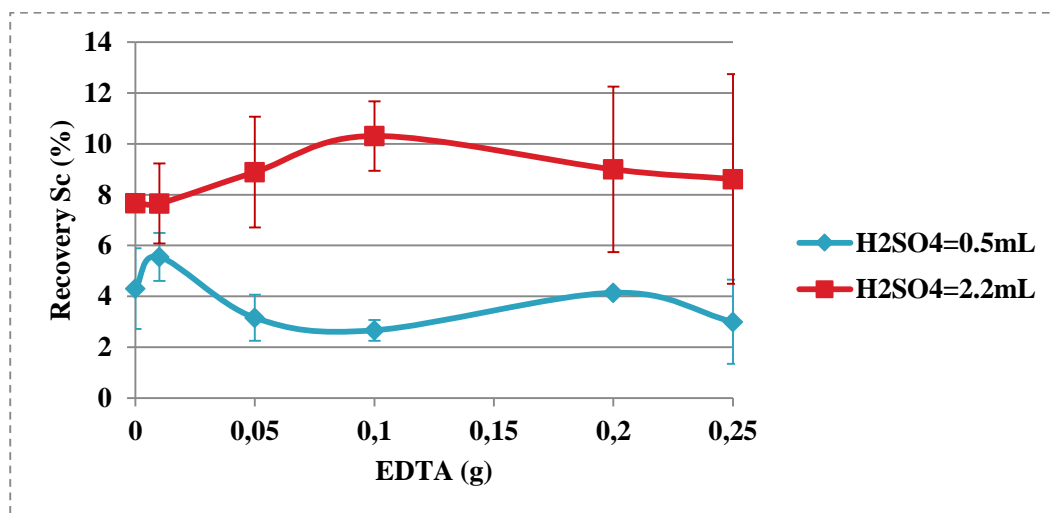
Στο Διάγραμμα 8 απεικονίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Υττρίου, με χρήση HNO_3 . Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι το EDTA δεν έχει σημαντική επίδραση στην ανάκτηση του Υ. Επιπλέον, οι υψηλότερες τιμές ανάκτησης σημειώνονται για $\text{HNO}_3=2.2\text{mL}$.



Διάγραμμα 8: % Ανάκτηση Y με χρήση HNO_3 , μέθοδος απλής ανάδευσης

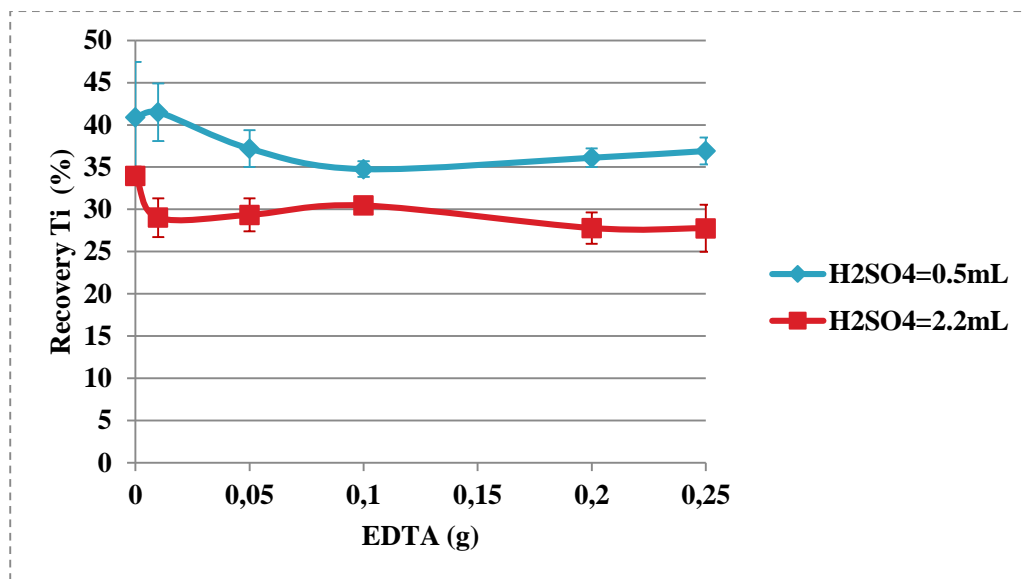
III. Εκχύλιση με χρήση H_2SO_4

Στο Διάγραμμα 9 αναπαριστάται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σκανδίου, με χρήση H_2SO_4 . Είναι φανερό, το πολύ χαμηλό ποσοστό ανάκτησης Sc λόγω της χρήσης του H_2SO_4 . Ακόμη φαίνεται ότι, στην τιμή EDTA=0.1g για την χαμηλή ποσότητα H_2SO_4 το EDTA επιδρά αρνητικά ενώ για την υψηλότερη ποσότητα H_2SO_4 επιδρά θετικά.



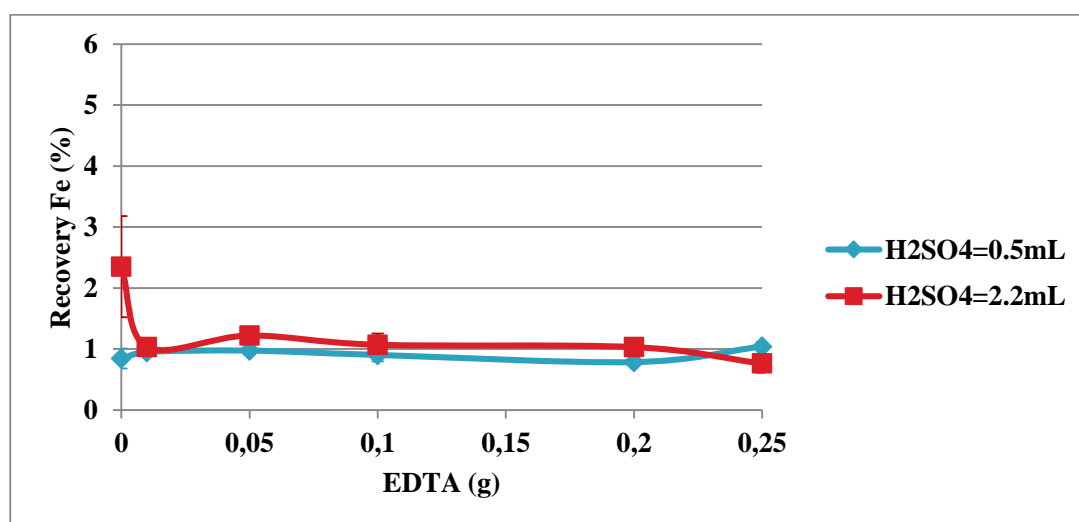
Διάγραμμα 9: % Ανάκτηση Sc με χρήση H_2SO_4 , μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 10 απεικονίζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Τιτανίου, με χρήση H_2SO_4 . Η ανάκτηση του Ti είναι σημαντική (~35–40%) για $H_2SO_4 = 0.5mL$ ενώ για $H_2SO_4 = 2,2 mL$ η ανάκτηση κυμαίνεται περίπου στο 30%. Το EDTA δεν επιδρά σημαντικά στην ανάκτηση του Ti.



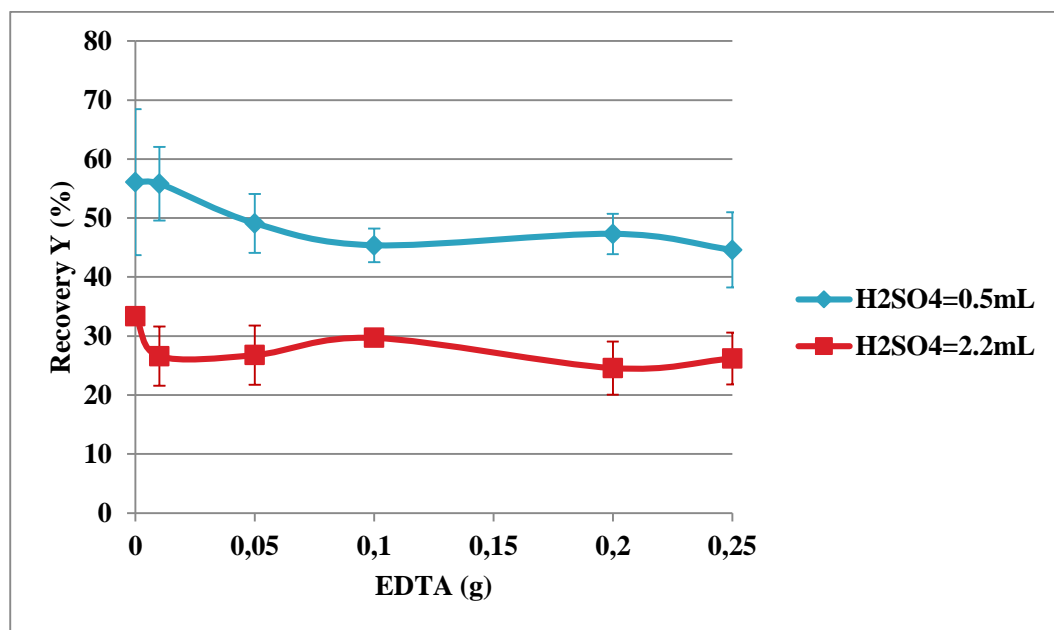
Διάγραμμα 10: % Ανάκτηση Ti με χρήση H₂SO₄, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 11 παρουσιάζεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Σιδήρου, με χρήση H₂SO₄. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι το ποσοστό ανάκτησης του Fe είναι πολύ χαμηλό και για τις δυο ποσότητες H₂SO₄. Επιπλέον, το EDTA δεν επηρεάζει την διαδικασία της ανάκτησης.



Διάγραμμα 11: % Ανάκτηση Fe με χρήση H₂SO₄, μέθοδος απλής ανάδευσης

Στο Διάγραμμα 12 φαίνεται η επίδραση του EDTA στην ανάκτηση του Υττρίου, με χρήση H_2SO_4 . Αναλυτικότερα, φαίνεται ότι το EDTA δεν έχει σημαντική επίδραση στην ανάκτηση του Υ. Επιπλέον, οι υψηλότερες τιμές ανάκτησης σημειώνονται για $\text{H}_2\text{SO}_4=0.5\text{mL}$.



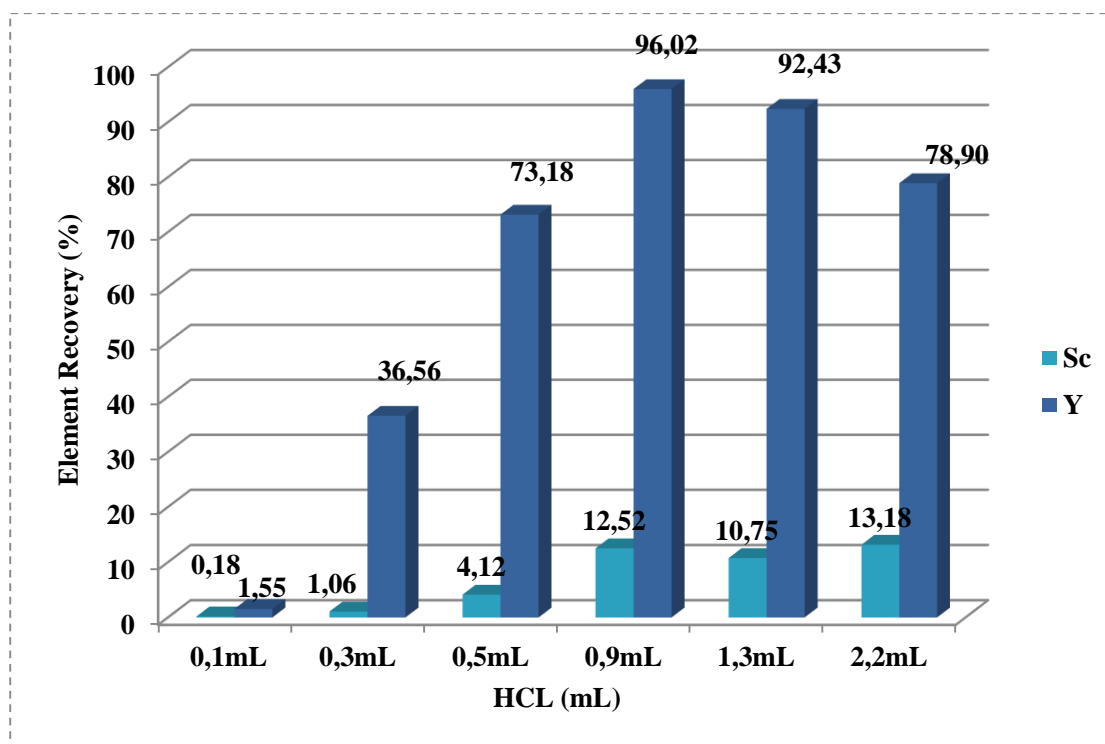
Διάγραμμα 12: % Ανάκτηση Υ με χρήση H_2SO_4 , μέθοδος απλής ανάδευσης

Σύγκριση οξέων (HCL, HNO₃, H₂SO₄)

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων που εκχυλίστηκαν από το δείγμα ερυθράς ιλύος στο υγρό μέρος, με χρήση των διαφόρων οξέων. Η σύγκριση αυτή γίνεται για να βρεθεί ποιο είδος οξέος είχε την καλύτερη απόδοση απουσία EDTA.

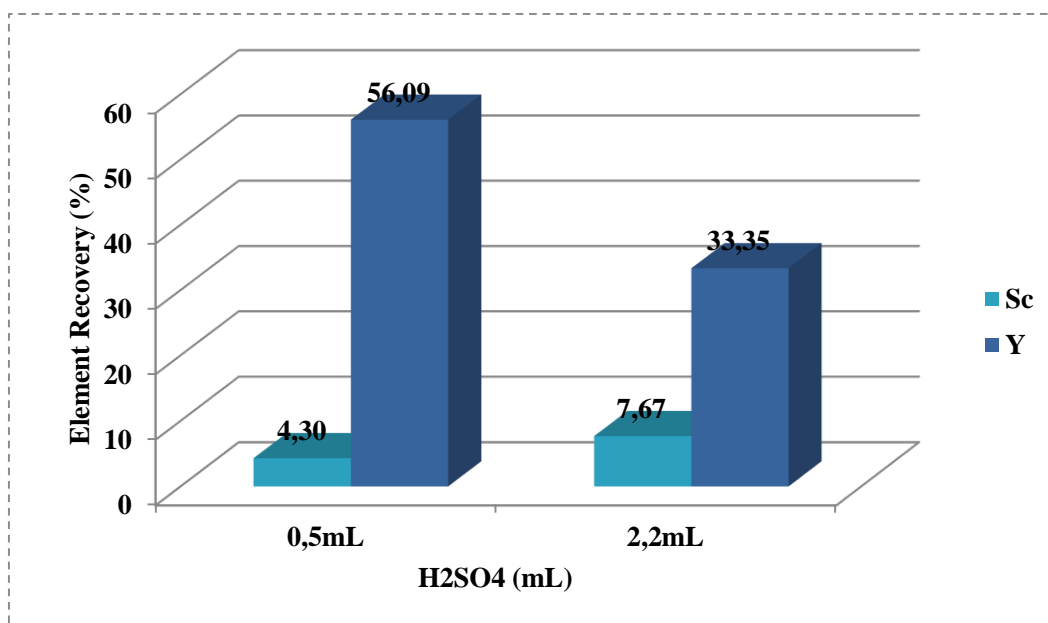
Στα παρακάτω διαγράμματα δεν απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις του Ti και του Fe. Πιο συγκεκριμένα, τα δυο αυτά στοιχεία, εκχυλίζονται αρκετά πιο εύκολα σε σχέση με το Y και το Sc. Επομένως, έγινε μια προσπάθεια να βρεθεί η τιμή εκείνη των οξέων που θα εξασφαλίσει καλή εκχύλιση του Y και του Sc, δηλαδή των χημικών στοιχείων που ανήκουν στην κατηγορία των REEs.

Στο Διάγραμμα 13 φαίνεται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του HCL αυξάνεται και η ανάκτηση του Sc και του Y. Μάλιστα για HCL= 0.9mL ανιχνεύτηκαν οι μεγαλύτερες τιμές ανακτήσεων των στοιχείων. Το γεγονός αυτό είναι θετικό, μιας και ακόμη για μικρότερη ποσότητα από 2.2 mL μπορούν να επιτευχθούν ικανοποιητικές εκχυλίσεις. Έτσι, αποφεύγεται η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οξέων.



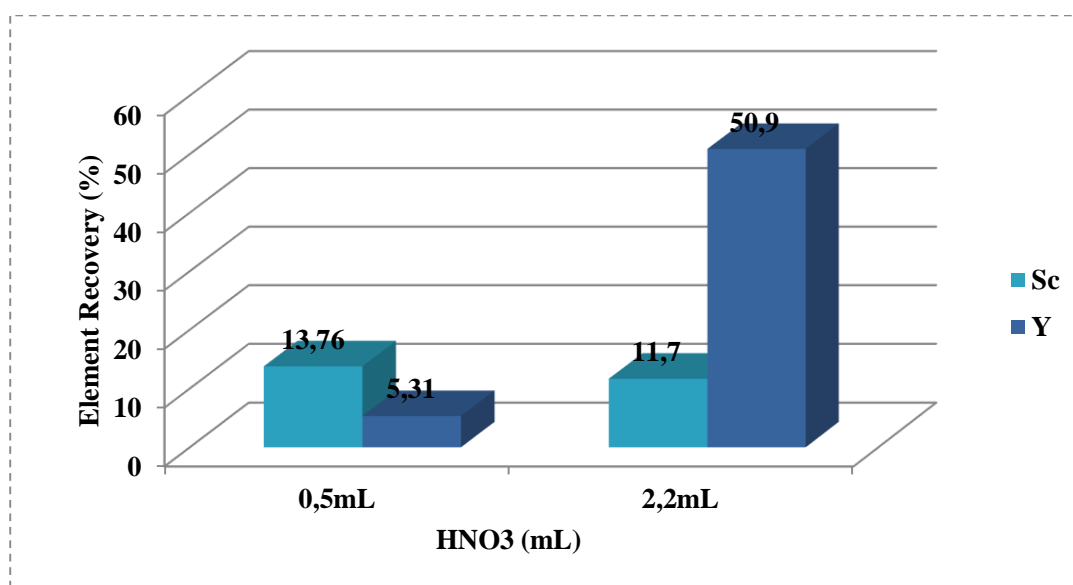
Διάγραμμα 13: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση HCL

Στο Διάγραμμα 14 φαίνεται ότι η χρήση του H_2SO_4 δεν βοηθάει αρκετά στην ανάκτηση των χημικών στοιχείων. Επιπλέον, με την αύξηση του H_2SO_4 , η ανάκτηση του Sc αυξάνεται, ενώ αντίθετα η ανάκτηση του Y μειώνεται. Επομένως επιλέγεται η τιμή των 0.5 mL H_2SO_4 , ως καλύτερη μιας και έτσι αποφεύγεται η χρήση υψηλής ποσότητας οξέος.



Διάγραμμα 14: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση H_2SO_4

Στο Διάγραμμα 15, φαίνεται ότι η εκχύλιση του Sc είναι μεγαλύτερη για τα 0.5mL HNO_3 , ενώ μειώνεται για τα 2,2mL. Όσο αφορά το Y για τα 2.2mL έχει καλύτερη εκχύλιση.



Διάγραμμα 15: % Ανάκτηση των Sc και Y σε σχέση με την χρήση HNO_3

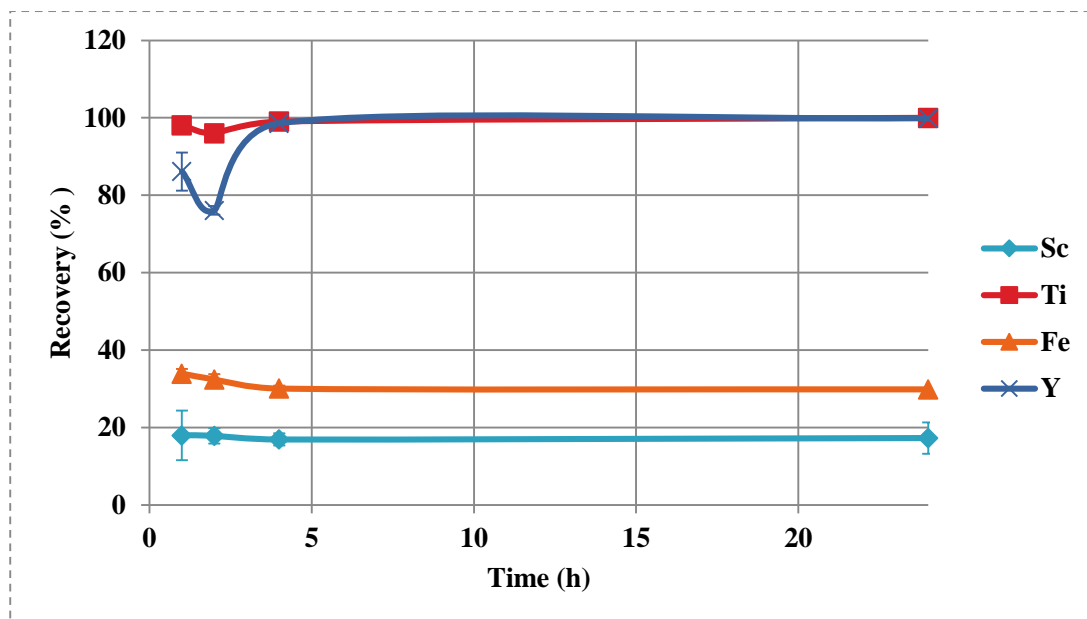
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα πραγματοποιηθήκαν κάποιοι συνδυασμοί HCL με H₂SO₄ και HCL με HNO₃. Το HCL επιλέχθηκε να έχει την σταθερή τιμή 0.9mL, γιατί είχε πολύ καλή συμπεριφορά για την τιμή αυτή. Επιπλέον, για το H₂SO₄ και για το HNO₃ επιλέχθηκε η τιμή 0.5 mL. Είναι κατανοητό ότι, για τα δυο τελευταία οξέα οι εκχυλίσσεις ήταν υψηλότερες για μεγαλύτερες τιμές των 0.5 mL, ωστόσο επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθούν μεγάλες ποσότητες οξέων και να αποδειχθεί πως το HCL με τον συνδυασμό των άλλων οξέων θα βοηθήσει στην εκχύλιση των στοιχείων.

4.2.3. Κινητικές Αντιδράσεις

Προκειμένου να προσδιορισθεί πόσο γρήγορα γίνονται οι διάφορες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την εκχύλιση των στοιχείων πραγματοποιηθήκαν και πειράματα κινητικής (1h, 2h, 4h και 24h) για τους δύο συνδυασμούς οξέων.

I. Συνδυασμός HCL και H₂SO₄

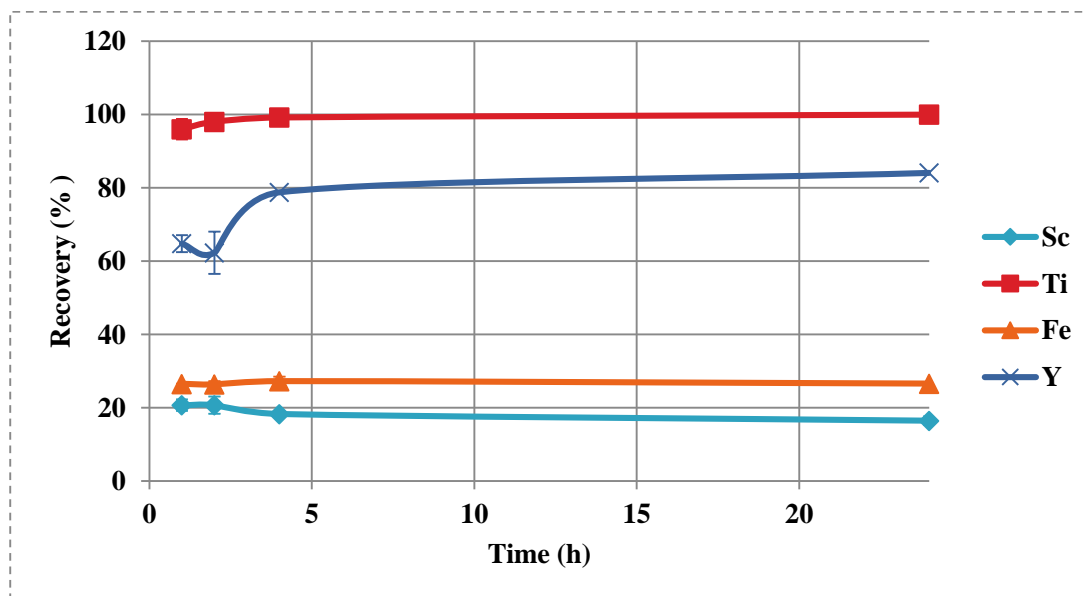
Στο Διάγραμμα 16 φαίνεται ότι με την χρήση HCL και H₂SO₄, η ανάκτηση του Υ και του Τι μπορεί να φθάσει το 100%, ενώ για το Fe 30% και για το Sc 20%. Επομένως, είναι κατανοητό ότι, ο συνδυασμός HCL και H₂SO₄ έχει επιλεκτική εκχύλιση ως προς το Υ και το Τι. Ωστόσο, δεν συμβαίνει το ίδιο και για το Fe και το Sc.



Διάγραμμα 16: % ανάκτηση χημικών στοιχείων για τον συνδυασμό 0.9 mL HCL και 0.5 mL H₂SO₄, σε διάφορα χρονικά διαστήματα

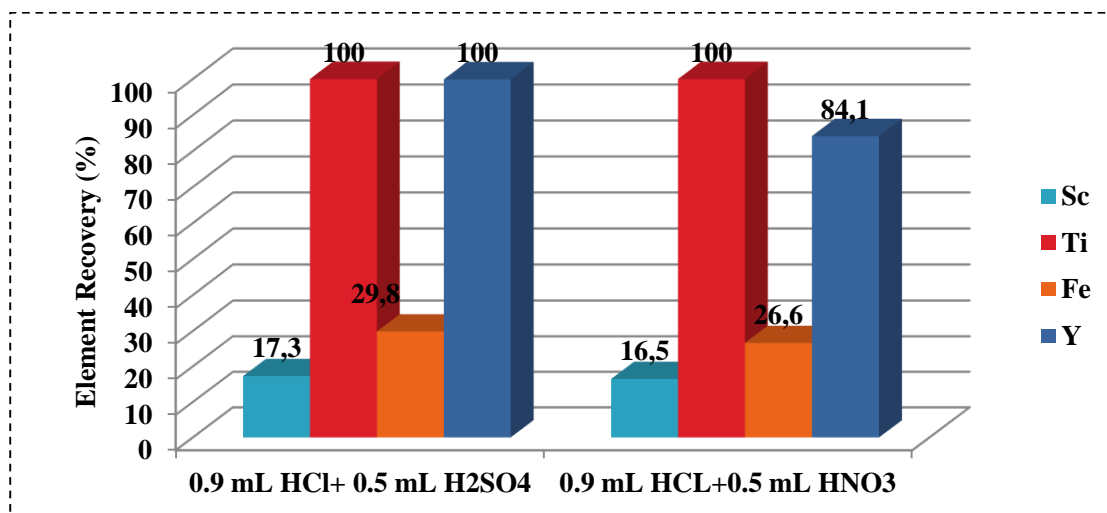
II. Συνδυασμός HCL και HNO₃

Στο Διάγραμμα 17 φαίνεται ότι με την χρήση HCL και HNO₃, η ανάκτηση του Y κυμαίνεται στο 80% και του Ti φθάνει το 100%, ενώ για το Fe περίπου το 28% και για το Sc το 20%. Επομένως, είναι κατανοητό ότι, ο συνδυασμός HCL και HNO₃ έχει εκλεκτική εκχύλιση, άρα και ανάκτηση ως προς το Ti και το Y. Ωστόσο, για το Fe και το Sc δεν συμβαίνει το ίδιο.



Διάγραμμα 17: % ανάκτηση χημικών στοιχείων για τον συνδυασμό 0.9 mL HCL και 0.5 mL HNO₃, σε διάφορα χρονικά διαστήματα

Στο παρακάτω Διάγραμμα 18 απεικονίζεται η % ανάκτηση των στοιχείων για τους δυο συνδυασμούς οξέων, σε διάστημα 24h. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι ο πρώτος συνδυασμός έχει πολύ καλή εκχύλιση για όλα τα στοιχεία αλλά και υψηλή ανεπιθύμητη εκχύλιση για το Fe. Όσο αφορά, τον δεύτερο συνδυασμό οι εκχυλίσσεις των στοιχείων έχουν την ίδια συμπεριφορά, με τον πρώτο συνδυασμό, απλά με πιο χαμηλές συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 18: Σύγκριση των ανακτήσεων για τους δυο συνδυασμούς οξέων, πειράματα κινητικών αντιδράσεων.

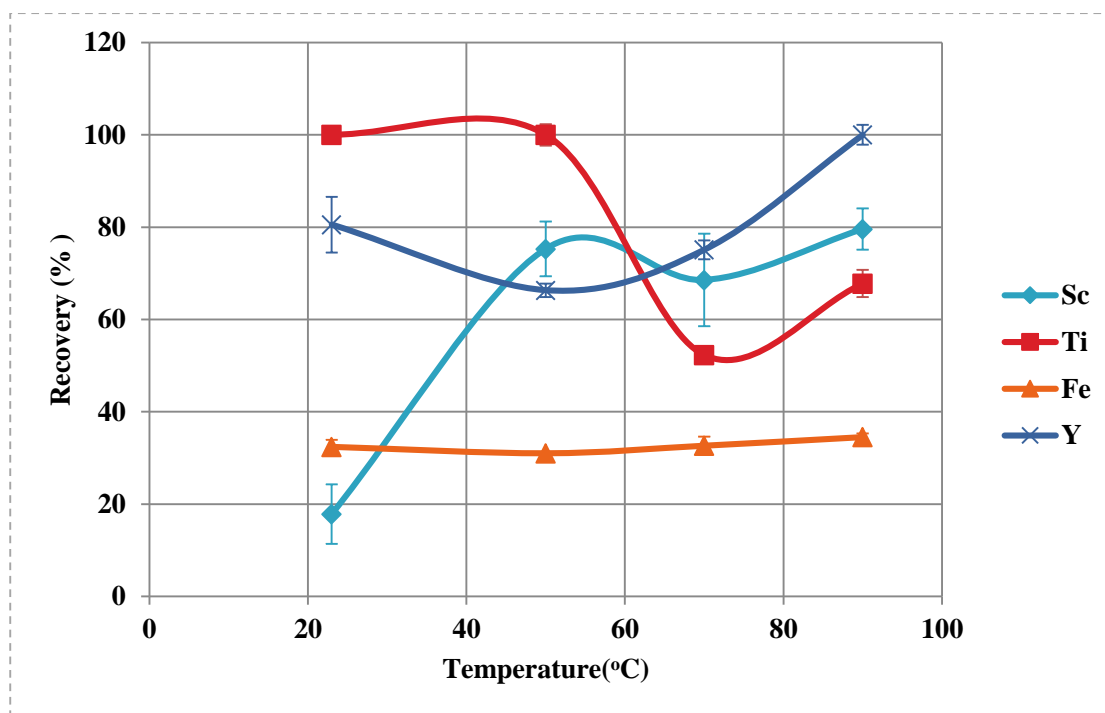
Λόγω των παραπάνω υψηλών ποσοστών ανακτήσεων στα πειράματα κινητικής, επιλέγονται οι εξής ποσότητες οξέων για την θερμική και την υδροθερμική επεξεργασία, 0.9mL HCL με 0.5mL H₂SO₄ και 0.9mL HCL με 0.5mL HNO₃.

4.2.4. Θερμική επεξεργασία

Στην μέθοδο αυτή επιλέχθηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες επεξεργασίας 23, 50, 70 και 90 °C, με στόχο να βρεθεί ποια είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση αλλά και στην ανάκτηση των χημικών στοιχείων. Οι παραπάνω θερμοκρασίες δοκιμάστηκαν σε δυο συνδυασμούς πειραμάτων HCL με H₂SO₄ και HCL με HNO₃.

I. Συνδυασμός HCL και H₂SO₄

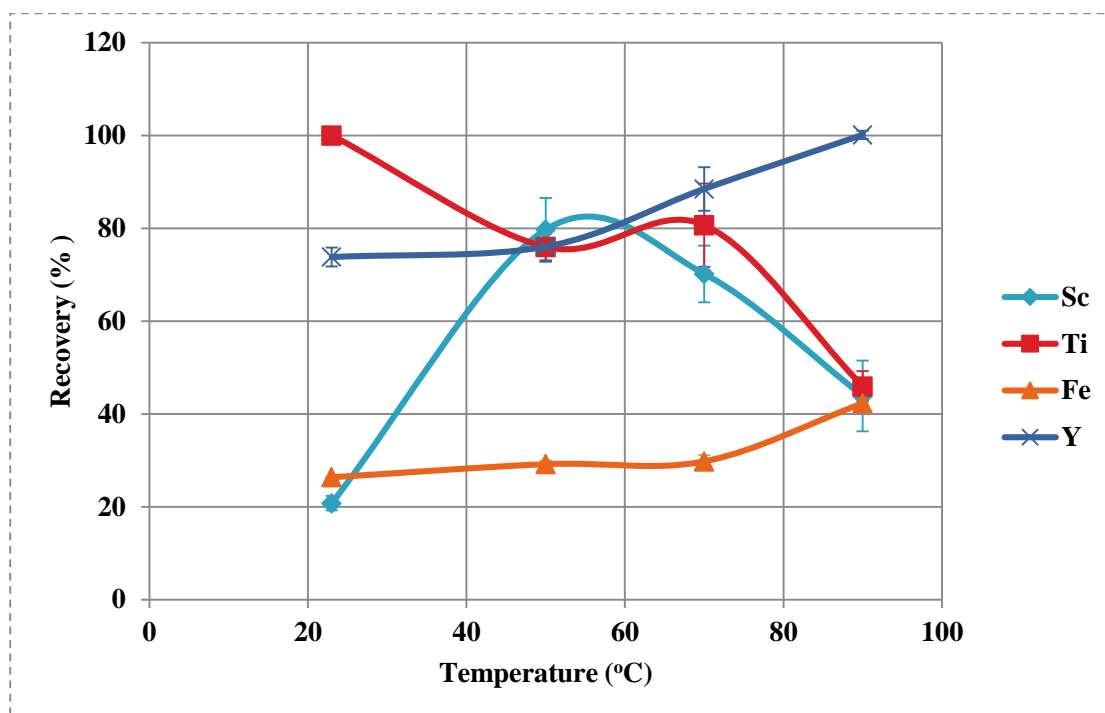
Στο Διάγραμμα 19, συγκρίνεται το ποσοστό ανάκτησης των χημικών στοιχείων σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας, για τον συνδυασμό HCL με H₂SO₄. Πιο συγκεκριμένα, το Sc έχει μια γενική αυξητική τάση ανάκτησης η οποία φθάνει το 80%. Αντίθετα, για το Y παρουσιάζει μια αλλόκοτη συμπεριφορά ανάκτησης, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και σε θερμοκρασίας 90°C, το ποσοστό ανάκτησης αγγίζει το 80% και 100% αντίστοιχα ενώ για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες το ποσοστό αυτό μειώνεται. Όσο αφορά, τον Fe, φαίνεται να μην επηρεάζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας, διατηρώντας ένα σταθερό ποσοστό ανάκτησης κοντά στο 30%, Τέλος το Ti παρουσιάζει μια μειωτική ανάκτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας εμποδίζει την ανάκτηση του.



Διάγραμμα 19: % Ανάκτηση χημικών στοιχείων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5 mL H₂SO₄

II. Συνδυασμός HCL και HNO₃

Στο Διάγραμμα 20 συγκρίνεται το ποσοστό ανάκτησης των χημικών στοιχείων σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας, για τον συνδυασμό HCL με HNO₃. Πιο συγκεκριμένα, το Sc έχει μια αυξητική τάση ανάκτησης μέχρι την θερμοκρασία των 50 °C (80%), ενώ μετά η τάση αυτή είναι μειωτική. Αντίθετα, για το Y και τον Fe με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και το ποσοστό ανάκτησης σε τιμή που αγγίζει το 100% και 40% αντίστοιχα. Τέλος το Ti παρουσιάζει μια μειωτική ανάκτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δυσχεραίνει την ανάκτηση του.



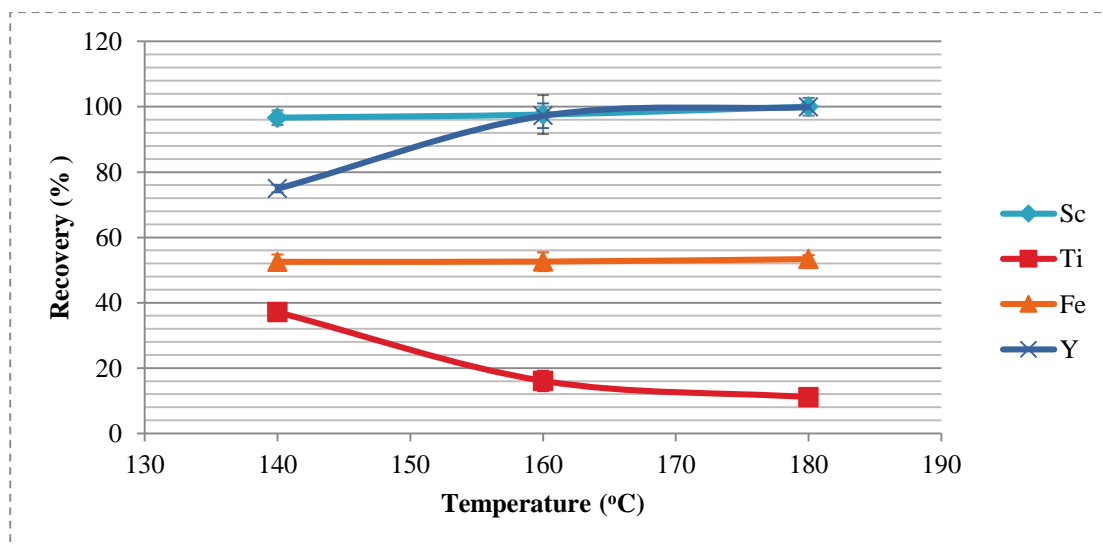
Διάγραμμα 20: % Ανάκτηση χημικών στοιχείων, σε διαφορετικές θερμοκρασίες, με συνδυασμό 0.9mL HCL και 0.5 mL HNO₃

4.2.5. Υδροθερμική επεξεργασία

Η χρήση υδροθερμικού αντιδραστήρα αποτελεί μια καινοτόμο προσέγγιση της επεξεργασίας της ερυθράς ιλύος. Στην μέθοδο αυτό επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί η ίδια πειραματική διαδικασία για τους δυο συνδυασμούς οξέων, HCL με H₂SO₄ και HCL με HNO₃, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (140, 160, 180°C) κάνοντας χρήση υδροθερμικού αντιδραστήρα. Στην συνέχεια, θα σχολιαστεί η επίδραση της συγκεκριμένης μεθόδου στην εκχύλιση και στην ανάκτηση των χημικών στοιχείων.

I. Συνδυασμός HCL και H₂SO₄

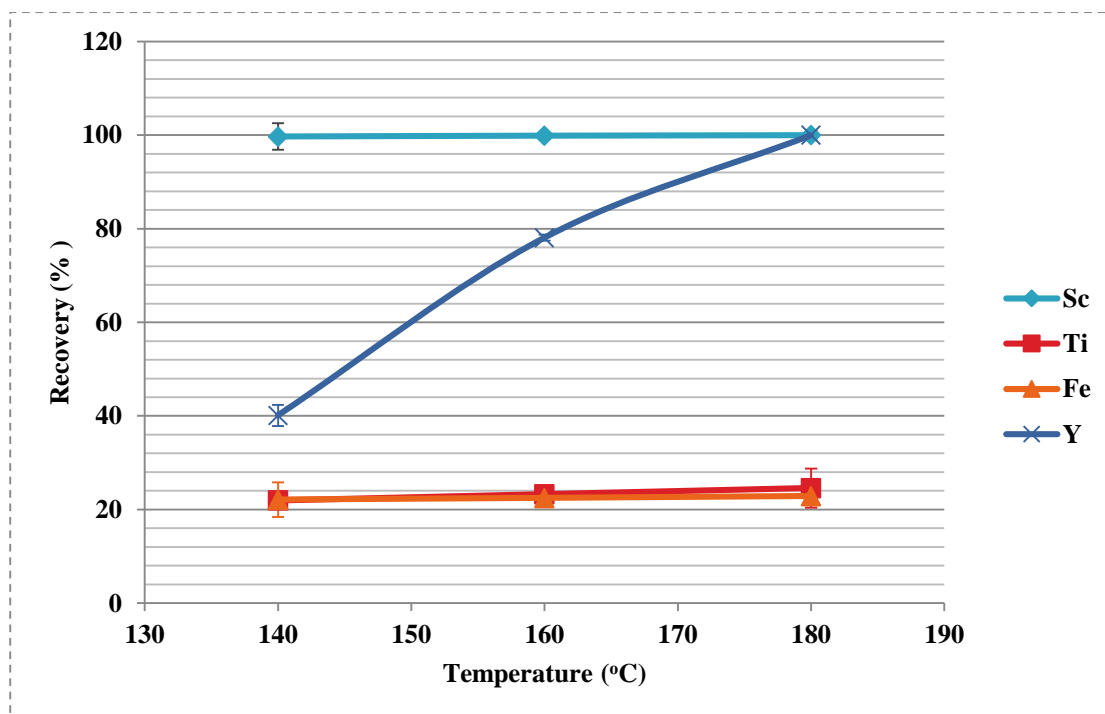
Στο Διάγραμμα 21 παρουσιάζεται το ποσοστό ανάκτησης των διαφόρων χημικών στοιχείων σε σχέση με την θερμοκρασία, για τον συνδυασμό HCL με H₂SO₄. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η ανάκτηση του Sc για την μικρότερη θερμοκρασία προσεγγίζει το 97% ενώ στην μεγαλύτερη θερμοκρασία αγγίζει το 100%. Επιπλέον, η ανάκτηση του Y ξεκινά από το 74,9% για την χαμηλότερη θερμοκρασία ενώ στην μεγαλύτερη αξίζει το 100%. Όσο αφορά, την ανάκτηση του Ti φαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασία επιδρά αρνητικά στην ανάκτηση του, μιας και η αρχική ανάκτηση για τους 140 °C είναι 37,1%, ενώ για τους 180 °C, μόλις 11,1%. Τέλος, η ανάκτηση του Fe κυμαίνεται στο 53%.



Διάγραμμα 21: % Ανάκτηση των χημικών στοιχείων, σχέση με την θερμοκρασία, συνδυασμός HCL με H₂SO₄

II. Συνδυασμός HCL και HNO₃

Στο Διάγραμμα 22 παρουσιάζεται το ποσοστό ανάκτησης των διαφόρων χημικών στοιχείων σε σχέση με την θερμοκρασία, για τον συνδυασμό HCL με HNO₃. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η ανάκτηση του Sc στις διάφορες θερμοκρασιακές περιπτώσεις αγγίζει το 100%. Επιπλέον, η ανάκτηση του Y ξεκινά από το 40% για την χαμηλότερη θερμοκρασία ενώ στην μεγαλύτερη αξίζει το 100%. Όσο αφορά, την ανάκτηση του Ti και του Fe κυμαίνεται στο 25%. Τελικά, αποδεικνύεται ότι ο συγκεκριμένος συνδυασμός, επιφέρει επιθυμητά αποτελέσματα, μιας και διατηρεί τον Fe σε χαμηλά ποσοστά ανάκτησης και το Sc και Y σε υψηλότερα.

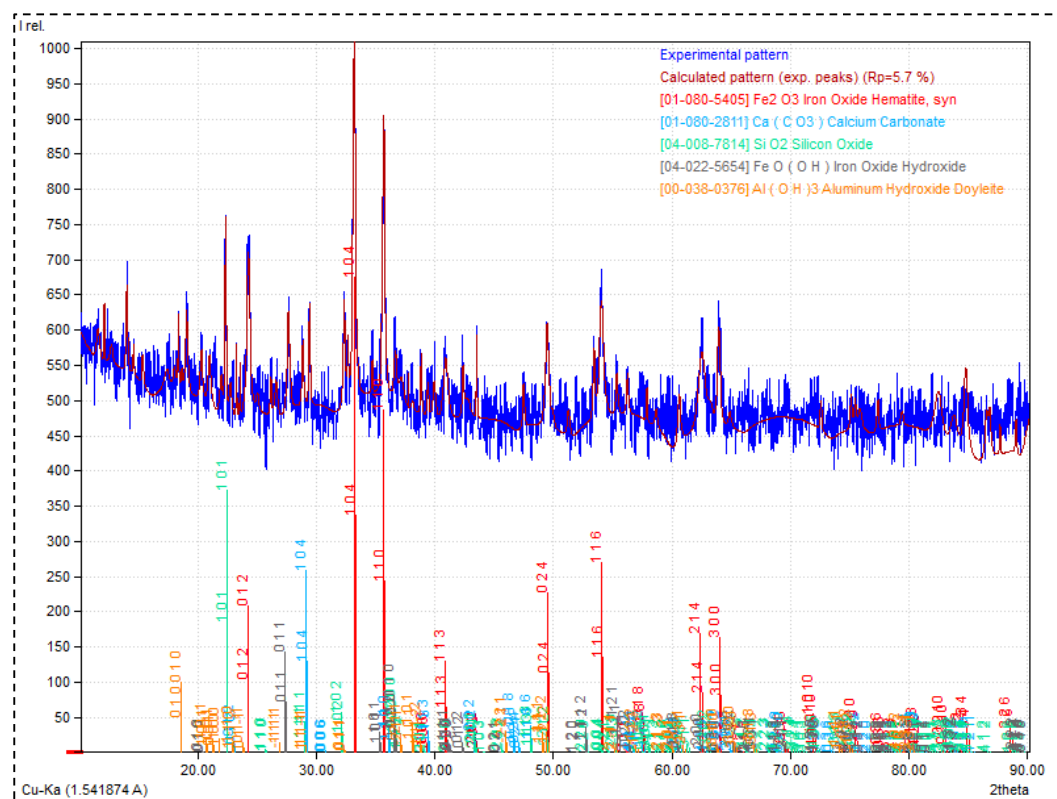


Διάγραμμα 22: % Ανάκτηση των χημικών στοιχείων, σχέση με την θερμοκρασία, συνδυασμός HCL με HNO₃

4.3. Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

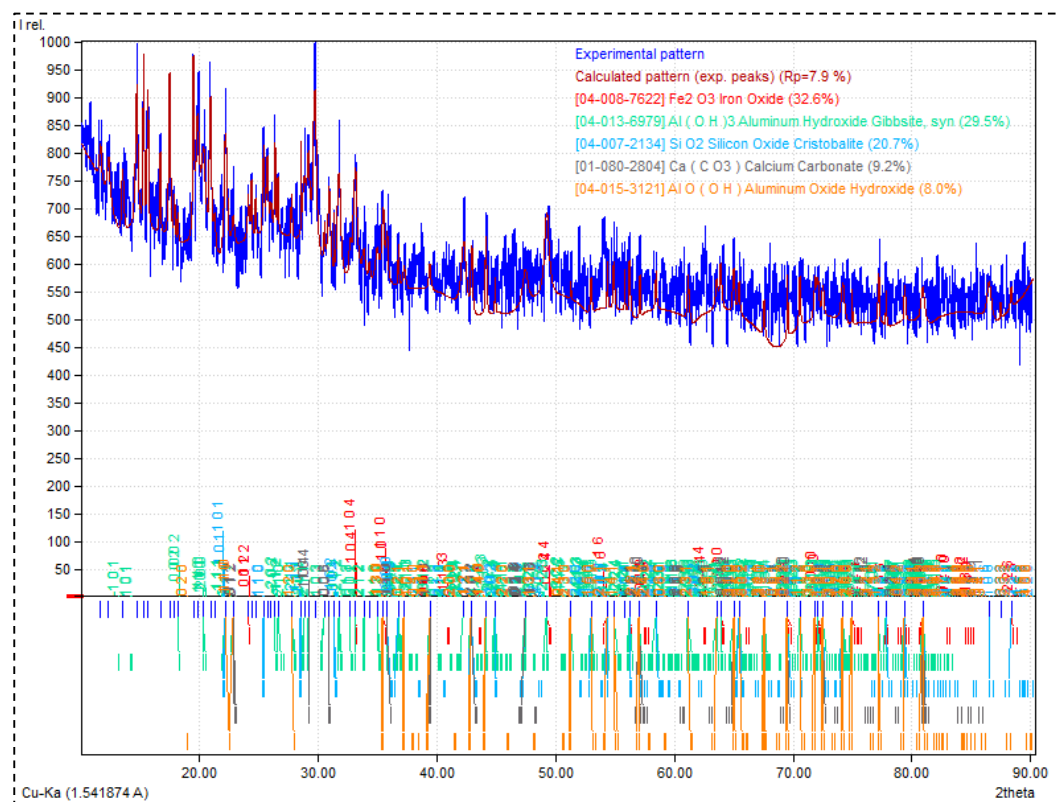
Με την ανάλυση σε περιθλασίμετρο XRD είναι δυνατή η παρακολούθηση των αλλαγών στην κρυσταλλική φάση του αρχικού δείγματός και του επεξεργασμένου. Οι αναλύσεις που αφορούν την κρυσταλλική δομή έγιναν και για τις τρεις μεθόδους επεξεργασίας, για να ελεγχθεί κατά πόσο διαλυτοποιούνται/μεταβάλλονται οι κρυσταλλικές δομές, με επακόλουθο την εκχύλιση των χημικών στοιχείων και των REEs.

Στην Εικόνα 26 απεικονίζεται η ορυκτολογική ανάλυση της ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος. Αναλυτικότερα, φαίνεται ότι η ερυθρά ιλύς αποτελείται κυρίως από τον αιματίτη (Fe_2O_3), ασβεστίτη (CaCO_3), χαλαζία SiO_2 , γκαϊτίτη $\text{FeO}(\text{OH})$ και γκιψίτη $\text{Al}(\text{OH})_3$.



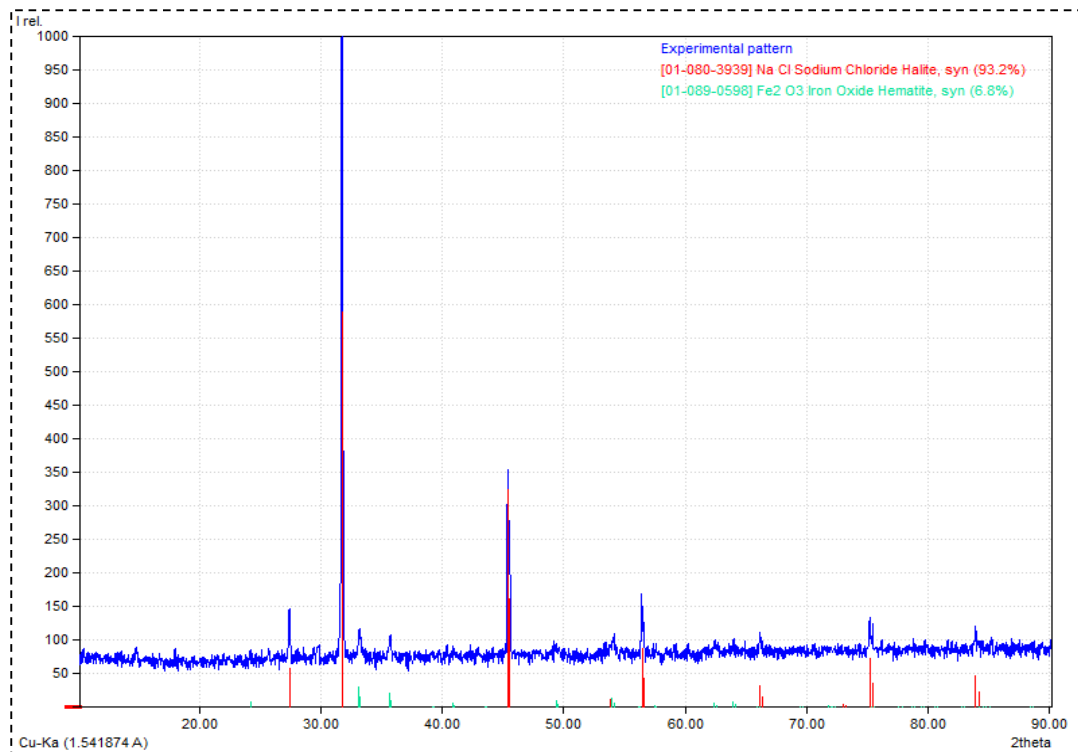
Εικόνα 26: Ορυκτολογική ανάλυση ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος

Στην Εικόνα 27 φαίνεται η ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCL και H₂SO₄, στα πειράματα κινητικής. Στο σώμα της ιλύος μετά και την επίδραση των οξέων φαίνεται να συνεχίζει να είναι κύρια η παρουσία του αιματίτη (Fe₂O₃) κατά 32.6%, ακολουθούν ο γκιψίτης (Al(OH)₃) 29.5%, ο χαλαζίας (SiO₂) 20.7%, ο ασβεστίτης Ca(CO₃) 9.2% και τέλος εμφανίζεται και ο βαϊμίτης AlO(OH) 8.0%. Με την σύγκριση της αρχικής ανεπεξέργαστης μορφής διαπιστώνεται ότι οι κρυσταλλικές γραμμές έχουν πυκνώσει σε σχέση με την αρχική μορφή, ενώ δημιουργήθηκε το ορυκτό βαϊμίτης.



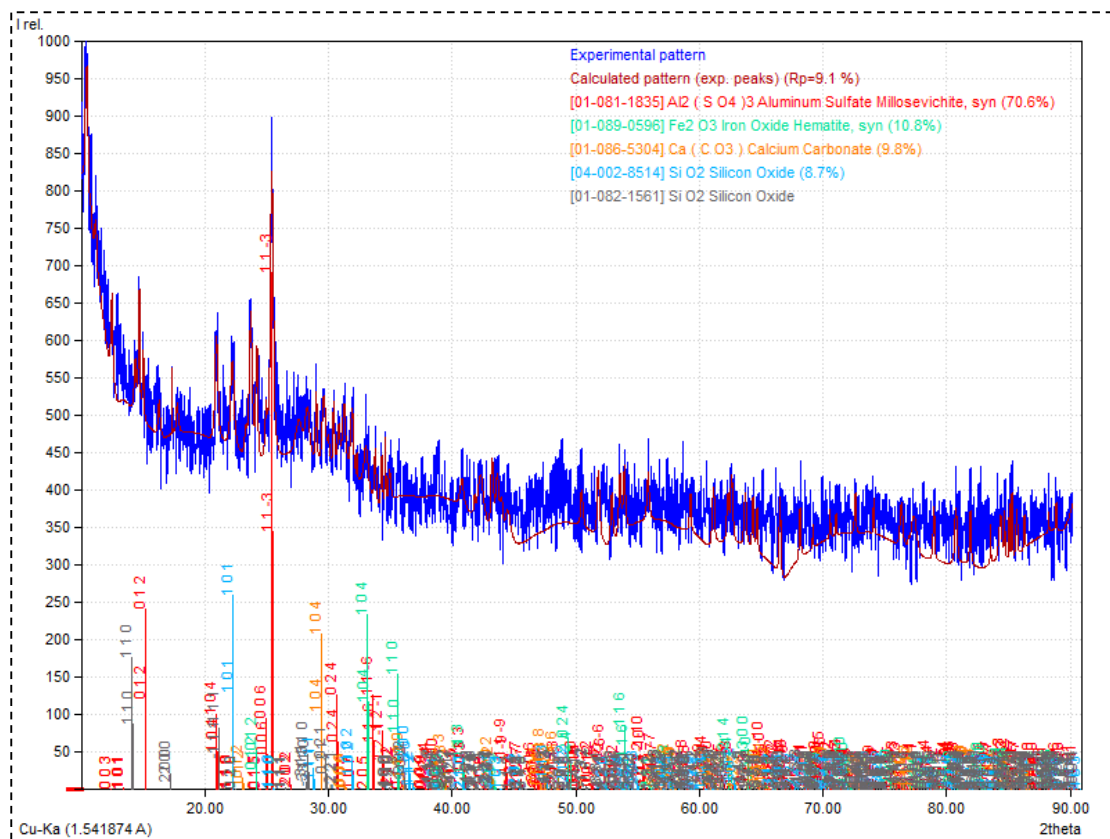
Εικόνα 27: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H₂SO₄, πειράματα κινητικής.

Στην Εικόνα 28 αναπαριστάται η ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCL και HNO₃, στα πειράματα κινητικών αντιδράσεων. Στο σώμα της ιλύος μετά και την επίδραση των οξέων φαίνεται να συνεχίζει να είναι κύρια η παρουσία του NaCl και του αιματίτη (Fe₂O₃). Φαίνεται ότι το υπολειμματικό HCl αντέδρασε με το διαλυτοποιημένο Na και δημιούργησε κρυσταλλικό άλας NaCl.



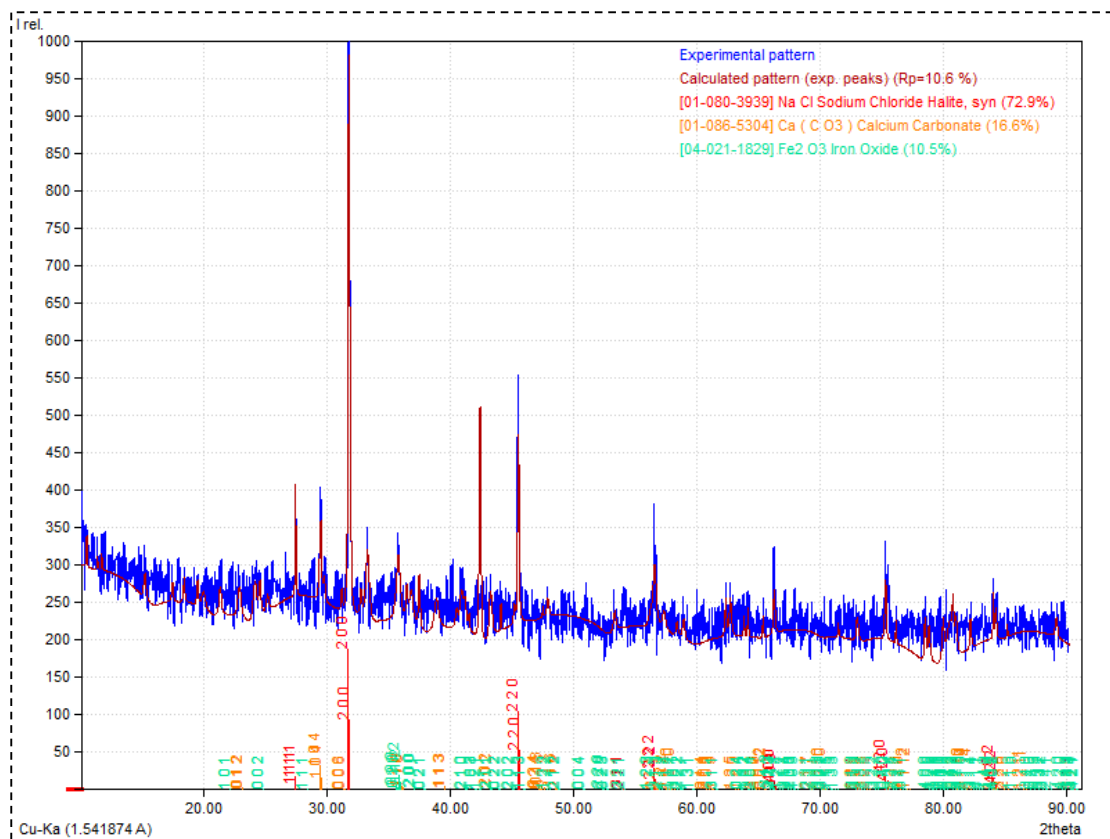
Εικόνα 28: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και HNO₃, πειράματα κινητικής.

Στην Εικόνα 29 αποτυπώνεται η κρυσταλλική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCL και H₂SO₄, στα πειράματα θερμικής επεξεργασίας στους 70 °C. Διακρίνεται η παρουσία του μιλοσεβίτη (Al₂(SO₄)) κατά 70.6%, ακολουθεί ο αιματίτης (Fe₂O₃) κατά 10.8%, ο ασβεστίτης (Ca(CO₃)) 9.8%, και ο χαλαζίας (SiO₂) 8.7%. Συγκρίνοντας την παρακάτω ορυκτολογική ανάλυση με την αρχική διαπιστώνεται ότι, οι καμπύλες των ορυκτών έχουν πυκνώσει, ενώ διακρίνεται μη ομοιογενής συμπεριφορά αυτών με απότομες κορυφές.



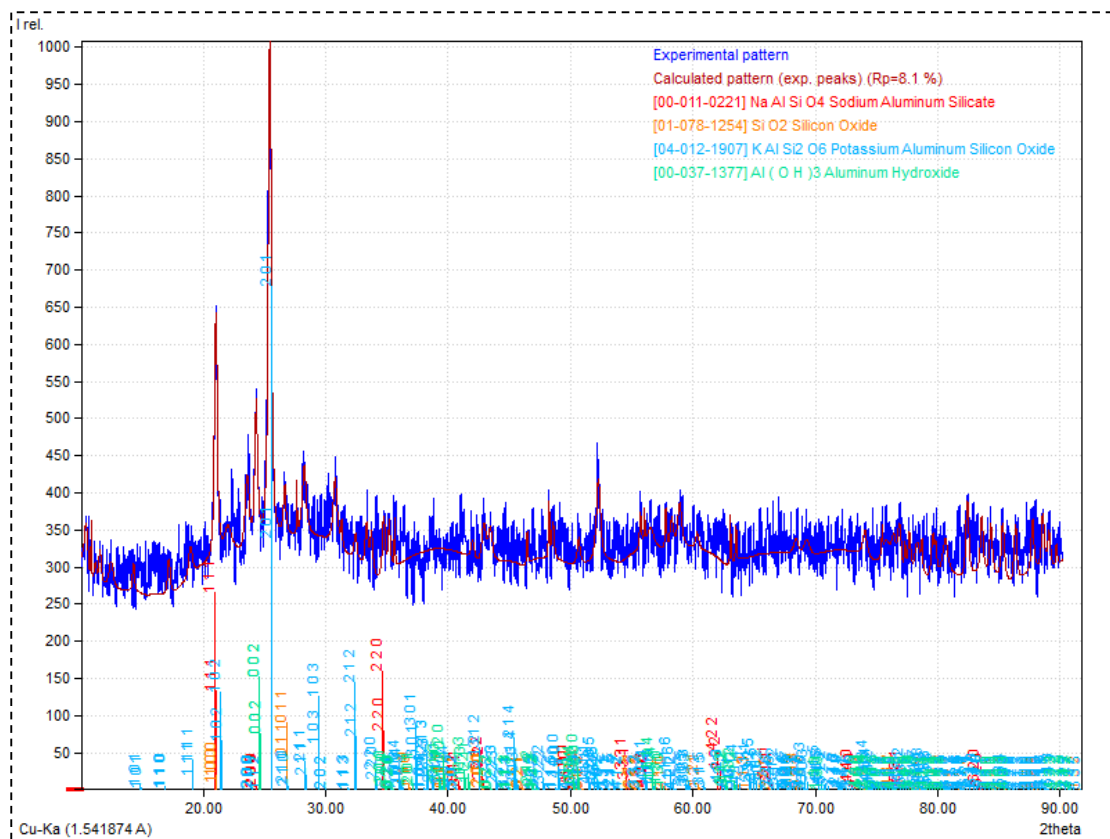
Εικόνα 29: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H₂SO₄, πειράματα θερμικής επεξεργασίας (70 °C).

Στην Εικόνα 30 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCl και HNO₃, στα πειράματα θερμικής επεξεργασίας 70 °C. Ο αιματίτης (Fe₂O₃) και ο ασβεστίτης (Ca(CO₃)) συνεχίζουν να υπάρχουν στο δείγμα ενώ εμφανίζεται χλωριούχο νάτριο (NaCl). Φαίνεται ότι το υπολειμματικό HCl αντέδρασε με το διαλυτοποιημένο Na και δημιούργησε κρυσταλλικό άλας NaCl.



Εικόνα 30: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και HNO₃, πειράματα θερμικής επεξεργασίας 70 °C.

Στην Εικόνα 31 απεικονίζεται η κρυσταλλική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCL και H₂SO₄, για τα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας (180°C). Διακρίνεται η παρουσία των εξής δομών νεφελίτης (NaAlSiO₄), χαλαζίας (SiO₂), λευκίτης (KAlSi₂O₆) και γκιψίτης (Al(OH)₃). Διαπιστώνεται ότι σε σχέση με την αρχική ορυκτολογική μορφή οι καμπύλες είναι περισσότερο συνωστισμένες, ενώ συνεχίζουν να εμφανίζονται τα ορυκτά γκιψίτης, χαλαζίας και ασβεστίτης.



Εικόνα 31: Ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, συνδυασμός HCL και H₂SO₄, πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας (180 °C).

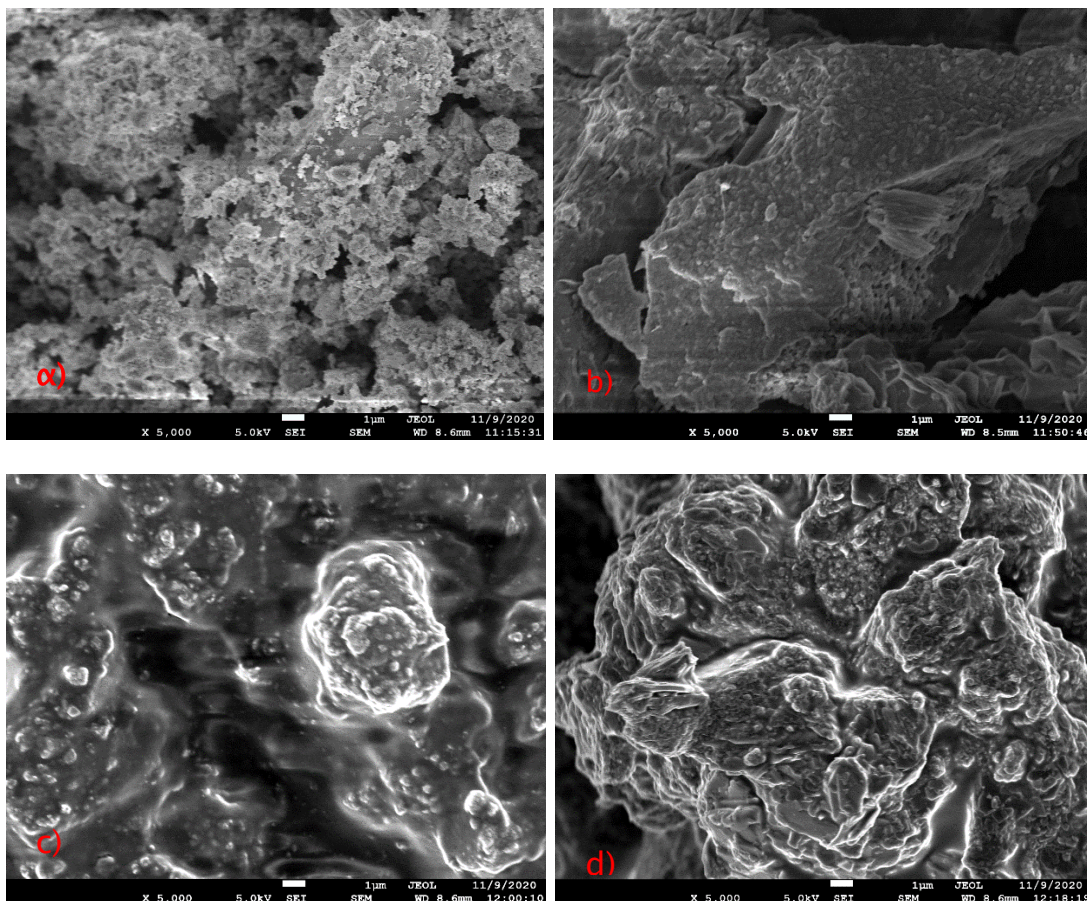
Στην Εικόνα 32 απεικονίζεται η ορυκτολογική ανάλυση ερυθράς ιλύος, για τον συνδυασμό HCL και HNO₃, στα πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας 180 °C. Παρατηρείται η παρουσία του νιτρικού νατρίου (Na(NO₃)) 43.5%, του ασβεστίτη (Ca(CO₃)) 23.9%, του αιματίτη (Fe₂O₃) 32.6%, και του K₂Ca₂Si₂O₇ 14.9%. Συγκρίνοντας την συγκεκριμένη κρυσταλλική μορφή με την αρχική παρατηρείται η πύκνωση των καμπυλών και η παραμονή των ορυκτών ασβεστίτη και αιματίτη.

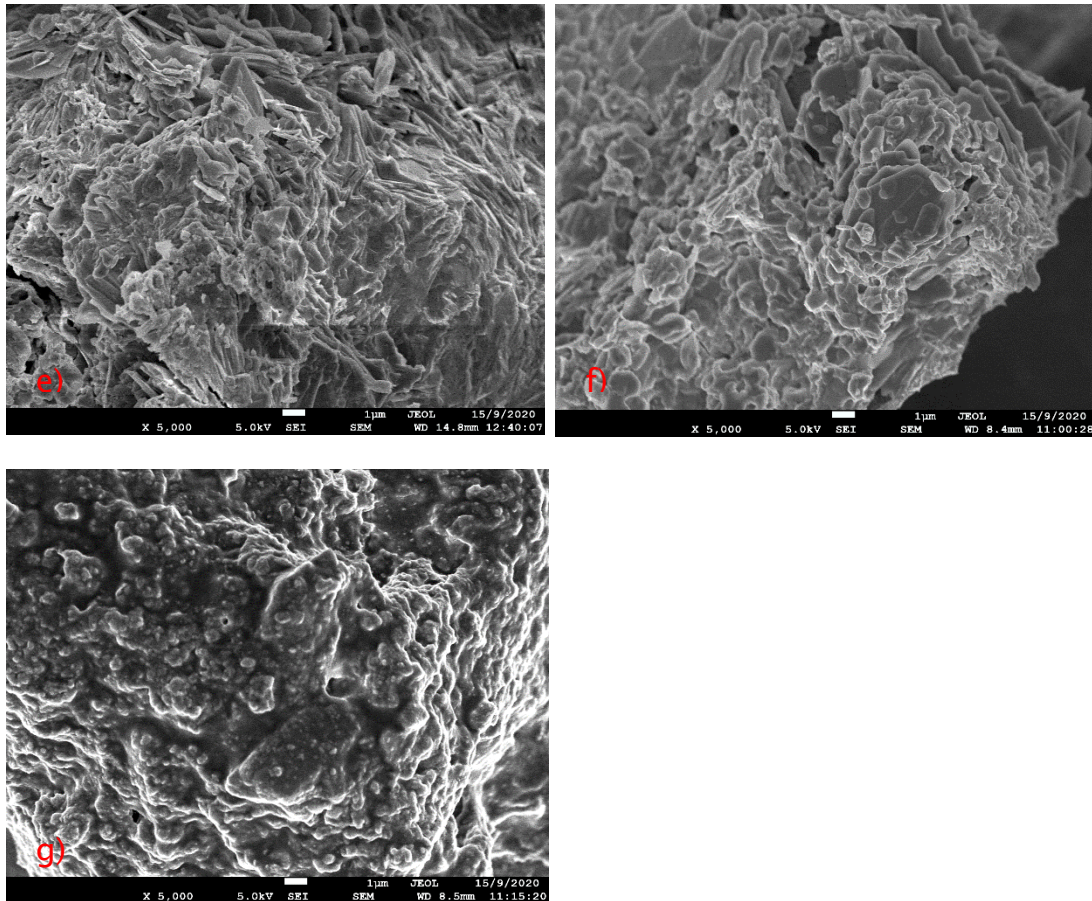


~ 79 ~

4.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζεται η μορφή τη ερυθρά ιλύος πριν (α) και μετά από κάθε μέθοδο επεξεργασίας (b-g). Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται ότι η επεξεργασμένη μορφή της ερυθράς ιλύος έχει διαφοροποιηθεί σε σχέση με την αρχική. Η αρχική ιλύς έχει πιο απλή μορφή και μεμονωμένα σωματίδια, ενώ μετά την επεξεργασία δημιουργούνται μεγάλα και ακανόνιστα συσσωματώματα. Τέλος, διαπιστώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην δημιουργία ελάχιστων μικρών πόρων στην επιφάνεια της ερυθράς ιλύος, ειδικά κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Αυτή η ιδιαίτερη και σφοδρή διαφοροποίηση είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή και επιλεκτική ανάκτηση των πολύτιμων στοιχείων.





Εικόνα 33: SEM της επιφάνειας ερυθράς ιλύος : a) ανεπεξεργαστή ερυθρά ιλύς, b) Πειράματα κινητικής συνδυασμός HCL-H₂SO₄, c) Πειράματα κινητικής συνδυασμός HCL-HNO₃, d) Θερμική επεξεργασία συνδυασμός HCL-H₂SO₄, e) Θερμική επεξεργασία συνδυασμός HCL-HNO₃, f) Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας συνδυασμός HCL-H₂SO₄, g) Πειράματα υδροθερμικής επεξεργασίας συνδυασμός HCL-HNO₃

5. Κεφάλαιο : Σχολιασμός– Συμπεράσματα –Προτάσεις

A. Σχολιασμός

I. Απλή εκχύλιση

Αρχικά, η χρήση του EDTA δεν ενισχύει την εκχύλιση των χημικών στοιχείων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με την έρευνα των κ. Zhou και λοιπών (Zhou, 2018). Πιο συγκεκριμένα στην προηγούμενη έρευνα μελετήθηκε η επιλεκτική εκχύλιση του Sc από την ερυθρά ιλύ. Σύμφωνα, με τα αποτελέσματα αυτής, το EDTA ενισχύει την εκχύλιση των χημικών στοιχείων, και ειδικά του Sc έναντι του Fe. Πιθανόν η μελέτη αυτή να εμβάθυνε στην στοιχειομετρική αντίδραση οξέων και χημικών στοιχείων. Επιπλέον, ενδέχεται το υλικό να διαφέρει σε κάθε μελέτη, δηλαδή να έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά. Ακόμη, η χρήση του HCL αποδείχτηκε θετική μιας και βοηθά στην εκχύλιση και των τριών χημικών στοιχείων, αλλά και του Fe σε ποσοστό 20%. Να σημειωθεί ότι, δεν επιδιώκεται η υψηλή ανάκτηση του Fe, μιας και από προηγούμενες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί, αποδείχθηκε ότι, ο Fe παρεμποδίζει την διαλυτοποίηση των υπολοίπων REEs. Ακόμη, συμπεραίνεται ότι, η χρήση του HNO₃ βοηθάει στην εκχύλιση συγκεκριμένων στοιχείων Ti και Y, ωστόσο και η ανάκτηση αυτών των δυο δεν ξεπερνά το 10%, ενώ η εκχύλιση των Sc και Fe, είναι σε πολύ χαμηλότερες τιμές. Όσο αφορά, την χρήση του H₂SO₄ φαίνεται ότι, η ανάκτηση μόνο του Y και του Ti βρίσκεται στο 40%, ενώ του Sc και του Fe δεν ξεπερνά το 10%. Τελικά, συμπεραίνεται ότι για την εκχύλιση των χημικών στοιχείων άρα και την ανάκτηση αυτών, το οξύ που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί κυρίως είναι το HCL. Συμπερασματικά, το H₂SO₄ και το HNO₃, φαίνεται ότι ενισχύουν συγκεκριμένα την εκχύλιση του Y και του Ti.

II. Πειράματα Κινητικών

Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν με συνδυασμό των δυο οξέων. Αποδείχθηκε ότι, οι αντιδράσεις γίνονται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα άρα και η εκχύλιση των χημικών στοιχείων ξεκινά πολύ

σύντομα, ενώ οι συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στο υπερκείμενο σταθεροποιούνται μετά από 24h.

Ο συνδυασμός HCL με H_2SO_4 , έδειξε ένα είδος συνέργειας στην εκχύλιση των στοιχείων. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση του Ti και του Y έφθασε το 100%, ενώ του Fe 30% και του Sc 20%. Μέσω τον παραπάνω αποτελεσμάτων συμπεραίνεται ότι ο συνδυασμός των συγκεκριμένων οξέων έχει επιλεκτική ανάκτηση ως προς Y και Ti.

Ο συνδυασμός HCL με HNO_3 , απέδωσε παρόμοια αποτελέσματα με τον προηγούμενο συνδυασμό οξέων, απλά ελάχιστα πιο χαμηλά ποσοστά ανάκτησης για το Y, Fe και Sc. Συγκεκριμένα, τα ποσοστά ανάκτησης του Ti 100%, Y 80%, Fe κοντά στο 30% και του Sc κοντά στο 20%. Επομένως, ο συνδυασμός αυτός είναι αποδοτικός στην μελέτη Ti και Y, εξασφαλίζοντας ξανά υψηλά ποσοστά ανάκτησης.

III. Θερμική Επεξεργασία

Στην θερμική επεξεργασία εξετάζεται και μια επιπλέον παράμετρος, αυτή της μεταβολής της θερμοκρασίας. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν η καταλληλότερη θερμοκρασία φαίνεται να είναι εκείνη των 50 °C, μιας και σε εκείνη σημειώνονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των χημικών στοιχείων στο υπερκείμενο. Τέλος, να σημειωθεί ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας κάποια χημικά στοιχεία δυσχεραίνονται να εκχυλιστούν, λόγω χάριν Ti.

Ο συνδυασμός HCL με H_2SO_4 , οδήγησε σε υψηλή ανάκτηση των χημικών στοιχείων μέχρι την θερμοκρασία των 50°C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίας η ανάκτηση για κάθε χημικό στοιχείο ήταν διαφορετική. Αναλυτικότερα, για τους 50°C, το ποσοστό ανάκτησης του Ti άγγιξε το 80%, του Sc το 75–80%, του Y το 66% και του Fe το 35%. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο Fe διατήρησε σχετικά παρόμοια ποσοστά ανάκτησης. Επιπλέον, το Y, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε και το ποσοστό εκχύλισης του άρα και ανάκτησης αυτού. Αντίθετα, το Ti παρουσίασε διαφορετική συμπεριφορά μειώνοντας κατά πολύ το

ποσοστό ανάκτησης του (50%). Όσο αφορά το Sc, παρουσίασε μικρές διακυμάνσεις με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συνοψίζοντας για τον συνδυασμό HCL με H₂SO₄ επιλέγεται ως αποδοτικότερη θερμοκρασία εκχύλισης εκείνη των 50 °C, διότι σημειώθηκαν υψηλά ποσοστά ανάκτησης των στοιχείων σε μια εύκολα προσεγγίσιμη και μη δαπανηρή θερμοκρασία.

Με τον συνδυασμό HCL με HNO₃, φαίνεται ότι τα χημικά στοιχεία (Sc,Y,Ti) έχουν παρόμοια συμπεριφορά μέχρι τους 50°C, ενώ δεν ισχύει το ίδιο για το Fe. Το ποσοστό ανάκτηση των Sc, Y, Ti αγγίζει το 80%, ενώ το ποσοστό του Fe κυμαίνεται μεταξύ 30–40%. Μετά την θερμοκρασία των 50°C το Y και ο Fe έχουν ανοδική πορεία ανάκτησης. Αντίθετα, το Sc και το Ti δυσκολεύονται να εκχυλιστούν, μειώνοντας τα ποσοστά ανάκτησης τους. Τελικά, αποδεικνύεται ότι ο συνδυασμός HCL με HNO₃ αποδίδει υψηλά ποσοστά ανάκτησης για την θερμοκρασία των 50°C. Το γεγονός αυτό είναι θετικό μιας και δεν απαιτούνται υψηλές δαπάνες για την επίτευξη αυτής της θερμοκρασίας.

IV. Υδροθερμική Επεξεργασία

Στην υδροθερμική επεξεργασία εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα πειράματα στην υδροθερμική επεξεργασία βρίσκονται παρακάτω.

Ο συνδυασμός HCL με H₂SO₄ απέδωσε υψηλή ανάκτηση Sc και Y σε ποσοστό που ανέρχεται στο 100% και στο 74,9%, αντίστοιχα. Η ανάκτηση του Fe άγγιξε το ποσοστό 53%, ενώ του Ti το ποσοστό του 37%. Ως η καταλληλότερη θερμοκρασία για τον συγκεκριμένο συνδυασμό οξέων (HCL με H₂SO₄) επιλέχθηκε αυτή των 140°C. Πιο συγκεκριμένα, η επιλογή αυτή έγινε και λόγω της μείωσης του ποσοστό εκχύλισης του Ti με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά και για την εξοικονόμηση ενέργειας, με την αποφυγή των μεγαλύτερων θερμοκρασιών.

Με τον συνδυασμό HCL με HNO₃ τα ποσοστά ανάκτησης των χημικών στοιχείων κυμάνθηκαν ως εξής, το Sc είχε σταθερή ανάκτηση στο 100%,

για όλες τις θερμοκρασιακές τιμές. Το ποσοστό ανάκτησης του Υ αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, τα ποσοστά ανάκτησης για το Fe και το Ti παρέμειναν σταθερά στο 25%. Ως η καταλληλότερη θερμοκρασία για τον συνδυασμό HCL με HNO₃, επιλέγεται εκείνη των 160°C. Συμπερασματικά, με την θερμοκρασία αυτή αποφεύγονται οι δαπάνες σε ενέργεια.

Συνοψίζοντας, στην υδροθερμική επεξεργασία παρατηρήθηκε εκλεκτική ανάκτηση ως προς το Υ και Sc και για τους δυο συνδυασμούς οξέων. Από ότι φαίνεται υπό αυτές τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ενισχύεται η ανάκτηση του Sc και του Υ ενώ δεν ισχύει το ίδιο για τον Fe και το Ti.

B. Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη της ερυθράς ιλύς είναι:

1. Το EDTA δεν επιδρά στην εκχύλιση των χημικών στοιχείων.
2. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι βοηθητική στην εκχύλιση των χημικών στοιχείων όχι όμως στην περίπτωση του Ti, για την θερμική και την υδροθερμική επεξεργασία.
3. Η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα μέθοδο ανάκτησης των χημικών στοιχείων μιας και τα ποσοστά ανάκτησης ήταν πολύ ικανοποιητικά. Επιπλέον, στην συγκεκριμένη μέθοδο, για τους δυο συνδυασμούς οξέων, παρατηρήθηκε επιλεκτική εκχύλιση του Sc και Υ, σε ποσοστά που άγγιζαν το 100%.
4. Εν τέλει, η αποκλειστική ανάκτηση χημικών στοιχείων είναι δυνατή, μια και τα χημικά στοιχεία που εκχυλίζονται σε μεμονωμένα αντιδραστήρια ή συνδυασμούς αυτών είναι φανερά. Για παράδειγμα, στα πειράματα κινητικής, για τους συνδυασμούς οξέων HCL και H₂SO₄ καθώς και HCL με HNO₃, τα ποσοστά ανάκτησης Ti και Υ άγγιξαν το 100%.

C. Προτάσεις

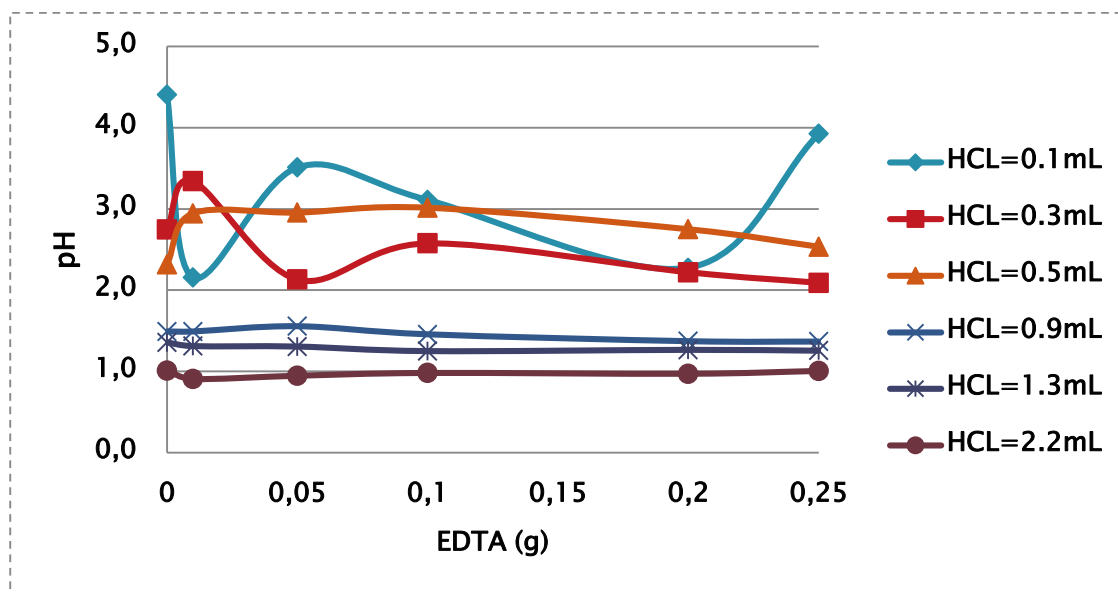
Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από ερυθρά ιλύ σιδήρου. Τα χαρακτηριστικά της (μικροσκοπικό μέγεθος, υψηλή αλκαλικότητα καθώς και τεράστιες ποσότητες παραγωγής ετησίως) δυσχεραίνουν τον τρόπο διαχείρισης αυτής. Στην ερυθρά ιλύ ανιχνεύτηκαν σημαντικότερες ποσότητες σπάνιων γαιών. Η ανάκτηση των σπάνιων γαιών θα οδηγούσε στην συνεχή ανακύκλωση αυτών. Με λίγα λόγια, πριν την τελική διάθεση των 'αποβλήτων' είναι ωφέλιμο να εξαχθούν τα πολύτιμα αυτά στοιχεία και να αποτελέσουν υλικά για την δημιουργία παρόμοιων ή νέων προϊόντων. Μέσω αυτού, τα πολύτιμα στοιχεία θα ήταν προστατευμένα από την εξάλειψη τους λόγω της αλόγιστης χρήσης τους. Επομένως, η έρευνα στην αξιοποίηση τις ερυθράς ιλύος θα μπορούσε να στραφεί περαιτέρω στην ανάκτηση των σπάνιων γαιών. Παραπάνω μελετήθηκαν τρεις μέθοδοι επεξεργασίας στις οποίες τα στοιχεία Υ και Τι παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά με υψηλά ποσοστά ανάκτησης. Ως επόμενο βήμα, μια καλή επιλογή θα ήταν η αύξηση ανάκτησης του Sc, μιας και πρόκειται για ένα σπάνιο υλικό με δυσχερή εκχύλιση. Συγκεκριμένα, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν δοκιμές με μεμονωμένα αντιδραστήρια σε διαφορετικές θερμοκρασίες και να ελεγχθεί πως επιδρά η θερμοκρασία και η πίεση που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του υδροθερμικού αντιδραστήρα. Ακόμη, θα μπορούσε να μελετηθεί εκτενέστερα ο διαχωρισμός των REEs μετά την εκχύλιση τους. Έχει αποδειχθεί ότι τα ιοντικά υγρά, λειτουργούν ως διαλύτες και ενισχύουν τον διαχωρισμό των REEs. Επιπροσθέτως, συνολικά στην επεξεργασία της ιλύος θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά μέσα, για τα οποία έχει αποδειχτεί ότι, έχουν την τάση να ελκύουν τις σπάνιες γαίες. Συμπερασματικά, θα ήταν ωφέλιμο να μελετηθεί η αξιοποίηση ή διαχείριση της επεξεργασμένης ερυθρά ιλύος μετά την εκτέλεση των διαφόρων πειραμάτων, για παράδειγμα ουδετεροποίηση του pH, λόγω χρήσης οξέων.

6. Παραρτήματα

6.1. Επίδραση των πειραματικών μεθόδων στο pH

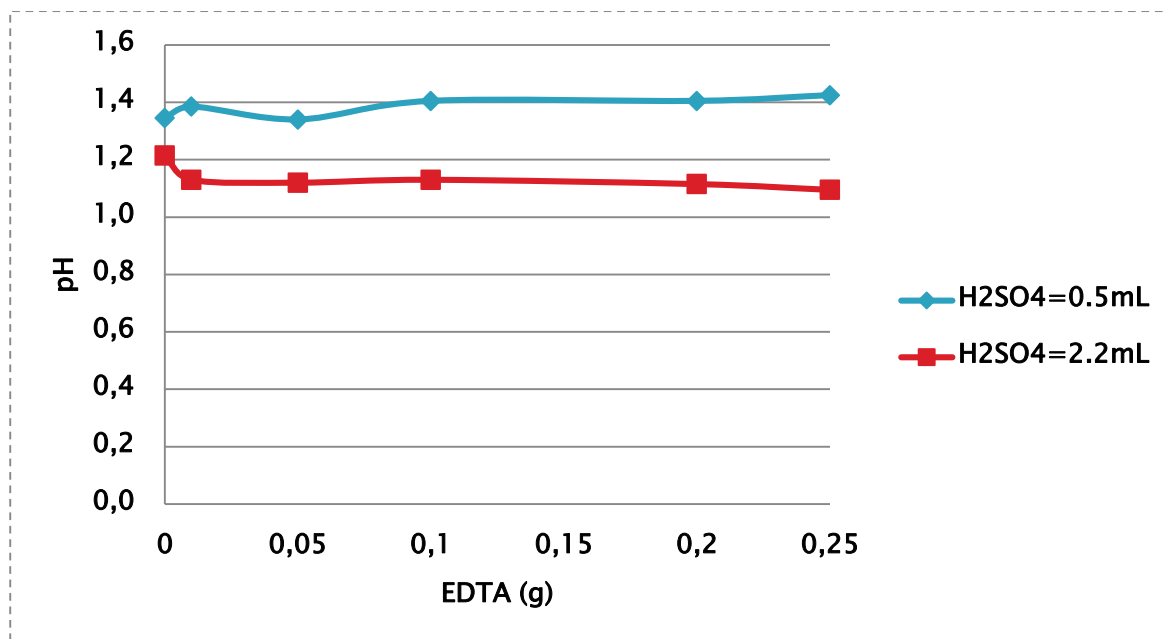
6.1.1. Απλή ανάδευση

Στην Διάγραμμα 23 διακρίνεται η επίδραση του EDTA και του HCL στο pH του δείγματος. Συγκεκριμένα, στις μικρές τιμές HCL (0.1–0.5 mL) το pH παρουσιάζει διακυμάνσεις στις διάφορες τιμές EDTA. Αντίθετα, στις μεγαλύτερες ποσότητες HCL, το pH σταθεροποιείται.



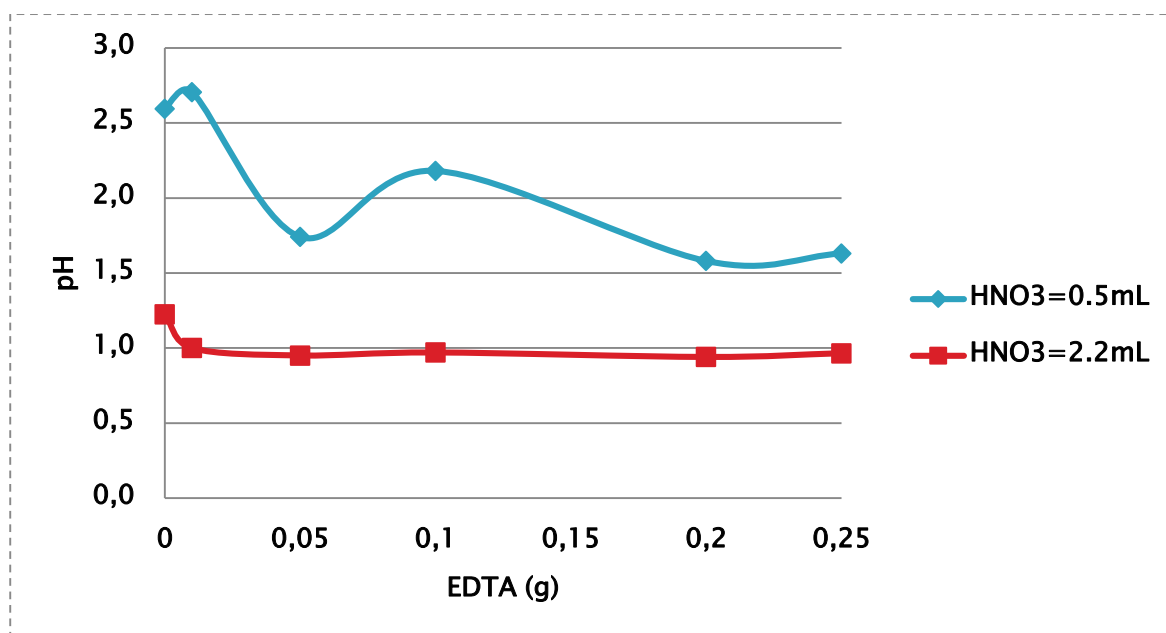
Διάγραμμα 23: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (HCL)

Στην Διάγραμμα 24 διακρίνεται η επίδραση του EDTA και του H_2SO_4 στο pH του δείγματος. Το pH και στις δυο περιπτώσεις σχεδόν σταθεροποιείται για τις δυο περιπτώσεις οξέως.



Διάγραμμα 24: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (H_2SO_4)

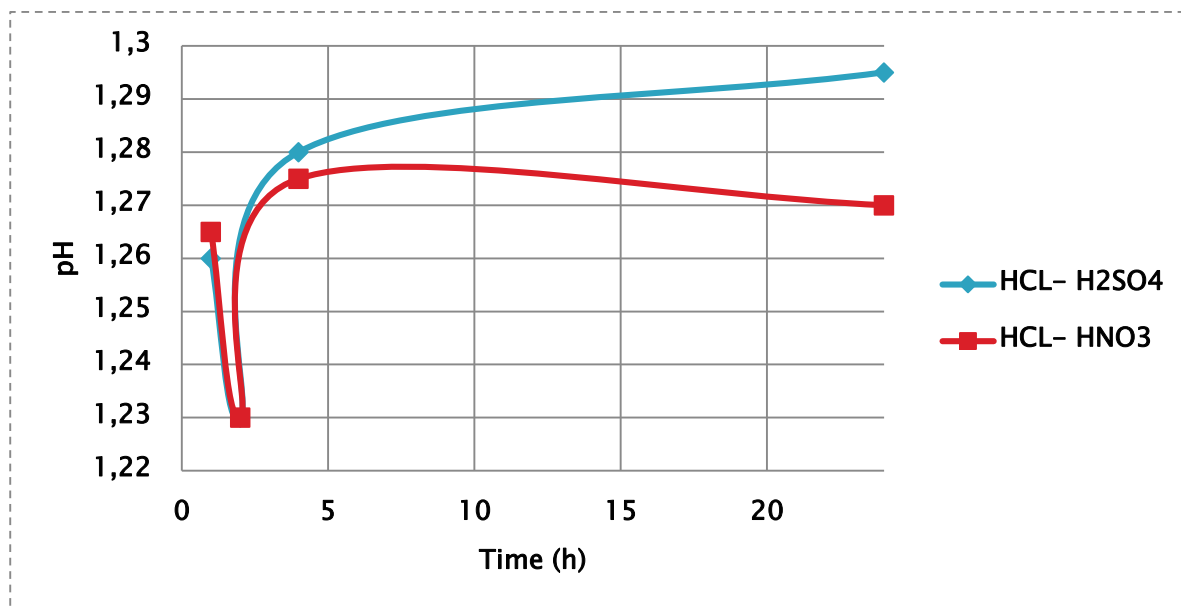
Στην Διάγραμμα 25 διακρίνεται η επίδραση του EDTA και του HNO_3 στο pH του δείγματος. Συγκεκριμένα, το pH έχει διακυμάνσεις για την μικρότερη τιμή HNO_3 , ενώ για την μεγαλύτερη σταθεροποιείται.



Διάγραμμα 25: Μεταβολή pH σε σχέση με το EDTA, μέθοδος απλής ανάδευσης (HNO_3)

6.1.2. Πειράματα κινητικών αντιδράσεων

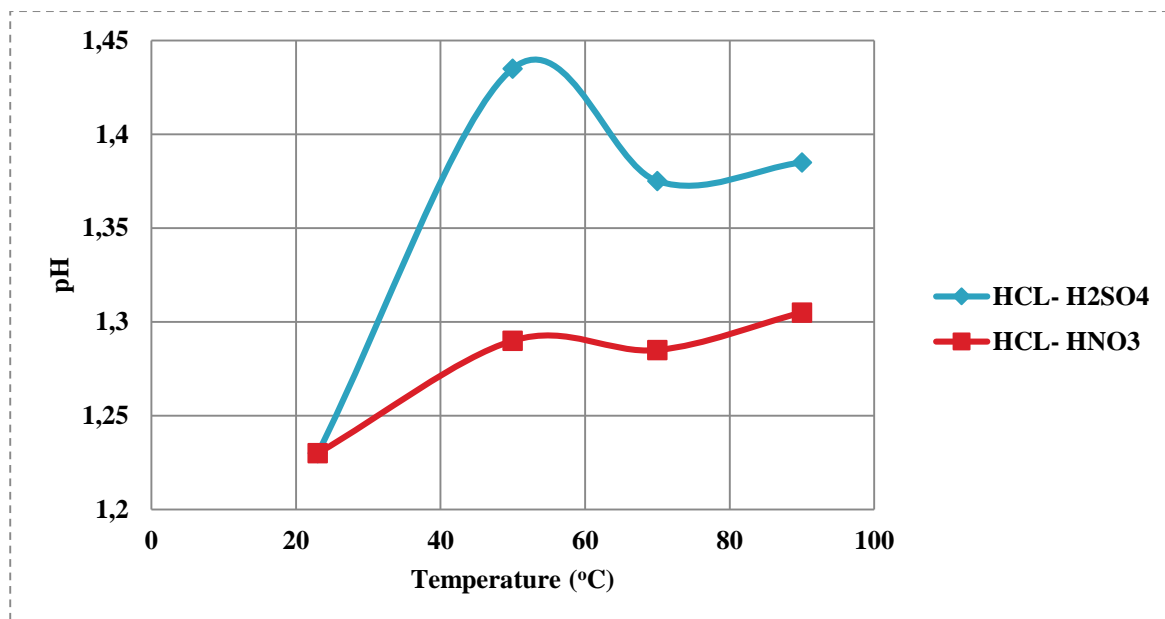
Στην Διάγραμμα 26 διακρίνεται η επίδραση του χρόνου και του συνδυασμού των οξέων στο pH του δείγματος. Συγκεκριμένα, και οι δυο συνδυασμοί παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, με σταθεροποίηση του pH στις 24h.



Διάγραμμα 26: Μεταβολή pH σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.

6.1.3. Θερμική επεξεργασία

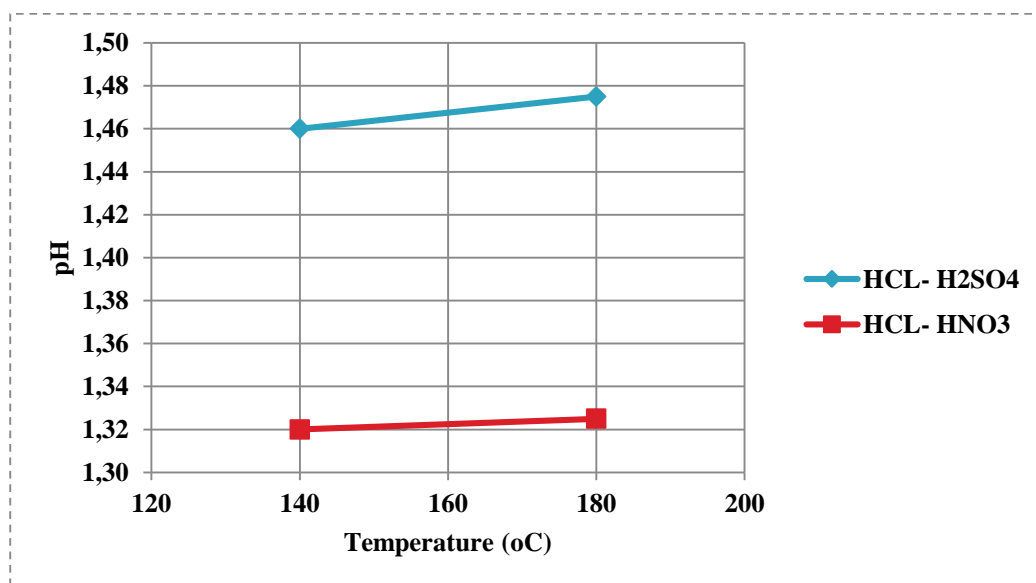
Στην Διάγραμμα 27 διακρίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας και του συνδυασμού των οξέων στο pH του δείγματος. Συγκεκριμένα, και οι δυο συνδυασμοί παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και διακυμάνσεις για κάθε θερμοκρασία.



Διάγραμμα 27: Μεταβολή pH σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.

6.1.4. Υδροθερμική επεξεργασία

Στην Διάγραμμα 28 απεικονίζεται η μεταβολή του pH για τις τρεις διαφορετικές πειραματικές θερμοκρασίες, κατά την υδροθερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα, διακρίνεται η ήπια αύξηση του pH με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τελικά, οι μεταβολές του pH είναι μικρές.



Διάγραμμα 28: Μεταβολή pH σε διαφορετικές θερμοκρασίες, για τους δυο συνδυασμούς οξέων.

6.2. Ανίχνευση χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ

Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις λοιπών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ

Element Name	Concentration Units	Concentration Mean
Li	mg Element/kg red mud	5.37
Co	mg Element/kg red mud	3.58
Cu	mg Element/kg red mud	8.23
As	mg Element/kg red mud	15.08
Sr	mg Element/kg red mud	9.97
Y	mg Element/kg red mud	15.7
Mo	mg Element/kg red mud	0.96
Ba	mg Element/kg red mud	8.45
Pb	mg Element/kg red mud	9.19
Na	mg Element/kg red mud	9642.93
Mg	mg Element/kg red mud	270.81
Al	mg Element/kg red mud	7246.67
K	mg Element/kg red mud	311.29
Ca	mg Element/kg red mud	8946.67
Sc	mg Element/kg red mud	85.1
Ti	mg Element/kg red mud	5549.33
Cr	mg Element/kg red mud	179.47
Mn	mg Element/kg red mud	36.32
Fe	mg Element/kg red mud	199700.76
Ni	mg Element/kg red mud	126.85
Zn	mg Element/kg red mud	66.82

Βιβλιογραφία

I. Ηλεκτρονική

- [1]. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.chemicool.com/>
- [2]. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.youtube.com/watch?v=LA6GEAyQl6E>
- [3]. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.orykta.gr/>
- [4]. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.alhellas.com/>
- [5]. (n.d.). Ανάκτηση από rareelementresources.com/
- [6]. (n.d.). Ανάκτηση από <https://iupac.org/>
- [7]. (n.d.). Ανάκτηση από http://trams.chem.uoa.gr/docs/03_ICPMS.pdf
- [8]. (n.d.). Ανάκτηση από https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/06-SAT_01_ICP_ICPMS.pdf
- [9]. (n.d.). Ανάκτηση από <http://redmud.org/red-mud/characteristics/>

II. Ξενόγλωσση

- Agatzini-Leonardou S., P. O. (2008). Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. *Hazardous Materials* , σσ. 1–3.
- Alekseev Kirill, V. M. (2019). Enviromentally clean construction materials from hazardous bauxite waste red mud and spent foyndry sand. *Construction and Building Materials* , σσ. 1–9.
- Balomenos Efthymios, I. G. (2009). Enexal: Novel technologies for enhanced enerfy and exergy efficiencies in primary aluminium production industry.
- Davris Panagiotis, E. B. (2016). Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy* , σσ. 125–134.
- Dushyantha, N. (2020, Απρίλιος 6). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribytion, genesis, geology, mineralogy and global production. *Geoscience Frontiers* , σσ. 1–12.

- Goronovski A., J. V. (2019). Radiological assessment of the Bayer process. *Minerals Engineering* , σσ. 250–252.
- Hooyar Attar, S. E.–H. (2020). Additive manufacturibg of low–cost porous titanium–based composites for biomedical applicationsQ Advantages, challenges and opinion for future development. *Alloys and Compounds* , σσ. 1–2.
- Khairul, M. (2019). The composition, recycling, and utilisation of Bayer red mud. *Resources, Conservation & Recycling* , σ. 485.
- Kurup Alekh, P. D. (2020). Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review. *Materials Today: Proceedings* , σσ. 1–2.
- Liu Yanju, R. N. (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management* , σσ. 2662–2673.
- Narayanan Remya P., N. K. (2019). Process for Scandium Recovery from Jamaican Residue: A Probabilistic Economic Assessment. *Materials Today: Proceedings* , σ. 3.
- Omodara Linda, S. P.–M. (2019). Recycling and substitution of right rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium and praseodymium from end–of–life applications –A review. *Cleaner Production* , σσ. 1–4.
- Peelman, S. K. (2018). Hydrometallurgical recovery of rare earth elements from mine tailings and WEEE. *Sustainable Metallurgy* , σσ. 367–377.
- Riguta Ganesh Saratale, H. Y. (2020). Hydrometallurgical process for the recovery of yttrium from spent fluorescent lamp: Leaching and crystallization experiments. *Cleaner Production* , σσ. 261–262.
- Rinez Thapa, T. N.–P. (2019). Bisphosphonate modified mesoporous silicon for scandium adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* , σσ. 1–2.
- Rodolfo, R. M. (2018). Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. *Minerals Engineering* , σσ. 82–92.

Tunsu Cristian, Y. M. (2019). Recovery of critical materials from mine tailings: A comparative study of the solvent extraction of rare earths using acidic, solvating and mixed extractant systems. *Cleaner Production* , σσ. 425–437.

Ujaczki Eva, e. a. (2017). Red mud as secondary source for critical raw materials– extraction study. *Chemical Technology and Biotechnology* , σ. 5.

V., B. (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling and environmental impact. *Geoscience Frontiers* , σσ. 1285–1293.

Venkatesh Chava, R. N. (2019). Comparison of mechanical and durability properties of treated and untreated red mud concrete. *Materials Today: Proceedings* , σσ. 284–285.

Wang Yanxiu, T.–a. Z. (2018). Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. *Cleaner Production* , σσ. 456–465.

Yin Ke, G. A.–Y. (2014). EDTA–Enhanced Thermal Washing of Contaminated Dredged Marine Sediments for Heavy Metal Removal. *Water Air Soil Pollut* , σσ. 2–7.

Zhou. (2018). Enhanced selective leaching of scandium from red mud. *Hydrometallurgy* .

Zhou Jie, Q. Y. (2020). Recovery of scandium from white waste acid generated from the titanium sulphate process using solvent extraction with TRPO. *Hydrometallurgy* , σσ. 57–63.

III. Ελληνική

Δάρας, T. (2010). *Πιθανότητες και Στατιστική*. Ζήτη.

Κολοσιώνης, Α. (2020). *Μετατροπή της ενεργού ιλύος σε καθαρό στερεό καύσιμο με χρήση πυρόλυσης και πλύσης*.

Μαυρογιάννη. (2018). *Χαρακτηρισμός και Διαχείριση– Αξιοποίηση Καταλοίπων Βωξίτη Βιομηχανίας Παραγωγής Αλουμινίου*. Πάτρα.

Μωραΐτη, Α. (2011). *Συγκεντρώσεις βαρέων και τοξικών μετάλλων, με έμφαση στον υδράργυρο, σε δείγματα από την περιοχή των Χανίων. Διερεύνηση ανθρωπογενούς προέλευσης.* . ΧΑΝΙΑ.

Τουρναβίτου, Α. (2014). *Η ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα.* ΧΑΝΙΑ.

Τσίντζου, Μ. (2017). *Προσρόφηση σπάνιων γαιών σε ενεργά υλικά.* ΧΑΝΙΑ.