

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



Διπλωματική Εργασία

**Απομάκρυνση σπάνιων γαιών από υδατικά διαλύματα,
με χρήση ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη**

Κατερίνα Δημοπούλου Α.Μ.: 2013020080

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Επιβλέπων καθηγητής

Καθ. Δέσποινα Βάμβουκα

Δρ. Κατερίνα Βαβουράκη

.....

Χανιά, Απρίλιος 2021

Η εργασία με τίτλο «Απομάκρυνση σπανίων γαιών από υδατικά διαλύματα με χρήση ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη» πραγματοποιήθηκε στην Ερευνητική Μονάδα: Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, με Επιβλέποντα τον Καθ. Κ. Κομνίτσα σε συνεργασία με την Δρ. Α.Ι. Βαβουράκη.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	7
Περίληψη	8
Λέξεις κλειδιά: Γεωπολυμερή μετακαολίνη, Σπάνιες γαίες, Κινητική ρόφησης, Ισόθερμοι ισορροπίας	8
Abstract.....	9
Keywords: Inorganic polymers: metakaolin, Rare Earth Elements, kinetics, isotherms.....	9
Αρκτικόλεξο	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	13
2.1 Σπάνιες γαίες	13
2.2 Ανόργανα Πολυμερή.....	16
2.3 Προσρόφηση.....	18
2.3.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης.....	18
Στο Σχήμα 2.3, φαίνεται η γραφική απεικόνιση αυτών των ισόθερμων.	20
2.3.3 Ισορροπία προσρόφησης	20
2.3.2 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	25
3.1 Εισαγωγικές έννοιες FTIR.....	25
3.2 XRD.....	26
3.3 SEM/ EDS.....	27
3.4 Αρχή Λειτουργίας ICP-MS	28
3.5 Μέτρηση pH.....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	30
4.1 Σύνθεση γεωπολυμερών μετακαολίνη MK IPs και MK IPn	30
4.2 Προσδιορισμός μηδενικού φορτίου pH_{PZC}	32
4.3 Διερεύνηση καταβύθισης σκανδίου και νεοδυμίου από υδατικά διαλύματα	32
4.4 Πειράματα απομάκρυνσης Sc και Nd από ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	36
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών καολίνη και μετακαολίνη	36
5.2 Χαρακτηρισμός MK IPs και MK IPn.....	36
5.3 Προσδιορισμός $pHZPC$ του MK IPs	37
5.4 Διερεύνηση καταβύθισης υδροξειδίων σκανδίου και νεοδυμίου σε υδατικά διαλύματα	38
5.5 Απομάκρυνση Sc και Nd	39
5.6 Κινητική μελέτη.....	43
5.7 Μοντέλα ισόθερμων.....	45

5.8 Αποτελέσματα SEM/EDS.....	47
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	50
ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	51
Βιβλιογραφία.....	52
Α. Διεθνής Βιβλιογραφία	52
Β. Ελληνική Βιβλιογραφία	54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.1 Απομάκρυνση Sc από MK IPs, 25° C	40
Πίνακας 5.2 Απομάκρυνση Nd από MK IPs σε 0.1 M NaCl , 25° C.....	40
Πίνακας 5.3: Απομάκρυνση Sc σε MK IPn 0.1 M NaCl, 25°C.....	42
Πίνακας 5.4: Παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών μοντέλων Lagergren για την απομάκρυνση Sc σε MK IPs.	44
Πίνακας 5.5 Παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών.....	44

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Παραγωγή σπάνιων γαιών (REEs) σε παγκόσμιο επίπεδο ανά έτος (για Κίνα, ΗΠΑ, Βιρμανία, Αυστραλία, Μαδαγασκάρη, Ινδία και λοιπές χώρες).	16
Σχήμα 2.2: Προσρόφηση σωματιδίων σε τυπική προσροφητική επιφάνεια (Boor, et al., 1992).	19
Σχήμα 2.3: Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir (Γιδαράκος, et al., 2005).	20
Σχήμα 2.4: Ισόθερμες προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^{\circ}=8 \text{ mg/g}$ και $\alpha 1=0.2 \text{ L/mg}$ (Χρυσικόπουλος, 2013).	21
Σχήμα 2.5: Ισόθερμες προσροφήσεις τύπου Freundlich με: $K_f=1.6 \text{ (L/g)}$ και $m=0.7$ (Χρυσικόπουλος, 2013).	22
 Σχήμα 3.1: Perkin Elmer FTIR- Spectrometer SPECTRUM 1000 στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, Σχολή ΜΗΧΟΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης.	26
Σχήμα 3.2: Αρχή λειτουργίας ICP-MS Πηγή: (https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/06-SAT_01_ICP_ICPMS.pdf).	28
Σχήμα 3.3: Precision pH/ ORP Meter 920.	29
 Σχήμα 4.1: Τα αντιδραστήρια των σπάνιων γαιών: οκταένυδρο θειϊκό νεοδύμιο (αριστερά) και ένυδρο θειϊκό σκάνδιο (δεξιά).	30
Σχήμα 4.2: Συσκευή σύνθεσης (μίξερ) ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.	31
Σχήμα 4.3: Πάστα ανόργανου πολυμερούς μετακαολίνη και οι μήτρες όπου τοποθετείται η πάστα ώστε να παραχθούν δισκία ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.	32
Σχήμα 4.4: Διεξαγωγή πειραμάτων απομάκρυνσης Nd, από υδατικά διαλύματα με εναιώρηση δισκίων ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.	34
Σχήμα 4.5: Διεξαγωγή πειραμάτων απομάκρυνσης, Sc από υδατικά διαλύματα με εναιώρηση δισκίων ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.	35
 Σχήμα 5.1: διαγράμματα XRD για καολίνη και μετακαολίνη που παράγεται από πυρόλυση του καολίνη στους 650° C (K: καολινίτης, (kaolinite) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, I: ιλλίτης (illite), Q: χαλαζίας (quartz) SiO_2).	36

Σχήμα 5.2: Φάσματα FTIR για τα γεωπολυμερή MK IPs και MK IPn.	37
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα μηδενικού φορτίου (pHPZC) για MK IPs.	38
Σχήμα 5.4: Γραφική απεικόνιση τιμών συγκέντρωσης για υδατικά διαλύματα Sc(III) συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl.....	39
Σχήμα 5.5: Γραφική απεικόνιση τιμών συγκέντρωσης για υδατικά διαλύματα Nd(III) συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl.....	39
Σχήμα 5.6: Γραφική απεικόνιση του βαθμού ρόφησης (adsorption degree %RD) για υδατικά διαλύματα, Sc(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (C _{initial}) σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και pH 3-4.5.	41
Σχήμα 5.7: Γραφική απεικόνιση του βαθμού ρόφησης (adsorption degree %RD) για υδατικά διαλύματα Nd(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (C _{initial}) σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και pH 3-4.5.	42
Σχήμα 5.8: Γραφική απεικόνιση του βαθμού απομάκρυνσης (%RD) για υδατικά διαλύματα Sc(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (C _{initial}) με σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και MK IPn.	43
Σχήμα 5.9: Ισόθερμες καμπύλες κατά α) Langmuir και β) κατά Freundlich για την απομάκρυνση Sc σε MK IPs.....	45
Σχήμα 5.10: Ισόθερμες καμπύλες κατά α) Langmuir και β) κατά Freundlich για την απομάκρυνση Nd σε MK IPs.	46
Σχήμα 5.11: Ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες για τα δείγματα ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη μετά από την απομάκρυνση σκανδίου από τα υδατικά διαλύματα (αρχικής συγκέντρωσης 73 mg.L ⁻¹).	48
Σχήμα 5.12: Ενδεικτική μικροανάλυση για επιλεγμένο δείγμα ανόργανου πολυμερές μετακαολίνη μετά από απομάκρυνση Sc από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 73 mg.L ⁻¹ , σε pH 3.	49

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κωνσταντίνο Κομνίτσα, επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και σύγχρονο θέμα. Ακόμη, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την συμπαράσταση και την αμέριστη υπομονή παρά τις δυσκολίες της σημερινής εποχής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την Δρ. Κα. Βαβουράκη Κατερίνα για τον χρόνο και την βοήθεια που διέθεσε για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Βάμβουκα Δέσποινα και την Δρ. Κα. Βαβουράκη Κατερίνα για το χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση και αξιολόγηση της εργασίας, καθώς και για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδιάς την οικογένειά μου και τους φίλους μου, Πέτρο Μυριδάκη, Μαρίνα-Ευαγγελία Σπυροπούλου και Σοφία Αχίνα για την υποστήριξη και βοήθεια που παρείχαν σε κάθε βήμα της διπλωματικής εργασίας και όλους τους φίλους που ήταν δίπλα μου όλα τα χρόνια φοίτησης και μου παρείχαν συνεχή στήριξη.

Περίληψη

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η αξιολόγηση της ικανότητας γεωπολυμερών μετακαολίνη για την απομάκρυνση σπάνιων γαιών (REEs) από υδατικά διαλύματα και πιο συγκεκριμένα σκανδίου (Sc) και νεοδυμίου (Nd). Οι συγκεντρώσεις των σπανίων γαιών στα διαλύματα μετρήθηκαν με συσκευή ICP-MS. Τα γεωπολυμερή μετακαολίνη χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών όπως η τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD), η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου (FTIR), και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX). Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας και τα αποτελέσματα σχολιάστηκαν και αξιολογήθηκαν. Για τα κινητικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης Lagergren και στην ισορροπία, μελετήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich. Σε κάθε περίπτωση αξιολογήθηκε ο τύπος του μοντέλου που ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα.

Λέξεις κλειδιά: Γεωπολυμερή μετακαολίνη, Σπάνιες γαίες, Κινητική ρόφησης, Ισόθερμοι ισορροπίας

Abstract

The aim of this study was to evaluate the removal capacity of metakaolin based inorganic polymers (IPs) for the removal of Rare Earth Elements (REEs) from aqueous solutions, namely scandium (Sc) and neodymium (Nd). Analytical techniques involving XRD, FTIR and SEM/EDS were used for the characterization and morphology analysis of the produced metakaolin IPs. Kinetic and equilibrium experiments were performed and the results were evaluated. Kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order Lagergren were applied, while at equilibrium the isotherm models of Langmuir and Freundlich were studied.

Keywords: Inorganic polymers: metakaolin, Rare Earth Elements, kinetics, **isotherms**

Αρκτικόλεξο

REEs: Σπάνιες Γαίες (Rare Earth Elements)

Nd: Νεοδύμιο

Sc: Σκάνδιο

MK IP: Ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας δημιούργησε μεγάλες απαιτήσεις και ανάγκες για την προστασία του περιβάλλοντος έχοντας ως αποτέλεσμα την χρήση όλο και περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα για την κατασκευή και αναβάθμιση διαφόρων τεχνολογικών συστημάτων. Οι σπάνιες γαίες (Rare Earth Elements, REEs) είναι στοιχεία τα οποία χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην τεχνολογία και σε πολλές οικιακές εφαρμογές, όπως καταλύτες, υαλουργία, φωτισμός και μεταλλουργία, μπαταρίες, κεραμικά και μόνιμους μαγνήτες. Οι REEs χρησιμοποιούνται επίσης, σε μικρές ποσότητες για την παραγωγή πολλών εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται σε συσκευές, όπως κινητά τηλέφωνα, σκληροί δίσκοι υπολογιστών, λαμπτήρες φθορισμού, καταλύτες, μαγνήτες, ψυγεία, αεροπλάνα, υβριδικά αυτοκίνητα, ηλεκτρικά οχήματα και ανεμογεννήτριες (**Element Database, 2015**). Η ανάγκη για την παραγωγή πιο εξελιγμένων συσκευών σε τομείς υψηλής τεχνολογίας είναι πιθανόν στο μέλλον να αυξήσει τη ζήτηση για αυτά τα στοιχεία.

Οι σπάνιες γαίες είναι μία ομάδα 17 στοιχείων που αν και σε μικρές συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε αφθονία στο φλοιό της γης σε σύγκριση με το χρυσό, τον άργυρο και την πλατίνα. Επειδή δεν υπάρχουν σε μορφή κοιτασμάτων η εξόρυξη τους είναι δύσκολη και η οικονομική τους αξία υψηλή. Συνήθως εμφανίζονται σε μικρές περιεκτικότητες σε διάφορα ορυκτά ανά τον κόσμο. Τα περισσότερα αποθέματά τους βρίσκονται σε χώρες όπως Κίνα, Αυστραλία, Ινδία, Βραζιλία, Σρι Λάνκα, Ηνωμένες Πολιτείες, και οι Σκανδιναβικές. Η συχνή χρήση τους τόσο στην τεχνολογία όσο και στην καθημερινότητά μας έχει ως αντίκτυπο την δημιουργία κοινωνικοπολιτικών συμφερόντων, με αποτέλεσμα την αυξημένη ζήτηση από χώρες που έχουν έλλειψη και την περιορισμένη προσφορά από χώρες που τις κατέχουν.

Μέθοδοι για την ανάκτηση των REEs από διαλύματα, είναι η καταβύθιση, η διήθηση, η εκχύλιση με διαλύτες, που δεν είναι ελκυστικές από οικονομική άποψη. Μεταξύ των διαθέσιμων μεθόδων η προσρόφηση έχει κερδίσει την προσοχή λόγω απλότητας, υψηλής απόδοσης και χαμηλού κόστους. Η εφαρμογή όμως αυτής της μεθόδου περιορίζεται συχνά λόγω του υψηλού κόστους των εμπορικών προσροφητών, με συνέπεια την συνεχή αναζήτηση πιο οικονομικών και αποδοτικών προσροφητικών υλικών. Για τους παραπάνω λόγους στην εργασία μελετήθηκε η σύνθεση ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη λόγω των χαρακτηριστικών τους ιδιοτήτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Ερευνητική μονάδα «Τεχνολογίες Διαχείρισης Μεταλλευτικών & Μεταλλουργικών Αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Σκοπός της εργασίας

αυτής ήταν η αξιολόγηση της ικανότητας ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη για την απομάκρυνση σπάνιων γαιών (REEs) και πιο συγκεκριμένα σκανδίου (Sc) και νεοδυμίου (Nd) από υδατικά διαλύματα. Τα ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη χαρακτηρίστηκαν με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών όπως XRD, FTIR και SEM/EDS. Πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας. Με βάση τα κινητικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren και στην ισορροπία, μελετήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Langmuir και Freundlich.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Σπάνιες γαίες

Οι σπάνιες γαίες αποτελούν την έβδομη σειρά του περιοδικού πίνακα με ατομικούς αριθμούς από 57-70. Αποτελούνται από τα ακόλουθα στοιχεία: Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασινοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθιο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu), Γαδολίνιο (Gd), Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υτέρβιο (Yb), Λουτέτσιο (Lu) που συχνά αναφέρονται και ως λανθανίδες. Στην ομάδα αυτή συνήθως εντάσσεται και το Ύτριο το οποίο αν και παρουσιάζει διαφορετικό ατομικό βάρος έχει παρεμφερή χημική συμπεριφορά με τις λανθανίδες. Το κύριο χημικό χαρακτηριστικό των λανθανίδων είναι ότι κάτω από κανονικές συνθήκες παρουσιάζονται ως τρισθενείς, εκτός του Ce, που σε οξειδωτικό περιβάλλον παρουσιάζεται ως τετρασθενές και του Eu, που σε αναγωγικές συνθήκες ανάγεται σε δισθενές.

Ακόμη, στην ομάδα αυτή, των σπανίων γαιών ανήκει επίσης και το στοιχείο σκάνδιο (Sc), αποτελούν μία σημαντική ομάδα μετάλλων παρουσιάζοντας μία μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών χρήσεων. Κατά κύριο λόγο παρουσιάζουν ξεχωριστές και αξιοσημείωτες φυσικές και χημικές ιδιότητες, χρησιμοποιούνται είτε ως μεμονωμένα μέταλλα υψηλής καθαρότητας είτε ως κράματα στην μεταλλουργία. Το κόστος των μεμονωμένων σπανίων γαιών είναι αρκετά υψηλό λόγω της δυσκολίας ανάκτησής τους σε καθαρή μορφή (Λυμπεροπούλου, 1996). Αποκαλούνται σπάνιες, όχι επειδή υπάρχουν σε λίγα μέρη στον κόσμο, αλλά λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους μέσα σε άλλα ορυκτά, καθώς και από τον τρόπο εξόρυξής τους ο οποίος είναι πολύ δύσκολος και δαπανηρός για την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας των ανθρώπων.

Οι σπάνιες γαίες εντοπίζονται μέσα σε άλλα ορυκτά σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλές ώστε να δικαιολογείται η εξόρυξή τους. Για παράδειγμα η ερυθρά ιλύς είναι πλούσια σε σπάνιες γαίες (Sc, Y, λανθανίδες) και έχει χαρακτηριστεί ως κρίσιμη πρώτη ύλη από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Στην Ελλάδα η βιομηχανία 'ΜΥΤΙΛΗΝΑΙΟΣ Α.Ε' παράγει ετησίως 750.000 τόνους ερυθράς ιλύος η οποία χαρακτηρίζεται με υψηλή περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες και πιο συγκεκριμένα σε Sc (Παναγιωτάτος, 2020). Ακόμη, χρήσιμες συγκεντρώσεις ορυκτών που φέρουν σπάνιες γαίες εντοπίζονται ύστερα από τη χημική αποσάθρωση των πυριγενών πετρωμάτων, των εναποθέσεων χαλκού-χρυσού-οξειδίου σιδήρου, των πηγματιτών, και των θαλάσσιων φωσφορικών αλάτων.

Το Sc βρίσκεται σε περιορισμένη διαθεσιμότητα στη φύση και εντοπίζεται σε διάφορα ορυκτά, όπως γαδολινίτης, ευσενίτης, θορτβεϊτίτης και άλλα. Η κύρια πηγή του

είναι ο θορτβεϊτίτης που βρίσκεται στους γρανιτικούς πηγματίτες ενώ μοναζίτης (Monazite) είναι ένας τύπος φωσφορικού ορυκτού.

Σε οικιακό εξοπλισμό, το Sc συναντάται σε λαμπτήρες φθορισμού, σε έγχρωμες τηλεοράσεις, σε γυαλιά και σε λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας. Παρ' όλα αυτά, εξακολουθεί να αυξάνεται με μεγάλους ρυθμούς η χρήση του Sc εξαιτίας της καταλληλότητάς του για την παραγωγή καταλυτών, καθώς και σε κράματα αλουμινίου-σκανδίου. Ο συγκεκριμένος τύπος κράματος εμφανίζει κύρια εφαρμογή στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία καθώς και τον αθλητικό εξοπλισμό (**Τσίντζου, 2017**).

Ακόμη, στο περιβάλλον απελευθερώνεται σε διάφορες περιοχές και συσσωρεύεται, συμβάλλοντας στην περιβαλλοντική ρύπανση. Ορισμένες ενώσεις μπορεί να έχουν καρκινογόνες ιδιότητες, αλλά το ίδιο το στοιχείο δεν είναι τοξικό. Η μακροχρόνια έκθεση σε χώρους εργασίας μπορεί να είναι επιβλαβής και μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο ήπαρ και αναπνευστικές παθήσεις. Έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το μέταλλο βλάπτει τις κυτταρικές μεμβράνες των υδρόβιων ειδών που οδηγούν σε αναπαραγωγική αποτυχία, αναπτύσσοντας ταυτόχρονα και άλλα προβλήματα (**Elements Data Base, 2015**).

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει αυξημένη ζήτηση των συγκεκριμένων μετάλλων λόγω των τεχνολογικών και ερευνητικών δραστηριοτήτων (**Σταθογιάννη, 2010**).

Οι βιομηχανικές ανάγκες για σπάνιες γαίες αυξάνονται συνεχώς. Αυτό οφείλεται στην καταλληλότητα χρήσης και εφαρμογής τους στα τηλέφωνα και τηλεοράσεις, και στιλβωτικά, για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, στους τομείς αιολικής και ηλιακής ενέργειας, σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα (**Κατσιώτη, 2015**). Τα στοιχεία σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται επίσης σε συνθετικούς πολύτιμους λίθους, κρύσταλλα για λείζερ, εξοπλισμό μικροκυμάτων, υπεραγωγούς, αισθητήρες, ράβδους πυρηνικού ελέγχου και κρυοψύκτες (**Bradley et al., 2017**). Η ζήτηση των σπάνιων γαιών αυξάνεται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο με ρυθμό 3,7-8,6% (**Tan et al., 2015**).

Οι REEs παίζουν σημαντικό ρόλο στις αναδυόμενες καθαρές τεχνολογίες, όπως οι ανεμογεννήτριες, οι ηλεκτρικές συσκευές, τα αυτοκίνητα, σε ενεργειακά αποδοτικό φωτισμό και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Με τις αυξανόμενες ανάγκες των κρατών σε βιώσιμα και ανανεώσιμα ενεργειακά συστήματα, αυτές οι καθαρές τεχνολογίες προβλέπεται να αναπτυχθούν σημαντικά τις επόμενες δεκαετίες (**Zhou et al, 2017**).

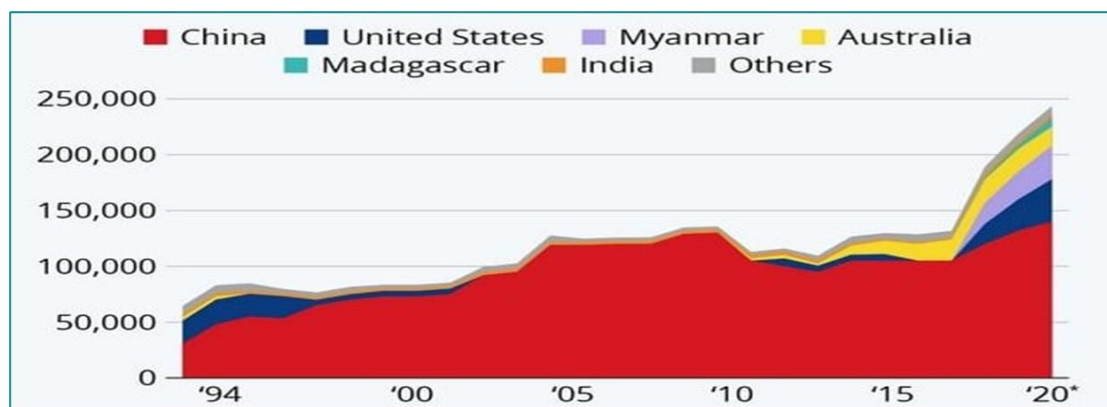
Οι τρεις περιοχές εξόρυξης σκανδίου είναι στη Ρωσία, την Κίνα και την Ουκρανία, όπου το μέταλλο είναι υποπροϊόν της εξόρυξης σιδήρου και ουρανίου, ενώ αποθέματα βρίσκονται σε χώρες όπως η Νότια Αφρική, η Μαδαγασκάρη και η Ινδία. Η Κίνα ηγήθηκε της παγκόσμιας παραγωγής REEs για δεκαετίες με μέσο όρο 40% ετησίως για την περίοδο

1978 έως το 1989 αλλά και μετέπειτα έως και το 2010 με αποτέλεσμα να γίνει ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς στο κόσμο (Yang X Jin et al, 2013). Η Κίνα αντιπροσώπευε περισσότερο από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής και προσφοράς, κατά μέσο όρο, κατά την τελευταία δεκαετία ενώ κατέχει τον γεωπολιτικό έλεγχο των σπάνιων γαιών στην παραγωγική τους αλυσίδα αφού αποτελούν αντικείμενο κοιτασματολογικής έρευνας και οικονομικού ενδιαφέροντος (Κατσιώτη, 2015). Με το πέρασμα των χρόνων όμως, και συγκεκριμένα από το 2010 έως και το 2020 και οι υπόλοιπες χώρες παρουσιάζουν αύξηση των αποθεμάτων REEs (Σχήμα 2.1). Όσο αφορά, το Nd αποτελεί συστατικό του μπαστναϊσίτη (Bastnäsite) και του μοναζίτη (Monazite). Το Nd αποτελεί βασικό συστατικό των μαγνητών και δεν εντοπίζεται αναμειγμένο με άλλες λανθανίδες ή σε μεταλλική μορφή, εξορύσσεται κυρίως στην Κίνα, ενώ άλλες περιοχές εξόρυξης εντοπίζονται στη Σρι Λάνκα, τη Βραζιλία την Ινδία, την Αυστραλία και τις Ηνωμένες Πολιτείες. Τα συνολικά αποθέματα Nd ανέρχονται περίπου σε 8.000.000 τόνους και είναι από τις πιο σπάνιες γαίες μετά το δημήτριο.

Το Nd χρησιμοποιείται σε μεγάφωνα και μικρόφωνα για τα οποία απαιτείται ισχυρό μαγνητικό πεδίο, σε λέιζερ εκπομπής υπέρυθρου φωτός, σε ακουστικά, σε ανεμογεννήτριες και σε μαγνήτες νεοδυμίου για σκληρούς δίσκους υπολογιστών. Η χρήση των REE σε μαγνήτες είναι μια ταχέως αυξανόμενη εφαρμογή. Οι μαγνήτες νεοδυμίου-σιδήρου-βορίου, είναι ο ισχυρότερος τύπος μαγνητών, όμως έχουν την τάση να οξειδώνονται και να χάνουν την μαγνήτισή τους. Οι χρήσεις του νεοδυμίου ποικίλουν και στον οικιακό εξοπλισμό όπως οι λαμπτήρες εξοικονόμησης ενέργειας και φθορισμού (Elements Data Base, 2015).

Δεδομένης της παρόμοιας χημικής τους φύσης, πολλές διαφορετικές REEs έχουν σχετικές ή συμπληρωματικές χρήσεις. Είναι σημαντικά συστατικά πολλών αναπτυγμένων τεχνολογικών εφαρμογών και χρησιμοποιούνται ευρέως στον βιομηχανικό τομέα, την ιατρική και τη γεωργία. Για την απομάκρυνση των σπάνιων γαιών από τα λύματα χρησιμοποιούνται διάφορες διαδικασίες όπως ανταλλαγή ιόντων, εκχύλιση και προσρόφηση. Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται για την απλότητα της διαδικασίας, καθώς και την υψηλή απόδοση και το χαμηλό κόστος για αυτό το λόγο έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές προσρόφησης, ενώ οι ζεόλιθοι και τα γεωπολυμερή μελετώνται εκτενώς ως τα πιο κοινά προσροφητικά (Fiket et al., 2018; Pareo, 2018).

Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η παραγωγή σπάνιων γαιών σε παγκόσμιο επίπεδο, ανά χώρα και έτος, από το 1994 έως το 2020. Τα δεδομένα προέρχονται από το Statistics Department 14 Φεβ 2021 .



Σχήμα 2.1: Παραγωγή σπάνιων γαιών (REEs) σε παγκόσμιο επίπεδο ανά έτος (για Κίνα, ΗΠΑ, Βιρμανία, Αυστραλία, Μαδαγασκάρη, Ινδία και λοιπές χώρες).

Η ανάκτηση των REEs είναι χρήσιμη και αναγκαία για τους λόγους που προαναφέρθηκαν. Η απομάκρυνση των REEs με ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη είναι μια οικονομικά αποδοτική μέθοδος.

2.2 Ανόργανα Πολυμερή

Τα ανόργανα πολυμερή ή γεωπολυμερή μοιάζουν με ζεόλιθους ως προς τη χημική τους σύσταση. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ραγδαία αύξηση στην έρευνα των γεωπολυμερών ως προσροφητικά (**Davidovits, 1982**). Τα γεωπολυμερή αποτελούνται από ένα άμορφο, τρισδιάστατο δίκτυο που προκύπτει από τον πολυμερισμό των αργιλοπυριτικών μονομερών σε ένα αλκαλικό διάλυμα (**Bakharev, 2005; Komnitsas et al., 2007**). Τα τελευταία είκοσι χρόνια, έχει διερευνηθεί η δυνατότητα διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων όπως η ιπτάμενη τέφρα και η σκωρία για την παραγωγή γεωπολυμερών (**Komnitsas et al., 2007**).

Τα γεωπολυμερή μπορούν να συντεθούν από υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο και αργίλιο, ανεξάρτητα από την προέλευσή του, π.χ. φυσικές πρώτες ύλες όπως πηλός ή υποπροϊόντα διαφόρων βιομηχανικών αποβλήτων όπως ο καολίνης, η ιπτάμενη τέφρα, η σκωρία υψικαμίνων, οι άστριοι και τα απόβλητα ορυχείων έχει αποδειχθεί πως μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Η ενεργοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με αλκαλικό διάλυμα παράγει γεωπολυμερή, που χαρακτηρίζονται από αυξημένη ειδική επιφάνεια, υψηλό όγκο πόρων, και τη δυνατότητα προσρόφησης χημικών ειδών που ακόμη και οι ζεόλιθοι δεν μπορούν να απομακρύνουν (**Fiket et al., 2018**). Η κατανόηση της διαδικασίας του γεωπολυμερισμού είναι σημαντική για τον έλεγχο διαφόρων παραγόντων όπως ο βαθμός πολυμερισμού, το πορώδες, οι μηχανικές ιδιότητες έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές (**Muñiz-Villarreal et al., 2011**). Ο προτεινόμενος μηχανισμός περιλαμβάνει τέσσερα παράλληλα στάδια: (α) διάλυση στερεών

αργιλοπυριτικών υλικών σε αλκαλικό διάλυμα πυριτικού νατρίου, (β) ολιγομερισμός Si και / ή Si-Al σε υδατική φάση, (c) πολυμερισμός των ολιγομερών ειδών και (δ) σύνδεση μη διαλυμένων στερεών σωματιδίων στο πολυμερές. Είναι προφανές ότι ο πολυμερισμός σε διαλύματα πυριτικού νατρίου είναι μια θεμελιώδης διαδικασία στην τεχνολογία γεωπολυμερισμού. Εκ των υδατοδιαλυτών πυριτικών αλκαλίων που χρησιμοποιούνται στον γεωπολυμερισμό συχνά επιλέγεται το πυριτικό νάτριο επειδή είναι φθηνότερο και παράγεται σε μεγαλύτερες ποσότητες από το πυριτικό κάλιο (**Dimas et al, 2009**).

Επιπλέον, μπορούν να παρουσιάζουν πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή σε θλίψη, χαμηλή συρρίκνωση, χαμηλή διαπερατότητα (10^{-9} cm / s), αντοχή σε οξέα και θερμική σταθερότητα έως 1000 °C (**Bakharev et al., 2003; Kamseu et al., 2012; Vavouraki, 2020**). Τα πιθανά προϊόντα και οι εφαρμογές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, σκυρόδεμα, δομικά στοιχεία και ρητίνες, σταθεροποίηση τοξικών αποβλήτων, κάλυψη επιφανειών και σταθεροποίηση φραγμάτων (**Habert et al., 2011**).

Η σύνθεση των γεωπολυμερών χαρακτηρίζεται ως χαμηλού κόστους τεχνολογία ενώ ο εξοπλισμός που απαιτείται είναι εξαιρετικά απλός. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων εξαρτώνται από τον τύπο των πρώτων υλών, τις συνθήκες σύνθεσης και την παρουσία βαρέων μετάλλων που έχουν σταθεροποιηθεί στην τελική δομή (**Τεκίδης, 2011**).

Με την πύρωση του καολίνης σε θερμοκρασίες από 400°-950° C προκύπτει ο μετακαολίνης. Κατά τη θερμική διάσπαση του καολινίτη (βασικό συστατικό του καολίνης), η οποία συμβαίνει μεταξύ των 500°-950° C, καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή του καολινίτη και απομακρύνονται τα υδροξύλια, σχηματίζοντας τον μετακαολίνη.

Ο καολινίτης χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή κεραμικών και πορσελάνης, χαρακτηρίζεται ως σχετικά ανθεκτικός και αδρανής και αποτελεί συστατικό στην βιομηχανία χρωμάτων, πλαστικών και ελαστικών. Σε αντίθεση , ο μετακαολίνης χρησιμοποιείται κυρίως για μπετό χαμηλού βάρους και υψηλών αποδόσεων και τεχνικών, προϊόντα από σίδηρο-τσιμέντο και τσιμέντο ινών. Ο καολίνης και ο μετακαολίνης ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές αργιλοπυριτικών οξειδίων για τη σύνθεση γεωπολυμερών. Γεωπολυμερή παρασκευάζονται με μετακαολίνη επειδή έχουν ικανοποιητική ανθεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (**Τσιτούρας, 2013**).

Η ενεργοποίηση του μετακαολίνης με αλκαλικό διάλυμα παράγει γεωπολυμερή ή ανόργανα πολυμερή, που χαρακτηρίζονται από αυξημένη ειδική επιφάνεια, υψηλό πορώδες, καθώς και δυνατότητα απομάκρυνσης μεταλλικών ιόντων από διαλύματα (**Siyal et al.,**

2018). Οι προηγούμενες μελέτες σχετικά με την απομάκρυνση μετάλλων από διαλύματα χρησιμοποιώντας ανόργανα πολυμερή προσανατολίζονταν κυρίως σε βαρέα μέταλλα (όπως Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) (**Rasaki et al., 2019; Tan et al., 2020**), ενώ οι μελέτες απομάκρυνσης REEs είναι περιορισμένες (**Fiket et al., 2018**). Η τεχνολογία του γεωπολυμερισμού έχει σημαντικές εφαρμογές τόσο στην επεξεργασία των αποβλήτων όσο και στον τομέα των υλικών. Λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων τους, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και να βρουν εφαρμογές στο βιομηχανικό τομέα χρησιμοποιούνται ως οικοδομικά υλικά υψηλής αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, ανθεκτικά στη διάβρωση σε όξινα περιβάλλοντα, ως πλάκες επίστρωσης. Ακόμη παρουσιάζουν οικονομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς όπως η βιομηχανία πλαστικών, τα χυτήρια και τα δομικά έργα (**Μαχαιράς, 2014**).

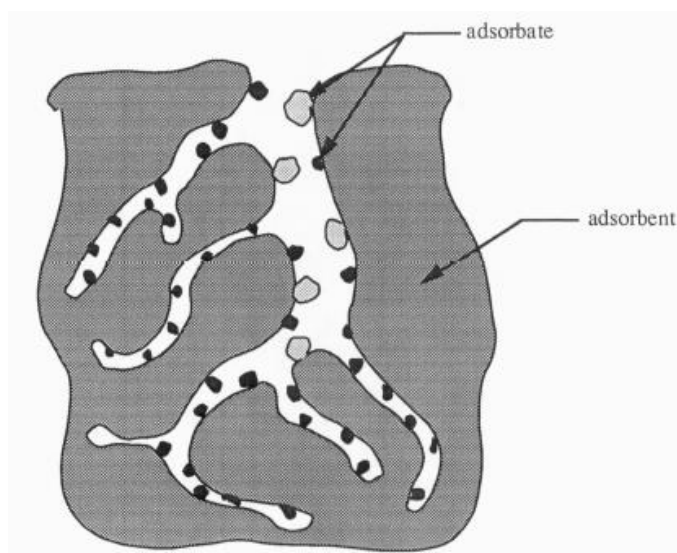
2.3 Προσρόφηση

2.3.1 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών (REEs), δηλαδή, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες, είναι σημαντικά συστατικά σε πολλές ανεπτυγμένες τεχνολογικές εφαρμογές. Ωστόσο, η αυξανόμενη χρήση τους στον βιομηχανικό τομέα, ιατρική και γεωργία τις τελευταίες δεκαετίες δημιουργεί υγρά απόβλητα τα οποία μπορεί να περιέχουν σπάνιες γαίες και άλλα μέταλλα με κίνδυνο ρύπανσης εδαφών και νερών. Σήμερα εφαρμόζονται διαφορετικές μέθοδοι για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από τα απόβλητα, ενώ δίνεται έμφαση στην απομάκρυνση αυτών μέσω προσρόφησης λόγω της απλότητας, της υψηλής απόδοσης, και του χαμηλού κόστους της.

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία ρόφησης η οποία χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικά διαλύματα. Η μετακίνηση ενός ιόντος (ή μορίου) από ένα διάλυμα και η προσκόλλησή του στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου ονομάζεται ρόφηση. Η δημιουργία δεσμών μεταξύ μιας ουσίας και των διαθέσιμων θέσεων ρόφησης στην επιφάνεια του στερεού, αποτελούν την βασική αρχή λειτουργίας αυτής της διεργασίας. Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης είναι: η επίδραση του pH του διαλύματος, ο χρόνος επαφής, η θερμοκρασία και η δόση του προσροφητή.

Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου συμπτυκνώνεται το προσροφούμενο υλικό ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent), (**Boor, et al., 1992**). Στο **σχήμα 2.2** παρουσιάζεται η προσρόφηση σωματιδίων σε μία τυπική προσροφητική επιφάνεια.



Σχήμα 2.2: Προσρόφηση σωματιδίων σε τυπική προσροφητική επιφάνεια (Boor, et al., 1992).

Επιπλέον, η ρόφηση εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος, την υπό απομάκρυνση ουσία και το στερεού και περιγράφεται από τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich με βάση τα εκάστοτε πειραματικά κινητικά δεδομένα. Οι ισόθερμες καμπύλες αφορούν την κατάσταση ισορροπίας. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν τη ρόφηση είναι τα χαρακτηριστικά του ανόργανου πολυμερούς μετακαολίνη και το pH του διαλύματος.

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν τη ρόφηση είναι:

- η διαλυτότητα,
- η πολυπλοκότητα του εκάστοτε ρύπου
- τα χαρακτηριστικά του ενεργού υλικού και
- το pH του διαλύματος.

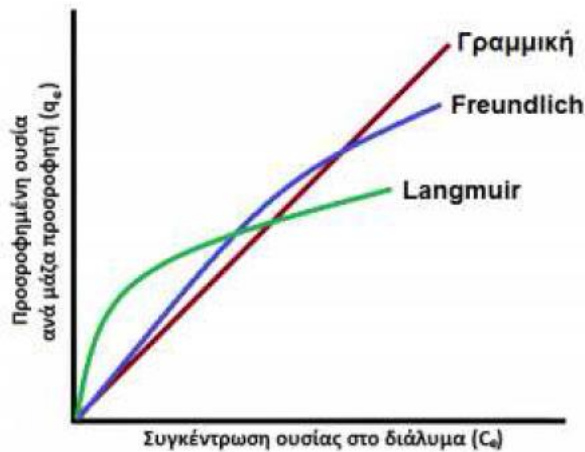
2.3.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος

(Διαμαντόπουλος, 2004). Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης, πιο σημαντικές από τις οποίες είναι:

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Freundlich
- Η ισόθερμη Langmuir

Στο **Σχήμα 2.3**, φαίνεται η γραφική απεικόνιση αυτών των ισόθερμων.



Σχήμα 2.3: Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir (Γιδαράκος, et al., 2005).

2.3.3 Ισορροπία προσρόφησης

Η ικανότητα προσρόφησης ενός συστατικού μίγματος από κατάλληλο υλικό εξαρτάται από τη συγκέντρωση της προσροφούμενης συνιστώσας C στη ρευστή φάση (αέρια ή υγρή), τη συγκέντρωση αυτής στη στερεή φάση και τη θερμοκρασία του συστήματος (Στέγγου, 2015).

Ισόθερμη Langmuir.

Η θεωρητική ισόθερμη Langmuir (Langmuir, 1918) περιγράφει την ρόφηση σε μοναδιαία στιβάδα ομοιογενούς επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου (ενεργού υλικού) χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

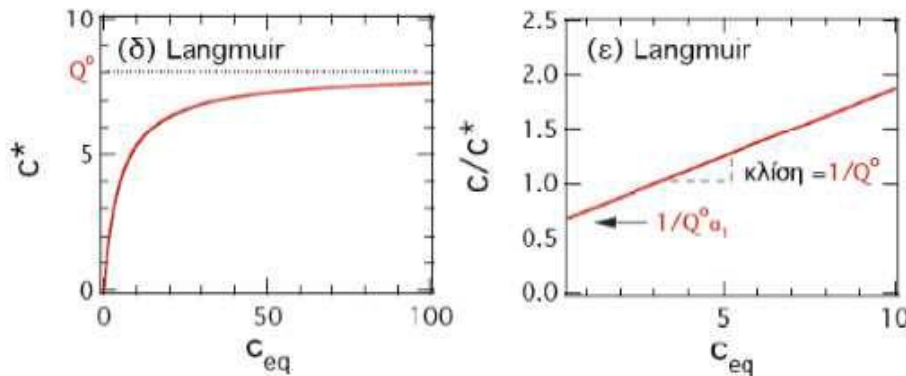
Η ισόθερμη Langmuir μπορεί να περιγραφεί από την **Εξ. 1**:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1)$$

Όπου q_e : η προσροφημένη ποσότητα του υλικού ανά μονάδα βάρους ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας και σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (mg g^{-1}), C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg L^{-1}), q_{max} : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού υλικού ή αλλιώς η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα

μίας ουσίας (mg g^{-1}), b : σταθερά Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ενός προσροφητή (L mg^{-1}).

Κατά συνέπεια οι μονάδες του παράγοντα $\frac{C_e}{q_e}$ είναι g L^{-1} . Από το διάγραμμα $\frac{C_e}{q_e}$ ως προς C_e προσδιορίζονται και οι τιμές b και q_{\max} από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα y και την κλίση της. Στο **σχήμα 2.4** απεικονίζονται οι ισόθερμες προσροφήσεις τύπου Langmuir.



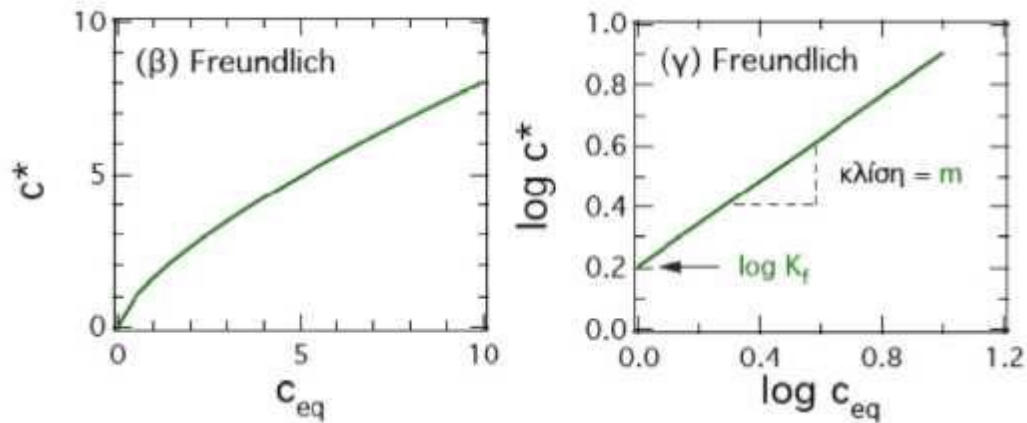
Σχήμα 2.4: Ισόθερμες προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^0=8 \text{ mg/g}$ και $\alpha_1=0.2 \text{ L/mg}$ (Χρυσικόπουλος, 2013).

Ισόθερμη Freundlich. Η ισόθερμη Freundlich εξετάζει την ρόφηση ενός ιόντος και τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή των θέσεων ρόφησης. Ωστόσο υψίστης σημασίας είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφηθέντων ιόντων, σε συνάρτηση με την συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα.

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Freundlich έχει την ακόλουθη μορφή (Εξ. 2):

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

όπου q_e : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg g^{-1}), C_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (mg L^{-1}), k_f : συντελεστής ικανότητας ρόφησης του ενεργού υλικού (προσροφητική ικανότητα) (L g^{-1}), $\frac{1}{n}$: η αδιάστατη παράμετρος της έντασης της ρόφησης που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του ενεργού υλικού. Στο **σχήμα 2.5** απεικονίζονται ισόθερμες προσρόφησης τύπου Freundlich.



Σχήμα 2.5: Ισόθερμες προσροφήσεις τύπου Freundlich με: $K_f=1.6$ (L/g) και $m=0.7$ (Χρυσικόπουλος, 2013).

Ισόθερμη Redlich-Peterson

Μία άλλη εμπειρική ισόθερμη είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Redlich- Peterson, οι οποίοι πρότειναν μια ισόθερμη προσρόφησης τριών παραμέτρων το 1959. Η εξίσωση τροποποιεί τις ανακρίβειες των δύο εξισώσεων προσρόφησης Langmuir και Freundlich σε ορισμένα συστήματα προσρόφησης (Wu et al., 2010) και περιγράφεται από την γραμμική Εξ. 3::

$$q = \frac{A C_e}{1 + B C_e^g} \quad (3)$$

Όπου:

Q η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προς την ποσότητα του προσροφητικού υλικού (mg/g ή mol/g)

C_e η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφούμενου συστατικού (mg/L ή mol/L)

A η σταθερά ισόθερμης Redlich-Peterson (L/mmol)

B η σταθερά ισόθερμης Redlich-Peterson (L/mmol $^{1-1/A}$)

g είναι δείκτης που παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και για $g=1$, τότε η παραπάνω σχέση ανάγεται στην εξίσωση Langmuir.

Ισόθερμη Langmuir-Freundlich

Οι εξισώσεις ισοθερμικής ανάλυσης όπως οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μοντελοποίηση δεδομένων προσρόφησης. Όμως, αυτές οι ισόθερμες είναι κυρίως χρήσιμες για την προσομοίωση δεδομένων που συλλέγονται με σταθερή τιμή pH και δεν μπορούν εύκολα να προσαρμοστούν ώστε να προσομοιάζουν τα αποτελέσματα προσρόφησης που εξαρτώνται από το pH. Έτσι προτείνεται ένα νέο μοντέλο

ισόθερμης, το οποίο αναγνωρίζεται ως ισόθερμη Langmuir-Freundlich, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσομοίωση της προσρόφησης που εξαρτάται από το pH και περιγράφεται με την παρακάτω εξίσωση (4) (Jeppu, et al., 2012).:

$$Q_e = \frac{Q_{max}(K_{LF}C_e)^b}{1 + (K_{LF}C_e)^b} \quad (4)$$

Όπου:

Q_e η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας προς την ποσότητα του προσροφητικού μέσου (γνωστή ως επιφανειακή συγκέντρωση mg/L ή mol/L).

Q_{max} η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου ως προς το προσροφούμενο συστατικό, δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, η οποία απαιτείται για τη μονομοριακή επικάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας (mg/g ή mol/g).

C_e η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας (mg/L ή mol/L).

K_{LF} η σταθερά Langmuir-Freundlich (L/mmol)^{1/b}

b η σταθερά ετερογένειας Langmuir-Freundlich (αδιάστατο μέγεθος)

2.3.2 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης

Για την εξέταση του ρυθμού προσρόφησης χρησιμοποιούνται κινητικά μοντέλα, όπως είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren. Το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης του Lagergren περιγράφεται από την γραμμική Εξ. 5:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \quad (5)$$

Όπου q_t και q_e (mg g⁻¹): είναι η πρόσληψη ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού στην χρονική στιγμή t και k_1 (h⁻¹): είναι ο σταθερός ρυθμός για το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης.

Το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren περιγράφεται από την γραμμική Εξ. 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

όπου q_t και q_e (mg g⁻¹): είναι η πρόσληψη μετάλλου ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού στη χρονική στιγμή t και k_2 (h⁻¹): είναι ο σταθερός ρυθμός για το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης. Μέσω της γραμμικής εξίσωσης ($\log q_e - \log q_t$) έναντι t υπολογίζονται οι τιμές k_1 και q_e για το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης, ενώ μέσω

της γραφικής παράστασης του $\frac{t}{q_t}$ έναντι t υπολογίζονται οι τιμές k_2 και q_e για το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (**Komnitsas et al., 2017**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 Εισαγωγικές έννοιες FTIR

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου FTIR στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων. Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου FTIR χρησιμοποιούν τον μετασχηματισμό Fourier για την δημιουργία φάσματος. Η υπέρυθρη ακτινοβολία αναλύεται μέσω ενός σαρωτικού συμβολόμετρου Michelson. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Ένα φασματόμετρο FTIR ταυτόχρονα συλλέγει δεδομένα υψηλής ανάλυσης σε φασματικό εύρος σε ένα ευρύ φασματικό εύρος. Αυτό παρέχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι ενός φασματόμετρου διασποράς, το οποίο μετρά την ένταση σε ένα στενό εύρος μηκών κύματος κάθε φορά.

Στη μέθοδο της φασματοσκοπίας FTIR γίνεται καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις. Αποτελεί μία τεχνική μέτρησης για τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία η δέσμη IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα τροποποιηθεί μέσω του συμβολόμετρου. Το συμβολογράφημα αποτελεί το τελικό μετρούμενο σήμα, από τη στιγμή που περάσει η δέσμη μέσα από το δείγμα (**Καραχάλιος, 2012**).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι έχει μεγάλη ταχύτητα καθώς όλες οι συχνότητες μετρούνται ταυτόχρονα, οι ανιχνευτές είναι ευαίσθητοι επομένως η οπτική απόδοση είναι υψηλότερη, χαρακτηρίζεται από μηχανική απλότητα γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει πολύ μικρή πιθανότητα μηχανικής βλάβης και τέλος τα όργανα που περιέχει είναι αυτοβαθμονομημένα και δε χρειάζεται ρύθμιση από το χρήστη. Επομένως, πρόκειται για μία πολύ ακριβή και αξιόπιστη τεχνική όσο αφορά την ταυτοποίηση του κάθε δείγματος (**Καμπεροπούλου, 2012**). Η ανάλυση FTIR και των δύο δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το φασματοφωτόμετρο IR (Spectrum One, Perkin Elmer, US, **Σχήμα 3.1**), χρησιμοποιώντας δισκία με προσθήκη KBr.



Σχήμα 3.1: Perkin Elmer FTIR- Spectrometer SPECTRUM 1000 στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων, Σχολή ΜΗΧΟΠ, Πολυτεχνείο Κρήτης.

3.2 XRD

Για τον χαρακτηρισμό του καολίνη, του μετακαολίνη και των MK_IP πραγματοποιήθηκε ανάλυση περίθλασης ακτίνων-X (XRD) τύπου Bruker AXS (D8 τύπος Advance) περιθλασίμετρο με σωλήνα Cu, εύρος σάρωσης από 4° έως $70^\circ 2\theta$, βήμα 0.02° και μέτρηση του χρόνου 0.2 s/. Η ποιοτική ανάλυση αξιολογήθηκε με τη χρήση της DIFFRAC plus EVA v. 2006 λογισμικό, με σκοπό τον χαρακτηρισμό των αρχικών υλικών. Με την μέθοδο του περιθλασίμετρου των ακτίνων-X είναι εφικτό να μετρηθούν απευθείας τόσο οι γωνίες, όσο και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-X που προσπίπτουν στην επιφάνεια ενός παρασκευάσματος κρυσταλλικής κόνεως. Οι μονάδες που απαρτίζουν το περιθλασίμετρο των ακτίνων-X είναι οι εξής: η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσεως, η λυχνία ακτίνων-X, το γωνιόμετρο, απαριθμητής των ακτίνων-X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και τέλος η μονάδα του μικροϋπολογιστή μέσω του οποίου εκτελείται η καθοδήγηση ολόκληρου του συστήματος και γίνεται αξιολόγηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση του δείγματος. Το προς μελέτη υλικό τοποθετείται στο δειγματοφορέα του περιθλασίμετρου, ο οποίος βρίσκεται σε μία θέση ώστε να παραμένει πάντα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφει ο απαριθμητής των ακτίνων-X και το επίπεδο του δείγματος να είναι πάντα κάθετο προς το επίπεδο του κύκλου. Παρά την ουσιαστική άμορφη φύση των γεωπολυμερών, η τεχνική XRD χρησιμοποιείται συχνά για τον εντοπισμό νέων σχηματισμένων φάσεων, για τον προσδιορισμό του βαθμού στον οποίο τα αρχικά υλικά αντέδρασαν και την εκτίμηση του βαθμού αμορφίας των τελικών προϊόντων (Rosas-Casarez, et al., 2014).

3.3 SEM/ EDS

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που παράγει εικόνες ενός δείγματος με σάρωση της επιφάνειας με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν με τα άτομα στο δείγμα, παράγοντας διάφορα σήματα που περιέχουν πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας και τη σύνθεση του δείγματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνεται σε ένα σχέδιο ράστερ σάρωσης και η θέση της δέσμης συνδυάζεται με την ένταση του ανιχνευμένου σήματος για την παραγωγή μιας εικόνας. Στην πιο συνηθισμένη λειτουργία SEM, τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από άτομα που διεγείρονται από τη δέσμη ηλεκτρονίων ανιχνεύονται χρησιμοποιώντας ανιχνευτή δευτερογενούς ηλεκτρονίου (ανιχνευτής Everhart-Thornley). Ο αριθμός των δευτερευόντων ηλεκτρονίων που μπορούν να ανιχνευθούν και, συνεπώς, η ένταση του σήματος εξαρτάται, μεταξύ άλλων, από την τοπογραφία του δείγματος. Το SEM μπορεί να επιτύχει ανάλυση μεγαλύτερη από 1 νανόμετρο. Τα δείγματα παρατηρούνται σε υψηλό κενό σε συμβατικά SEM ή σε συνθήκες χαμηλού κενού ή υγρού σε συνθήκες μεταβλητής πίεσης ή περιβάλλοντος SEM και σε ευρύ φάσμα κρυογονικών ή υψηλών θερμοκρασιών με εξειδικευμένα εργαλεία.

Ένας αριθμός φυσικών φαινομένων, εκτός από τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την απεικόνιση, λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του δείγματος. Είναι δυνατόν να εκμεταλλευτούν αυτές οι αλληλεπιδράσεις για να ληφθούν οι απαραίτητες χημικές πληροφορίες. Ο ανιχνευτής EDS είναι το εργαλείο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ενέργειας των εκπεμπόμενων φωτονίων στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα ακτίνων Χ. Επίσης μπορούν να συνδυαστούν αυτά τα δεδομένα με την τεχνική απεικόνιση SEM για να σχηματιστούν οι αντίστοιχες απεικονίσεις ακτίνων Χ δεδομένων για να επικαλυφθούν ή να παρουσιαστούν περιοχές υψηλών μεμονωμένων στοιχειακών συγκεντρώσεων. Η ανάλυση SEM/EDX (τύπου JEOL JTM-6510) επιλεγμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από τη Δρ. Α. Βαβουράκη και τον Δρ. Σ. Φλεμετάκη στο Institut für Mineralogie (WWU-Münster, Germany).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η μικρο-νανοδομή, η μορφολογία και η στοιχειακή σύσταση επιλεγμένων επιφανειών παραγόμενων ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη πριν και μετά το πέρας των πειραμάτων απομάκρυνσης REEs με τη χρήση αναλυτικών τεχνικών XRD, FTIR και SEM/EDS.

3.4 Αρχή Λειτουργίας ICP-MS

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων υδατικών διαλυμάτων Sc ή Nd στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε σε αναλυτή Agilent Technologies 7500cx με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος (Σχήμα 3.2). Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να προσδιοριστούν σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η φασματοφωτομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι η σύζευξη δύο πολύ καλά καταρτισμένων τεχνικών.



Σχήμα 3.2: Αρχή λειτουργίας ICP-MS Πηγή:

(https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/06-SAT_01_ICP_ICPMS.pdf).

Οι ποσοτικές και ημιποσοτικές εφαρμογές της τεχνικής ICP-MS είναι οι ακόλουθες:

1. Πολυστοιχειακή ποσοτική ανάλυση, έως 73 στοιχεία (>75% του Περιοδικού Πίνακα)
2. Ισοτοπική ανάλυση
3. Ταχύτατη ημιποσοτική ανάλυση
4. Τεχνική ισοτοπικής αραίωσης: υψηλή ακρίβεια και ανθεκτικότητα

Όμως η μέθοδος είναι οικονομικά ασύμφορη για ανάλυση ενός μόνο στοιχείου ανά δείγμα, εκτός από ισοτοπική ανάλυση ή ανάλυση σπάνιων γαιών. Στην παρούσα διπλωματική η συγκέντρωση των ιόντων Sc και Nd σε υδατικά διαλύματα μετρήθηκε με

ICP-MS από την Maria-Liliana Sagu στο εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΚ.

3.5 Μέτρηση pH

Για τα πειράματα απομάκρυνσης REEs χρησιμοποιήθηκαν μηχανικοί αναδευτήρες (AGIMATIC-ED, AREC), ενώ το pH των υδατικών διαλυμάτων μετρήθηκε (Σχήμα 3.3) Precision pH/ ORP Meter 920) και διορθώθηκε με υδατικά διαλύματα HCl 1M.



Σχήμα 3.3: Precision pH/ ORP Meter 920.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 Σύνθεση γεωπολυμερών μετακαολίνη MK IPs και MK IPn

Για τα πειράματα απομάκρυνσης χρησιμοποιήθηκαν ένυδρα άλατα σπάνιων γαιών νεοδυμίου και σκανδίου ($\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (Alfa Aesar αντίστοιχα), (Σχήμα 4.1). Πριν την παρασκευή διαλύματος σκανδίου, το ένυδρο άλας ξηράνθηκε σε φούρνο 90°C για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.



Σχήμα 4.1: Τα αντιδραστήρια των σπάνιων γαιών: οκταένυδρο θειϊκό νεοδύμιο (αριστερά) και ένυδρο θειϊκό σκάνδιο (δεξιά).

Παρασκευάστηκαν δύο σειρές ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη (MK IPs και MK IPn) διαφορετικής αρχικής θερμοκρασίας πύρωσης του καολίνη (MERCK) (650°C για 4 h και 750°C για 2 h, αντίστοιχα). Η βέλτιστη θερμοκρασία για τη θέρμανση του καολίνη για την παραγωγή μετακαολίνη κυμαίνεται από 600 έως 850°C για 1-2 ώρες. Αναλυτικά, τα ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη (MK IPs) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μετακαολίνη που προήλθε από πύρωση καολίνη (φούρνος MEDLINE) στους 650°C για 4 h. Για τη σύνθεση MK IPs προστέθηκαν $137.14 \text{ g NaOH } 8 \text{ M}$ και $33 \text{ g Na}_2\text{SiO}_3$ (πυκνότητας $1.35 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Merck). Τα διαλύματα αναμιγνύονται σε γυάλινη κωνική φιάλη και αναδεύονται για 15 min στον μηχανικό αναδευτήρα. Τέλος, προστίθενται 192 g μετακαολίνη και το παραπάνω μίγμα ομογενοποιείται για την παραγωγή MK IPs. Η πάστα του ανόργανου πολυμερούς τοποθετείται σε μήτρες (Σχήμα 4.3) και τα δισκία απομακρύνονται μετά από 2h. Στη συνέχεια επιτυγχάνεται η στερεοποίηση τους στους 90°C για 24 ώρες. Τα δισκία έχουν βάρος c.a. $2\text{--}2.5 \text{ g}$ και διάμετρο $\varnothing 2 \text{ cm}$. Κάθε δισκίο μετακαολίνη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ζύγιζε $6 \text{ g} \cdot \text{L}$.

Για τη δεύτερη σειρά σύνθεσης ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη (MK IPn), ο μετακαολίνης προήλθε από πύρωση καολίνη στους 750°C για 2 h. . Για τη σύνθεση MK IPn

προστέθηκαν 50 g NaOH 10 M και 50 g Na₂SiO₃ (πυκνότητας 1.35 g·mL⁻¹, Merck) με προσθήκη 100 g μετακαολίνη. Μετά το πέρας των 2h η στερεοποίηση πραγματοποιείται στους 60°C για 24 ώρες. Η χρήση των MK IPs(n) έγινε μετά το πέρας των 7 ημερών.

Στον **Πίνακα 4.1** αποτυπώνονται οι συνθήκες για την παρασκευή ανόργανων πολυμερών

Πίνακας 4.1 Σύνθεση μίγματος για την παρασκευή δειγμάτων γεωπολυμερούς μετακαολίνη.

	MK IPs	MK IPn
Θερμοκρασία πύρωσης καολίνη	650 °C για 4 h	750 °C για 2 h
Ποσότητα μετακαολίνη(g)	192	100
NaOH (M)	8	10
Διάλυμα NaOH (g)	137	50
Na ₂ SiO ₃ (g)	33	50
Ειδική επιφάνεια BET (m ² /g)	8	32



Σχήμα 4.2: Συσκευή σύνθεσης (μίξερ) ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.



Σχήμα 4.3: Πάστα ανόργανου πολυμερούς μετακαολίνη και οι μήτρες όπου τοποθετείται η πάστα ώστε να παραχθούν δισκία ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.

4.2 Προσδιορισμός μηδενικού φορτίου pH_{PZC}

Για την αξιολόγηση της ικανότητας των MK IP ως προς την απομάκρυνση των Nd και Sc πραγματοποιήθηκε αρχικά προσδιορισμός του pH μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}) των ενεργών υλικών, και έλεγχος καταβύθισης υδροξειδίων σκανδίου και νεοδυμίου σε υδατικά διαλύματα, ενώ στη συνέχεια μελετήθηκε η απομάκρυνση Sc και Nd με MK IP. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός του pH_{PZC} των ενεργών υλικών, χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 0.005 M $CaCl_2$. Στη συνέχεια, σε γυάλινα φιαλίδια (όγκου 25 mL) τοποθετήθηκαν 20 mL υδατικού διαλύματος $CaCl_2$ και το pH ρυθμίστηκε σε τιμές από 1 έως 7 με τη χρήση υδατικών διαλυμάτων HCl και NaOH συγκέντρωσης 0.1 και 1 M. Κατόπιν, σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκαν 0.05 g γεωπολυμερούς μετακαολίνη και πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 24 ώρες, σε αναδευτήρα (350 rpm). Μετά το πέρας της ανάδευσης μετρήθηκε η τελική τιμή του pH (pH_{final}) σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάστηκε διάγραμμα της τελικής έναντι της αρχικής τιμής pH ($pH_{final} - pH_{initial}$). Το σημείο όπου η αρχική τιμή pH ταυτίζεται με την τελική ($pH_{initial} = pH_{final}$) ονομάζεται pH μηδενικού φορτίου (pH_{PZC}). Το pH_{PZC} ορίζεται ως η τιμή του pH που αποκτά το διάλυμα στο σημείο μηδενικού φορτίου (Point of Zero Charge-PZC) (Komnitsas et al. , 2017) . Το φορτίο της επιφάνειας του MK IPs καθορίζεται από το pH του διαλύματος. Σε pH υψηλότερα από την τιμή αυτή, η επιφάνεια του εκάστοτε προσροφητικού υλικού είναι φορτισμένη αρνητικά, ενώ σε pH χαμηλότερα η επιφάνεια φορτίζεται θετικά.

4.3 Διερεύνηση καταβύθισης σκανδίου και νεοδυμίου από υδατικά διαλύματα

Αρχικά, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα Sc και Nd (από ένυδρα άλατα αυτών, $Sc_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ και $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, Alfa Aesar) συγκέντρωσης 20 $mg \cdot L^{-1}$ με pH 3.3 και pH 4.9, αντίστοιχα. Κατόπιν προστέθηκε στα διαλύματα υδατικό διάλυμα NaOH 1M ώστε

να αυξηθεί σταδιακά το pH και να μελετηθεί η πιθανή καταβύθιση Sc και Nd, η οποία θα επηρέαζε τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών και τους βαθμούς απομάκρυνσης αντίστοιχα.

4.4 Πειράματα απομάκρυνσης Sc και Nd από ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης Sc και Nd από υδατικά διαλύματα με ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη. Για τα MK IPs δημιουργείται διάλυμα 250 mL υπό ανάδευση με $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ το οποίο τοποθετείται μία μέρα πριν στο φούρνο στους 90°C για να αποβάλλει οποιαδήποτε υγρασία αλλά και με $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Λόγω της χρήσης υδατικών διαλυμάτων υψηλής συγκέντρωσης NaOH (8M και 10M) κατά τη σύνθεση ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη το pH των διαλυμάτων REEs παρουσία ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη ήταν αρκετά υψηλό (pH~11). Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο η απομάκρυνση περίσσειας NaOH. Πραγματοποιήθηκε εναιώρηση δισκίων MK IPs σε 50mL NaCl 0.1 M όπου ρυθμιζόταν το pH~1.8. Η προσθήκη των υδατικών διαλυμάτων Sc ή Nd στο διάλυμα NaCl είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του τελικού διαλύματος (pH~2.3 και pH~4, αντίστοιχα). Η διεξαγωγή των πειραμάτων απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε σε γυάλινα ποτήρια ζέσεως (500 mL) όπου προστίθενται υδατικά διαλύματα Sc και Nd (250 mL) σταθερής ιοντικής ισχύς NaCl 0.1M με εναιώρηση δισκίων γεωπολυμερούς μετακαολίνη (**Σχήμα 4.4-4.5**). Μελετήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις REEs 4.5, 6, 7.8, 9, 11.1, 12.5, 14.3, 50.2 , 73.3mg.L⁻¹, θερμοκρασία δωματίου (~20 °C) και ταχύτητα ανάδευσης 600 rpm και το pH μετρήθηκε κάθε 20, 25 και 1440 min.

Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (0, 10, 20, 30, 60 και 1440 min) 4 mL δειγμάτων παραλαμβάνονταν και διηθούνταν μέσω φίλτρων (syringe filters PTFE 0.45 μm) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων Nd και Sc στο υδατικό διάλυμα (με ICP-MS). Πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα με ίδιες συγκεντρώσεις για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητά τους.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα απομάκρυνσης Sc από MK IPn (σε μορφή σκόνης). Αρχικά τα ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη (MK IPn) τοποθετήθηκαν σε διάλυμα HCl 0.1 M (δύο φορές για 30 min σε αναλογία στερεού: διαλύματος 0.8%). Μετά από ξέπλυμα με απιονισμένο νερό, τα στερεά τοποθετήθηκαν στο φούρνο (80°C) για την απομάκρυνση περίσσειας υγρασίας. Η αρχική συγκέντρωση Sc ήταν 16, 29, 58 και 85 mg.L⁻¹ σε τελικό όγκο NaCl 0.1 M 50 mL. Η ποσότητα στερεού ήταν 4g.L⁻¹. Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόνταν κάθε φορά μετά την προσθήκη στερεού και πριν την προσθήκη των

διαλυμάτων Sc. Επειδή υπάρχει και σε αυτήν τη διαδικασία, όπως και παραπάνω μια ανοδική αύξηση του pH, ρυθμίζεται το $\text{pH} \approx 2$ με σταγόνες με H_2SO_4 0.1M έως 1M ανάλογα με τις απαιτήσεις τους διαλύματος. Τέλος προστίθεται η αντίστοιχη ποσότητα Sc για τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Τα δείγματα που συλλέγονται είναι δύο, ένα πριν την προσθήκη MK IPn και ένα μετά από 24 ώρες αφού προστεθεί πρώτα η ποσότητα MK IPn. Το pH μετريέται πάλι στο τέλος της διαδικασίας.

Ο προσδιορισμός συγκέντρωσης Sc πραγματοποιείται με ICP-MS αντίστοιχα. Η ποσοστιαία απομάκρυνση (% removal degree, %RD) των σπανίων γαιών για την εκάστοτε προσροφητική συγκέντρωση υπολογίστηκε από την Εξ. 5:

$$\%RD = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100 \quad (5)$$

Όπου: C_i : η αρχική συγκέντρωση του ιόντων (Sc ή Nd) REEs στο υδατικό διάλυμα, C_e : η τελική συγκέντρωση των ιόντων στο υδατικό διάλυμα στην ισορροπία.



Σχήμα 4.4: Διεξαγωγή πειραμάτων απομάκρυνσης Nd, από υδατικά διαλύματα με εναιώρηση δισκίων ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.

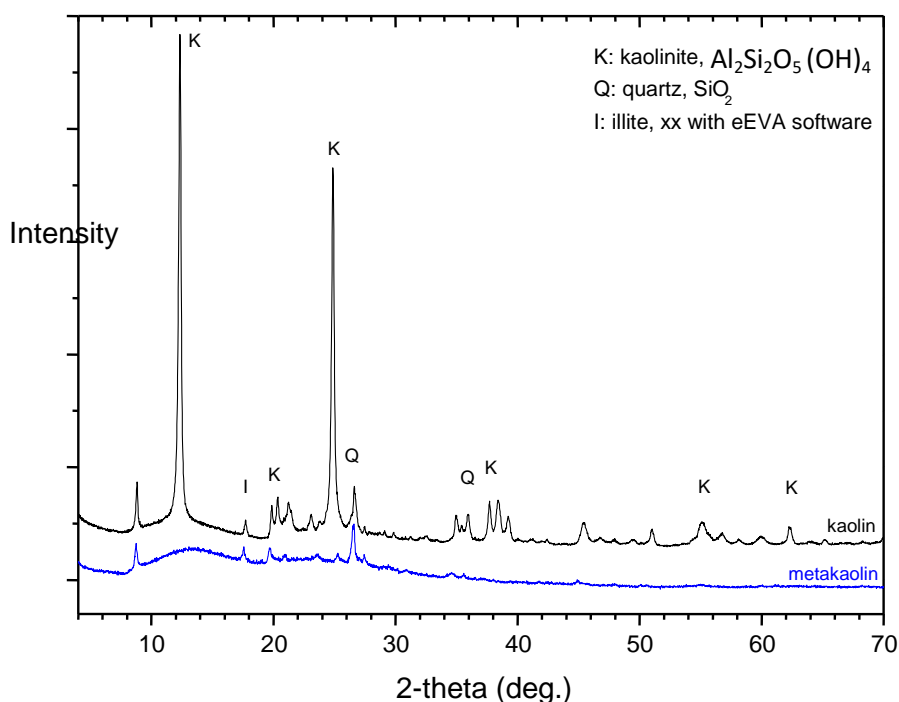


Σχήμα 4.5: Διεξαγωγή πειραμάτων απομάκρυνσης, Sc από υδατικά διαλύματα με εναιώρηση δισκίων ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών καολίνη και μετακαολίνη

Η επαλήθευση της μετατροπής του καολίνη σε μετακαολίνη, πιστοποιείται με περίθλαση ακτίνων Χ, συγκρίνοντας τα ακτινοδιαγράμματα αυτών (**Σχήμα 5.1**). Στην πρώτη ύλη (καολίνης) ανιχνεύονται τρεις διαφορετικές φάσεις, ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο χαλαζίας. Η παρουσία καολινίτη επιβεβαιώθηκε από τις πολλαπλές ανακλάσεις ($2\theta = 12, 20, 25, 40^\circ$). Στις 26° και $35^\circ 2\theta$ αποδεικνύεται η παρουσία ιχνών χαλαζία (**Irfan Khan et al., 2017**). Ωστόσο μετά την πυρόλυση το διάγραμμα XRD του μετακαολίνης έδειξε περιορισμένες ανακλάσεις εκτός από μία μικρή κορυφή στους $27^\circ 2\theta$, που αντιπροσωπεύει χαλαζία. Στις $10^\circ 2\theta$ επιβεβαιώνεται η παρουσία άμορφου υλικού. Τέλος, ο μετακαολίνης με μικρότερες ποσότητες χαλαζία και ιλλίτη είναι πολύ αντιδραστικός και είναι κατάλληλος για εφαρμογές όπως η παρασκευή γεωπολυμερών.

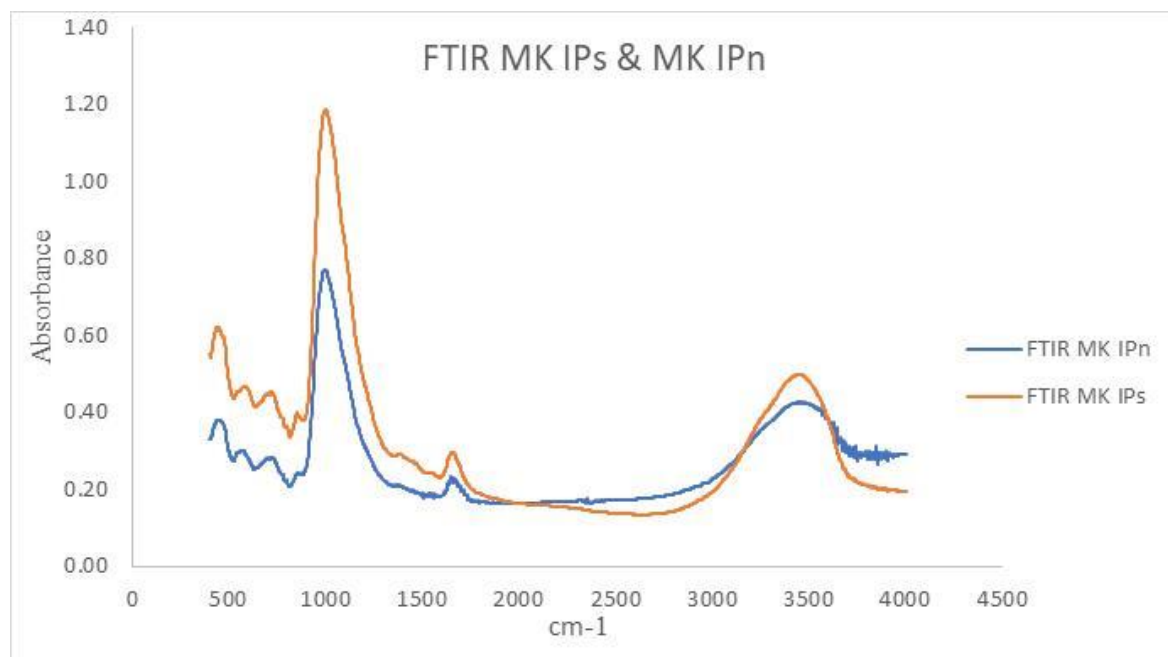


Σχήμα 5.1: διαγράμματα XRD για καολίνη και μετακαολίνη που παράγεται από πυρόλυση του καολίνης στους 650°C (K: καολινίτης, (kaolinite) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, I: ιλλίτης (illite), Q: χαλαζίας (quartz) SiO_2).

5.2 Χαρακτηρισμός MK IPs και MK IPn

Στο **Σχήμα 5.2** αποτυπώνονται τα φάσματα FTIR των παραγόμενων IPs με τις κύριες δονήσεις τους. Οι ζώνες στα 1100 και 3500 cm^{-1} αντιπροσωπεύουν τις ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών Si–O και O–H, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα οι ζώνες στα 1100 και 500 cm^{-1}

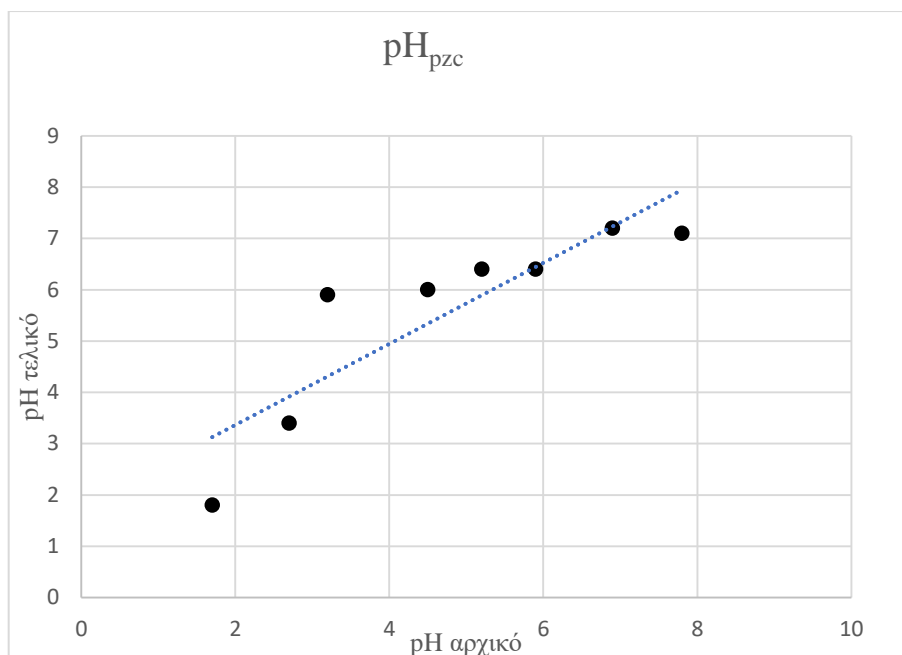
αποδεικνύουν την παρουσία δεσμών Al–O–Si ή/ και Al–O–Si (Souri et al., 2015). Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα 2 δείγματα μετακαολίνη τα οποία προέκυψαν από διαφορετικές τιμές πύρωσης (στους 650 °C και 750 °C για 4 ώρες) δείχνοντας ότι η πύρωση ήταν επαρκής για τη μετατροπή του καολίνη σε μετακαολίνη.



Σχήμα 5.2: Φάσματα FTIR για τα γεωπολυμερή MK IPs και MK IPn.

5.3 Προσδιορισμός pHZPC του MK IPs

Στο **Σχήμα 5.3** παρουσιάζονται οι τιμές pH των αρχικών διαλυμάτων CaCl_2 συγκέντρωσης 0.005M στα οποία πραγματοποιήθηκε εν αιώρηση των γεωπολυμερών μετακαολίνη (MK IPs) σε σχέση με το τελικό pH των διαλυμάτων μετά από 24h. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης του pH_{PZC} . Το σημείο μηδενικού φορτίου (point zero charge, pH_{PZC}) προσδιορίστηκε ίσο με pH 5.5.

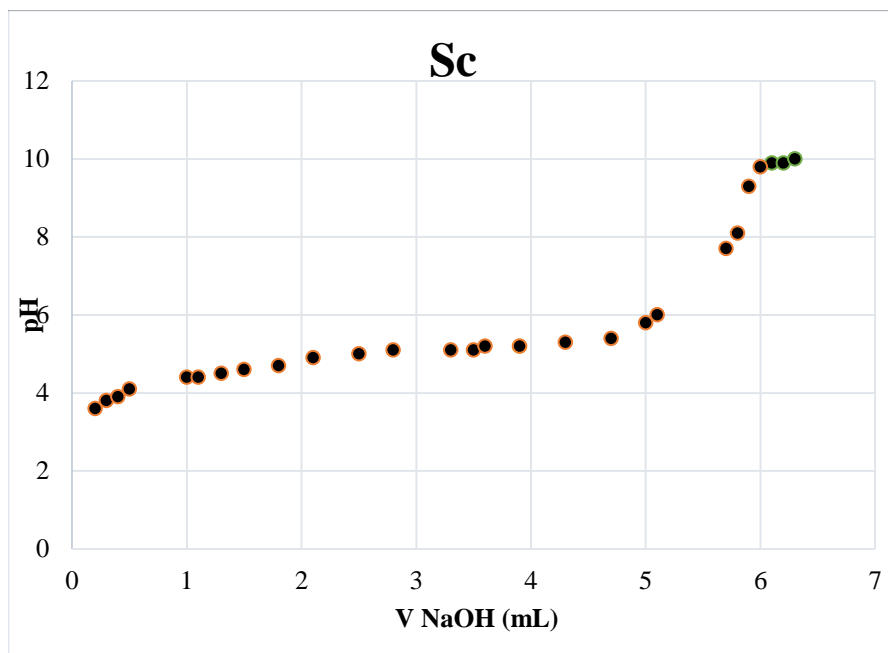


Σχήμα 5.3: Διάγραμμα μηδενικού φορτίου (pHPZC) για MK IPs.

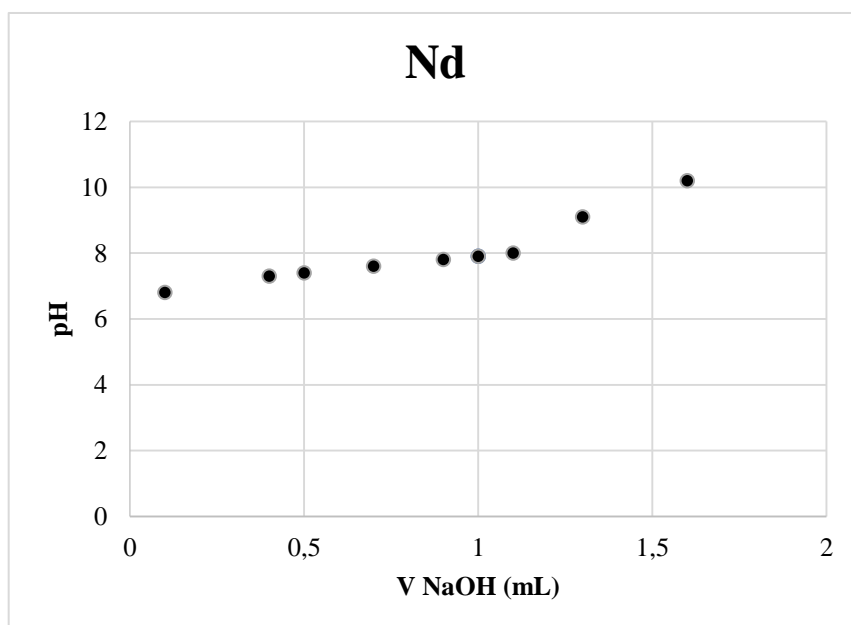
5.4 Διερεύνηση καταβύθισης υδροξειδίων σκανδίου και νεοδυμίου σε υδατικά διαλύματα

Αρχικά, παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα Sc και Nd συγκέντρωσης 20 mg.L^{-1} με pH 3.3 και pH 4.9, αντίστοιχα. Κατόπιν προστίθεται υδατικό διάλυμα NaOH 1M όταν το υδατικό διάλυμα REEs είναι υπό ανάδευση, διερευνώντας την καταβύθιση υδροξειδίων Sc και Nd.

Στο **Σχήμα 5.4 και 5.5**, αποτυπώνεται η μεταβολή του pH των υδατικών διαλυμάτων Sc και Nd έναντι της προσθήκης γνωστού όγκου υδατικού διαλύματος NaOH. Το σημείο καμπής με ταυτόχρονη θολερότητα των υδατικών διαλυμάτων υποδεικνύει την καταβύθιση των υδροξειδίων Sc και Nd.



Σχήμα 5.4: Γραφική απεικόνιση τιμών συγκέντρωσης για υδατικά διαλύματα Sc(III) συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl



Σχήμα 5.5: Γραφική απεικόνιση τιμών συγκέντρωσης για υδατικά διαλύματα Nd(III) συναρτήσει του χρόνου σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl

5.5 Απομάκρυνση Sc και Nd

Στους Πίνακες 5.1, 5.2 αποτυπώνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης Nd και Sc από MK IPs σε σταθερή ιοντική ισχύ NaCl 0.1 M. Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Nd δεν θεωρείται ικανοποιητική στις μικρότερες

συγκεντρώσεις. Η επιβεβαίωση της παρατήρησης αυτή απαιτεί όμως περαιτέρω πειράματα. Συγκρίνοντας τα **σχήματα 5.6 και 5.7** σε όλες τις πειραματικές δοκιμές που διεξήχθησαν μέχρι τώρα, παρατηρείται ότι οι αποκλίσεις μεταξύ τους είναι μεγάλες. Παρατηρείται ότι τα MK IPs έχουν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης για το Sc σε σύγκριση με το Nd.

Πίνακας 5.1 Απομάκρυνση Sc από MK IPs, 25° C

Κωδικός Πειράματος	(Sc) _i (mg L ⁻¹)	(Sc) _f (mg L ⁻¹)	% RD	mMKIPs (g·L ⁻¹)	pH _i	pH _f
M15	73.3	48.3	34	6.3	2	3
M17	9	0.4	96	5.8	1.8	3.4
M18	12.5	8	36	5.9	2	4
M25	7.7	1.16	85	5.9	2	3.8
M26	11.1	4.8	57	9.5	2	3.9
M27	6	0.4	93	8.1	2	4
M28	4.5	0.9	79	7.9	1.9	3.7
M29	14.3	5.6	60	7.4	2	3.7
M30	50.2	33.2	34	8	2.7	4.2

pH_i, pH_f: η μέτρηση αρχικού και τελικού pH διαλύματος, αντίστοιχα.

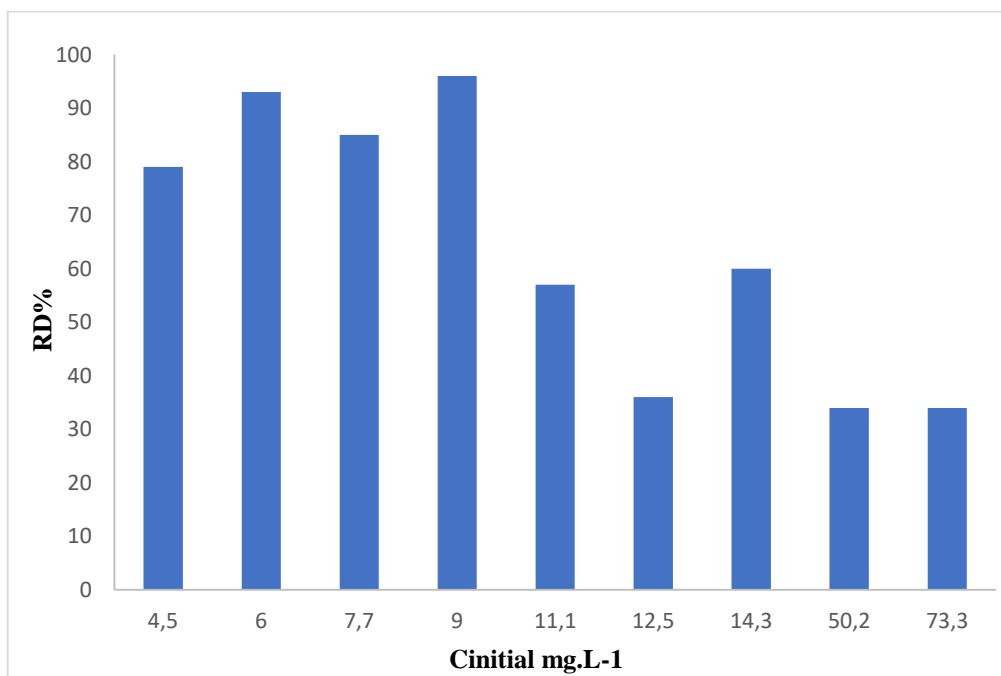
Πίνακας 5.2 Απομάκρυνση Nd από MK IPs σε 0.5 M NaCl , 25° C

Κωδικός Πειράματος	(Nd) _i (mg L ⁻¹)	(Nd) _f (mg L ⁻¹)	% RD	m MK_IPs (g·L ⁻¹)	pH _i	pH _f
M8	22.4	0.2	99.1	1.51	2	4.5
M12	31.7	4.1	87	1.56	2.1	4.5
M14	50.3	0.5	99.6	6.1	2	4
M19	7.1	4.8	32	7.9	1.8	3.5
M20	16.1	12.4	22.9	6.3	1.9	3.7

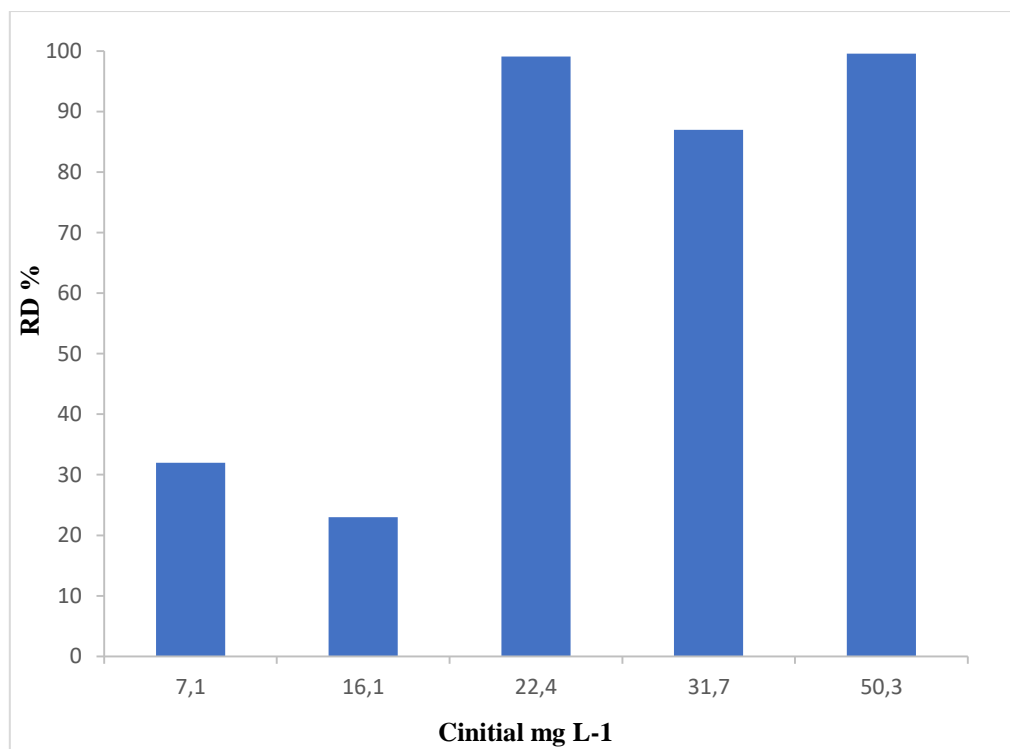
pH_i, pH_f: η μέτρηση αρχικού και τελικού pH διαλύματος, αντίστοιχα.

Στον **Πίνακα 5.1 και 5.2** παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του Sc και του Nd σε MK IPs. Παρατηρείται ότι η διακύμανση στις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων προκαλεί διαφορετικά ποσοστά απομάκρυνσης σε κάθε περίπτωση.

Σε $\text{pH} \approx 4$ και για συγκεντρώσεις 7 και 16 mg.L^{-1} η απομάκρυνση του Nd δεν θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική και τα αντίστοιχα ποσοστά είναι 32% και 22.9%. Αντιθέτως, στις συγκεντρώσεις 22.4, 31.7 και 50.3 mg.L^{-1} η απομάκρυνση του Nd ισούται με 99.1%, 87%, 99.6% αντίστοιχα. Για συγκέντρωση 14 mg.L^{-1} Sc η % απομάκρυνση είναι 60% και για 7 mg.L^{-1} ξεπερνά το 80%. Παρατηρείται ότι η απομάκρυνση του Sc σε μικρές συγκεντρώσεις παρουσιάζει σαφώς καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης που φθάνουν το 96% σε αντίθεση με το Nd που παρουσιάζει καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης (99.6%) σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις η απομάκρυνση ολοκληρώνεται μετά την πάροδο 24 ωρών.



Σχήμα 5.6: Γραφική απεικόνιση του βαθμού ρόφησης (adsorption degree %RD) για υδατικά διαλύματα, Sc(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (C_{initial}) σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και pH 3-4.5.



Σχήμα 5.7: Γραφική απεικόνιση του βαθμού ρόφησης (adsorption degree %RD) για υδατικά διαλύματα Nd(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (C_{initial}) σε σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και pH 3-4.5

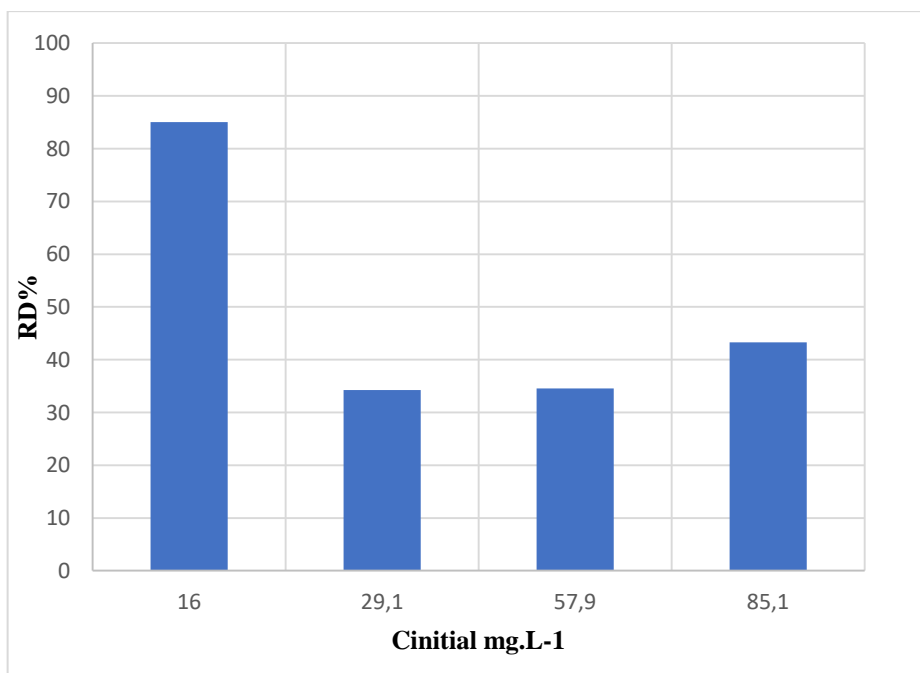
Στον **Πίνακα 5.3** αποτυπώνονται τα αποτελέσματα πειραμάτων προσρόφησης Sc με σκόνη MK IPn σε 0.5 M NaCl. Το pH ρυθμίζεται με διάλυμα H₂SO₄ 1M. Παρατηρείται ότι στα διαλύματα Sc που χρησιμοποιήθηκε σκόνη τα MK IPn έχουν καλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης σε σχέση με τα MK IPs.

Πίνακας 5.3: Απομάκρυνση Sc σε MK IPn 0.1 M NaCl, 25°C

Κωδικός Πειράματος	(Sc) _i (mg L ⁻¹)	(Sc) _f (mg L ⁻¹)	m MK IPn (g·L ⁻¹)	%RD	pH _i	pH _f
M35	57.9	37.9	4.2	34.5	2	2.5
M36	16	2.4	4.1	85.1	1.9	2.3
M37	85.1	48.3	4.1	43.3	2.5	2.6
M38	29.1	19.14	4	34.2	2.4	2.4

Στο **Σχήμα 5.8** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών που διεξήχθησαν διατηρώντας σταθερές τις πειραματικές παραμέτρους, χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά ως προσροφητικό μέσο το MK IPn. Είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά

των MK IPs σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις όμως παρατηρείται ότι το MK IPn έχει ελαφρώς καλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης. Το ποσοστό απομάκρυνσης θεωρείται ικανοποιητικό για το συγκεκριμένο υλικό. Είναι πιθανό και σε αυτή τη περίπτωση σε pH μεγαλύτερο του 5, να παρουσιάζονται φαινόμενα καταβύθισης του Sc.



Σχήμα 5.8: Γραφική απεικόνιση του βαθμού απομάκρυνσης (%RD) για υδατικά διαλύματα Sc(III) συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων (Cinitial) με σταθερή ιοντική ισχύ 0.1 M NaCl και MK IPn.

5.6 Κινητική μελέτη

Στον **Πίνακα 5.4** και **5.5** παρουσιάζονται οι παράμετροι για την ψευδο-πρώτη και την ψευδο-δεύτερη τάξη των κινητικών μοντέλων του Lagergren. Το μοντέλο για το μέταλλο Sc και Nd που έδωσε την καλύτερη προσαρμογή και παρείχε την καλύτερη συσχέτιση των δεδομένων ήταν επί το πλείστον ήταν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ($R^2 \sim 0.99$) (Komnitsas et al., 2017). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η προσρόφηση καθορίζεται από την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και τη διάχυση διαμέσου των πόρων, ο προσδιορισμός του τύπου της διάχυσης που είναι το βραδύτερο στάδιο της διεργασίας απαιτεί περισσότερα πειράματα (Komnitsas et al., 2015).

Πίνακας 5.4: Παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών μοντέλων Lagergren για την απομάκρυνση Sc σε MK IPs.

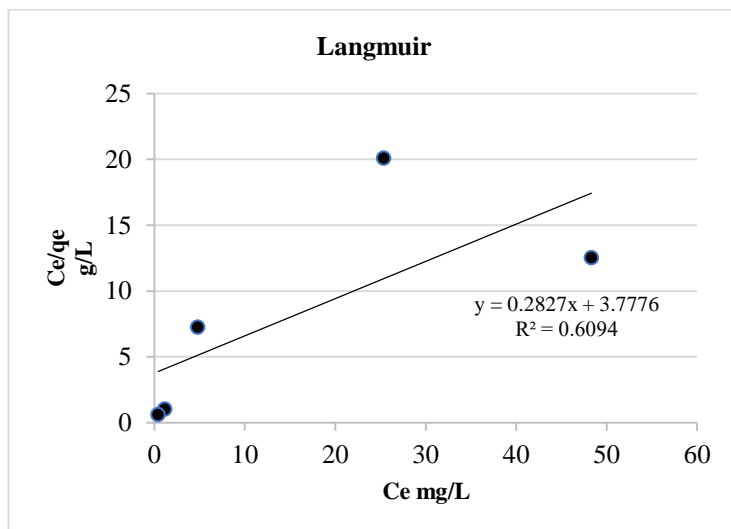
Συγκεντρώσεις Sc (III), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	First-order			Second-order		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
	min^{-1}	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		min^{-1}	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
73	0.001	3.691	0.925	0.002	4.625	0.930
6	0.949	0.387	0.549	0.061	0.692	0.999

Πίνακας 5.5 Παράμετροι ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των κινητικών μοντέλων Lagergren για την απομάκρυνση Nd σε MK IPs.

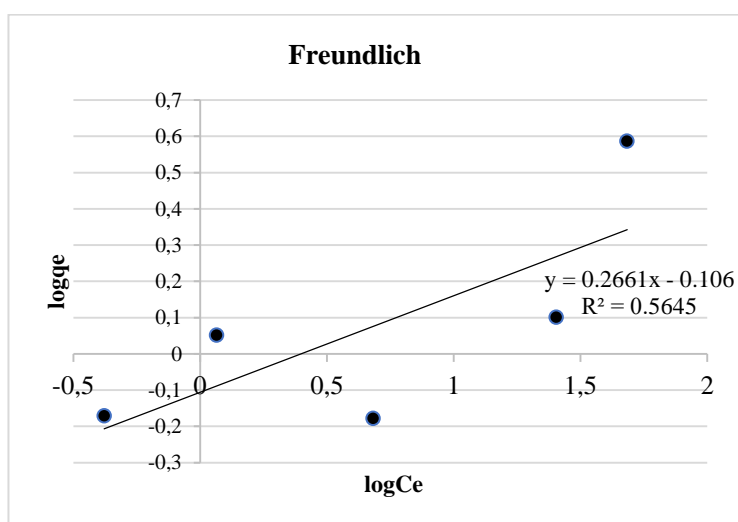
Συγκεντρώσεις Nd (III), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	First-order			Second-order		
	K_1	q_e	R^2	K_2	q_e	R^2
	min^{-1}	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		min^{-1}	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	
50.3	0.00138	7.7	0.971	0.00005	14.7	0.323
7.1	0.0011	5.75	0.377	0.061	0.31	0.992

5.7 Μοντέλα ισόθερμων

Στο Σχήμα 5.9 και 5.10 αποτυπώνονται τα μοντέλα ισόθερμων Freundlich και Langmuir για την απομάκρυνση Nd και Sc σε MK IPs.

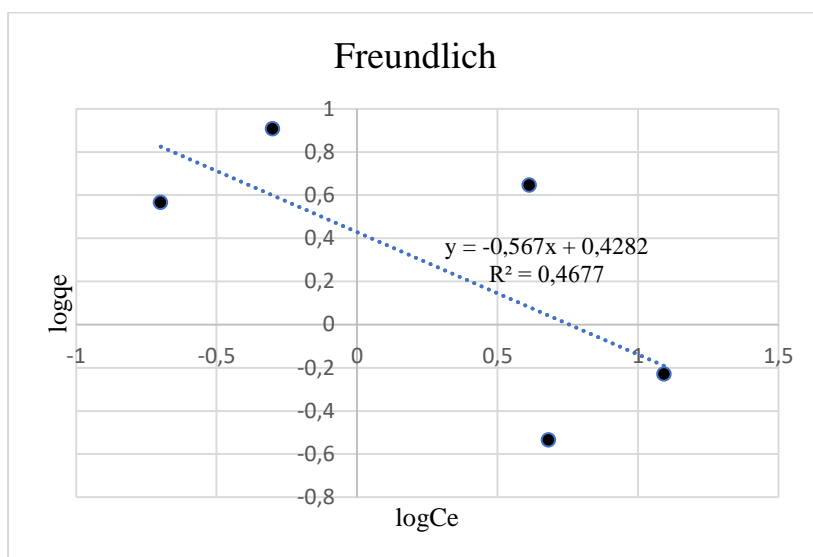
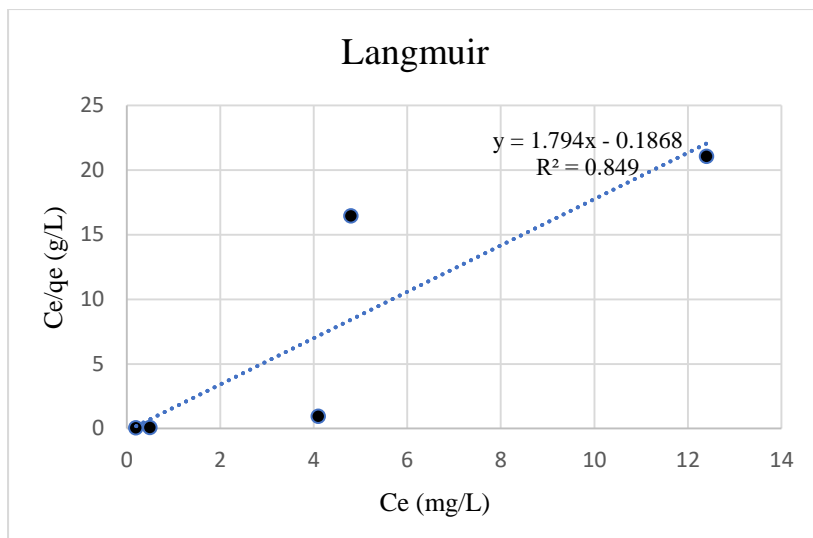


(α)



(β)

Σχήμα 5.9: Ισόθερμες καμπύλες κατά α) Langmuir και β) κατά Freundlich για την απομάκρυνση Sc σε MK IPs.

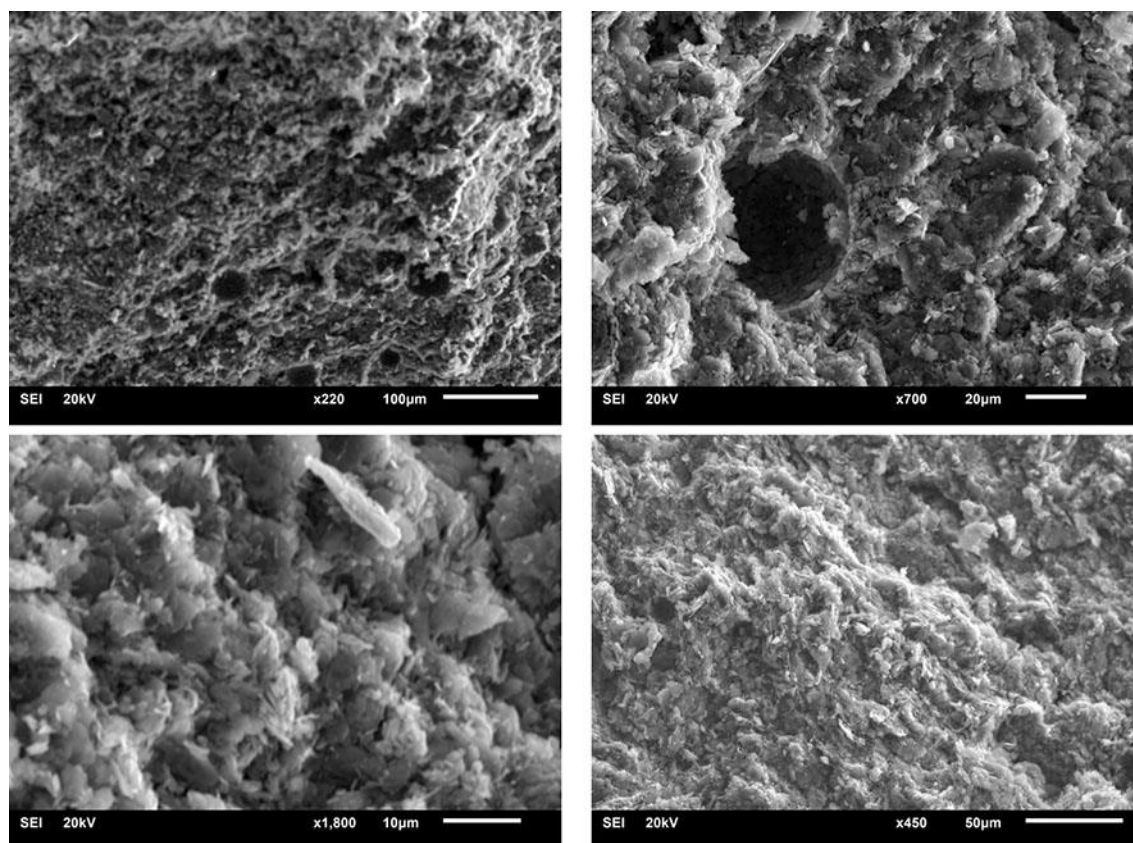


Σχήμα 5.10. Ισόθερμες καμπύλες κατά α) Langmuir και β) κατά Freundlich για την απομάκρυνση Nd σε MK IPs.

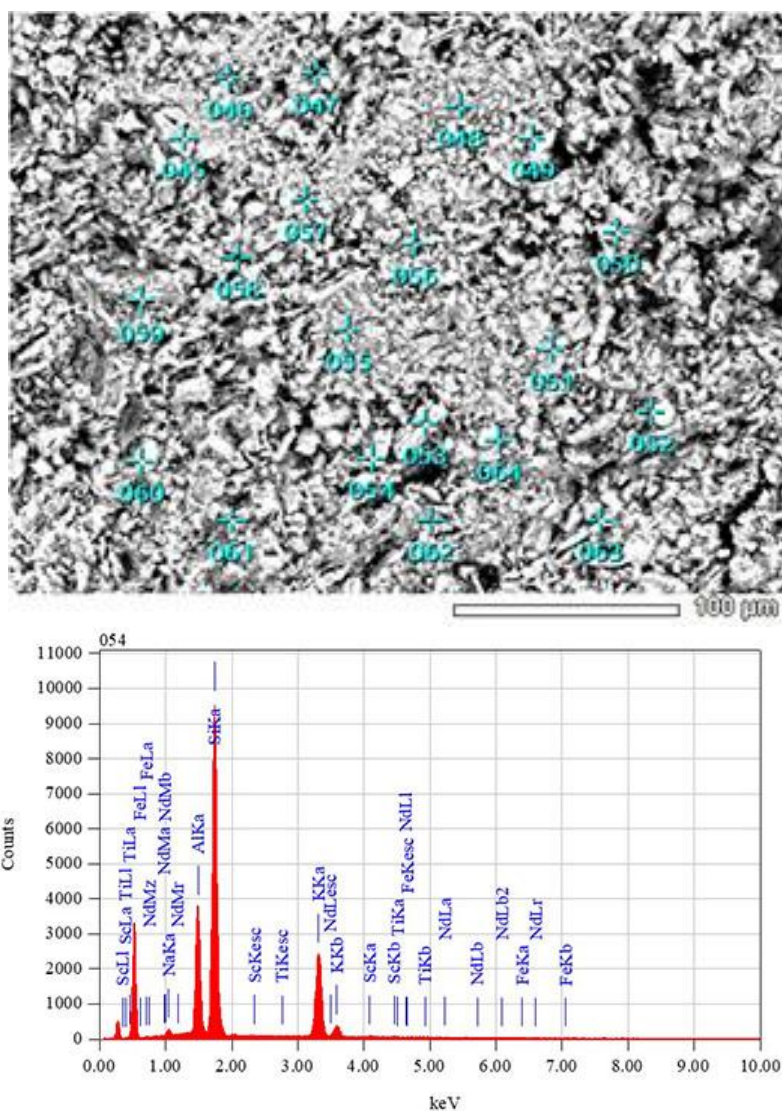
Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι το μοντέλο του Langmuir ταιριάζει λίγο καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις σπάνιων γαιών. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του Nd ο συντελεστής συσχέτισης R^2 για το μοντέλο του Langmuir δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα ($R^2=0.849$) σε σχέση με το μοντέλο του Freundlich που αποδίδει τιμές $R^2 = 0.467$. Αντίστοιχα, για το Sc, το R^2 είναι μεγαλύτερο του 0.5645 για το μοντέλο του Langmuir σε σύγκριση με το μοντέλο του Freundlich.

5.8 Αποτελέσματα SEM/EDS

Οι ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες των ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη έδειξαν την ομοιογένεια άμορφης δομής με μη τακτικά σωματίδια νιφάδων. Η μικροδομή των ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη είναι συμπαγής, με τους μεγάλους κόκκους και πόρους που εμφανίζονται ως σκοτεινά μέρη. Οι παρατηρήσεις της μικροδομής των ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη είναι σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (**Živica et al., 2011**). Επίσης πραγματοποιήθηκε μικροανάλυση (EDS) σε συνδυασμό με την ανάλυση ηλεκτρονικών μικροφωτογραφιών (SEM) της επιφάνειας (**Σχήμα 5.11**). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δεδομένα μικροανάλυσης που ελήφθησαν είναι ημιποσοτικά (**Σχήμα 5.12**). Στον **Πίνακα 5.6** αποτυπώνεται η ημιποσοτική ανάλυση ανόργανου πολυμερούς μετακαολίνη με την παρουσία των κύριων στοιχείων O (45.99%), Si (29.63%), Al (10.29%), K (12.82%) και δευτερεύοντα στοιχεία Na (0.78%) και ιχνοστοιχεία Sc (0.19%). Η μικροανάλυση της επιφάνειας ανόργανου πολυμερούς μετακαολίνη μετά την απομάκρυνση σκανδίου από υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε σε 20 τυχαία σημεία στην επιφάνεια (μπλε σταυροί) όπου έδειξε την ύπαρξη σκανδίου (c.a. 0.19%).



Σχήμα 5.11: Ηλεκτρονικές μικροφωτογραφίες για τα δείγματα ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη μετά από την απομάκρυνση σκανδίου από τα υδατικά διαλύματα (αρχικής συγκέντρωσης 73 mg.L^{-1}).



Σχήμα 5.12: Ενδεικτική μικροανάλυση για επιλεγμένο δείγμα ανόργανου πολυμερές μετακαολίνη μετά από απομάκρυνση Sc από υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 73 mg.L^{-1} , σε pH 3.

Πίνακας 5.6: Ημιοσοτική ανάλυση SEM/ EDS.

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis(Oxide)

Fitting Coefficient : 0.2590

Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Mol%	Compound	Mass%	Cation	K
O		45.99					ND	
Na K	1.041	0.78	0.05	1.18	Na2O	1.05	0.28	1.2920
Al K	1.486	10.29	0.18	13.31	Al2O3	19.44	3.18	17.9632
Si K	1.739	29.63	0.35	73.66	SiO2	63.40	8.81	53.2334
K K	3.312	12.82	0.14	11.45	K2O	15.45	2.74	26.5713
Sc K	4.088	0.19	0.03	0.15	Sc2O3	0.29	0.04	0.3799

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας, γίνεται αντιληπτό ότι τα ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη MKIPs και MKIPn συμβάλλουν στην απομάκρυνση των σπάνιων γαιών Sc και Nd. Σύμφωνα με τα πειράματα που διεξήχθησαν, παρατηρήθηκε ότι τα MKIPn δίνουν καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης Sc. Πιο συγκεκριμένα, για συγκέντρωση 16 mgL^{-1} το ποσοστό απομάκρυνσης ξεπερνά το 80% και για συγκέντρωση 85.1 mgL^{-1} ισούται με 43.3%. Αντίθετα, τα ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη MKIPs για τις συγκεντρώσεις 14.3 mgL^{-1} και 73.3 mgL^{-1} τα αποτελέσματα απομάκρυνσης είναι 60% και 34%, αντίστοιχα. Αναφέρεται ότι δεν παρατηρήθηκε ικανοποιητική απομάκρυνση Nd από MK IPs σε χαμηλές συγκεντρώσεις του στα υδατικά διαλύματα. Αντιθέτως, στις υψηλότερες συγκεντρώσεις Nd το ποσοστό της απομάκρυνσης ξεπερνά το 90%.

Επιπλέον, το ιδανικό pH για την εκτέλεση της διαδικασίας απομάκρυνσης είναι το $\text{pH}=3.5-5$, όπως προκύπτει από τις τιμές του pH_{PZC} των ενεργών υλικών και από τη διερεύνηση καταβύθισης υδροξειδίων σκανδίου και νεοδυμίου σε υδατικά διαλύματα. Επειδή σε υψηλότερα pH υποδεικνύεται η καταβύθιση των υδροξειδίων Sc και Nd.

Και για τα δύο μέταλλα, Nd και Sc, το μοντέλο που έδωσε την καλύτερη προσαρμογή και παρείχε την καλύτερη συσχέτιση των δεδομένων ήταν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης του Lagergren ($R^2 \geq 0.999$). Το μοντέλο ισόθερμων του Langmuir ταιριάζει λίγο καλύτερα στα πειραματικά αποτελέσματα και στις δύο περιπτώσεις των σπάνιων γαιών ($R^2 \geq 0.849$ και $R^2 \geq 0.609$) .

Τέλος, οι αναλυτικές τεχνικές XRD, FTIR και SEM/ EDS που εφαρμόστηκαν επιτέλεσαν στον χαρακτηρισμό και την ανάλυση της μορφολογίας των εξεταζόμενων επιφανειών των ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη πριν και μετά την απομάκρυνση σπάνιων γαιών. Η μικροανάλυση SEM/ EDS ανέδειξε την παρουσία σκανδίου στην επιφάνεια των ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στα πλαίσια μίας μελλοντικής και εκτενέστερης διερεύνησης θα μπορούσαν να είναι αντικείμενο μελέτης η απομάκρυνση σπάνιων γαιών από ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη σε διαφορετικές συνθήκες τιμές pH, θερμοκρασίας και ποσότητας ανόργανων πολυμερών μετακαολίνη. Προτεινόμενη μελλοντική έρευνα είναι η να πραγματοποιηθούν πειράματα απομάκρυνσης REEs σε στήλες πληρωμένες με ανόργανα πολυμερή μετακαολίνη επειδή:

1. είναι πιο ρεαλιστική μέθοδος σε πραγματικές συνθήκες
2. μπορούμε να προσδιορίσουμε την πραγματική απομάκρυνση σε μεγάλο χρονικό διάστημα

Βιβλιογραφία

Α. Διεθνής Βιβλιογραφία

- Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Chen, Y.-B., (2003). Resistance of alkali activated slag concrete to acid attack. *Cement and Concrete Research*. 33, 1607–1610.
- Bakharev, T., (2005). Geopolymeric materials prepared using class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 35, 1224–1232.
- Boor, R. L. (1992). Adsorption and activated Carbon, MSc thesis, University of Wisconsin-Madison
- Davidovits, J., (1982). Mineral polymers and methods of making them. US Patent 4,349, 386. U.S. Patent and Trademark Office. <https://rb.gy/ik0fb0>
- Dimas, D. & Giannopoulou, I. & Panias, D. (2009). Polymerization in sodium silicate solutions: A fundamental process in geopolymerization technology. *Journal of Materials Science* 44. 3719-3730. 10.1007/s10853-009-3497-5.
- Fiket, Ž., Galović, A., Medunić, G., Turk, M. F., Ivanić, M., Dolenec, M., ... Kniewald, G. (2018). Adsorption of rare earth elements from aqueous solutions using geopolymers. *Proceedings*, 2(10), 567. doi:10.3390/iecg_2018-05349
- Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production* 19, 1229–1238.
- Jeppu, G. P.; Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects *Journal of Contaminant Hydrology* 129–130, 46– 53 DOI: 10.1016/j.jconhyd.2011.12.001
- Muniz-Villarreal, M. & Ramírez, Alejandro & Sampieri, Silvia & Gasca-Tirado, Ramon & Reyes-Araiza, J., Rubio-Avalos, J. & Perez Bueno, Jose & Apatiga, L. & Zaldivar-Cadena, A.A., Amigó, V. (2011). The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer. *Materials Letters* 65, 995-998. 10.1016/j.matlet.2010.12.049.
- Pereao, O., Bode-Aluko, C., Fatoba, O., & Petrik, L., & Laatikainen, K. (2018). Rare earth elements removal techniques from water/wastewater: A review. *Desalination and Water Treatment* 130. 71-86. 10.5004/dwt.2018.22844.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V. (2007). Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *Journal of Material Science* 42, 3073–3080.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Bartzas, G. (2013). Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilization in ferronickel slag geopolymers. *Applied Clay Science* 73,

103–109.

- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Bartzas, G., Alevizos, G., (2017). Adsorption of scandium and neodymium on biochar derived after low-temperature pyrolysis of sawdust. *Minerals* 7, 200–218.
- Rosas, C. & Arredondo-Rea, S. & Gómez-Soberón, J. & Almaral, J. & Corral Higuera, R. & Chinchillas-Chinchillas, M.J. & Acuña-Agüero, O. (2014). Experimental study of XRD, FTIR and TGA techniques in geopolymeric materials. *International Journal for Housing Science and Its Applications* 4, 221–227.
- Rasaki, S.A., Bingxue, Z., Guarecuco, R., Thomas, T., Minghui, Y., (2019). Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review. *Journal of Cleaner Production* 213, 42–58.
- Souri, A., Golestani-Fard, F., Naghizadeh, R., Veisheh, S., (2015). An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment. *Applied Clay Science* 103, 34–39.
- Tan, T.H., Mo, K.H., Ling, T.-C., Lai, S.H., (2020). Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. *Environmental Technology and Innovation* 18, 100684.
- Van Gosen, B.S., Verplanck, P.L., Seal, R.R., II, Long, K.R., and Gambogi, J. (2017). Rare-earth elements, Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply*: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. O1–O31,
- Vavouraki, A.I., (2020). Utilization of industrial waste slags to enhance ground waste concrete based inorganic polymers. *Journal of Sustainable Metallurgy* 6, 383–399.
- Wu, F. C., Liu, B. L., Wu, K. T., & Tseng, R. L. (2010). A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.006>
- Yang, J.J., Lin, A., Li, X.L., Wu, Y., Zhou, W. and Chen, Z. (2013) China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. *Environmental Development*, 8, 131–136
- Zhou, B., Li, Z., & Chen, C. (2017). Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. *Minerals* 7(11), 203. <http://dx.doi.org/10.3390/min7110203>
- Živica V., Balkovic, S., Drabik, M. (2011). Properties of metakaolin geopolymer hardened

paste prepared by high-pressure compaction. *Construction and Building Materials*, 25, 2206-2213. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.004>.

B. Ελληνική Βιβλιογραφία

- Γιδαράκος, Ε., Αϊβαλιώτη, Μ. (2005). Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών κι Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους, Θεσσαλονίκη: Ζυγός
- Διαμαντόπουλος, Ε. 2004. Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων., Πανεπιστημιακές Παραδόσεις: Πολυτεχνείο Κρήτης
- Καμπεροπούλου, Κλ. (2018). *Διερεύνηση παραμέτρων αλκαλικής ενεργοποίησης αποβλήτων*, Διπλωματική Εργασία, σελ. 28, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Κατσιώτη- Μπεάζη, Μ. (2015). *Περιγραφή Ορυκτών Πόρων της Ελλάδας*, σελίδα 117-118. Διπλωματική Εργασία. Αθήνα: ΕΜΠ
- Καραχάλιος, Η. (2012). *Ανάλυση, σχεδιασμός και πειραματικός έλεγχος παραμορφώσεων υπερστατικού μεταλλικού πλαισίου εργαστηριακών δοκιμών για μεγάλα φορτία*. Διπλωματική Εργασία. Αθήνα: ΕΜΠ
- Λυμπεροπούλου Θ. (1996). *Προσδιορισμός και ανάκτηση σπάνιων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ*, Διδακτορική Εργασία, σελ. 9, Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Μαχαιράς, Ε. (2014). *Δυνατότητες οικονομικής αξιοποίησης αποβλήτων εκσκαφών και κατεδαφίσεων*, Διπλωματική Εργασία, σελ. 29, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Παναγιωτάτος, Γ. (2020). *Προσδιορισμός και ανάκτηση σκανδίου (Sc), από βιομηχανικό παραπροϊόν επεξεργασίας βωξίτη*, Διπλωματική Εργασία, σελ. 6, 60, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Σταθογιάννη Φ., (2010). *Κατανομή σπάνιων γαιών σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Κεντρικής Κρήτης*, Διπλωματική Εργασία, σελ. vii, 10, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Στέγγου, Α. 2015. 2015. *Θερμικές διεργασίες*. κεφ 6. Αθήνα: Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών.
- Τσίντζου, Μ. (2017). *Προσρόφηση σπάνιων γαιών σε ενεργά υλικά*. Διπλωματική Εργασία, σελ. , 11, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσιτούρας, Αλέξανδρος Δ. (2013). *Αξιοποίηση ελληνικών каоλινών στην τεχνολογία των γεωπολυμερών*. Διδακτορική Εργασία. Αθήνα: ΕΜΠ
- Τεκίδης, Σωκράτης-Κωνσταντίνος Π. (2011). *Αριστοποίηση σύνθεσης γεωπολυμερών από μετακαολίνη*, σελίδα 19. Διπλωματική Εργασία. Αθήνα: ΕΜΠ
- Χρυσικόπουλος, Κ. (2013). *Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων*.

Αθήνα: Τζιόλα