



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

# Υδροθερμική ανάκτηση Σκανδίου και Υτρίου από ερυθρά ιλύ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Γιαννής, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Νικόλαος Νικολαΐδης, Καθηγητής

Απόστολος Βουλγαράκης, Αναπληρωτής Καθηγητής

Χανιά, Οκτώβριος, 2021

"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 τη 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".

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου Απόστολο Γιαννή, χάριν της πολύτιμης καθοδήγησης και εύστοχων υποδείξεων του, ολοκλήρωσα επιτυχώς την εκπόνηση της πτυχιακής μου εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά για την συμβολή τους στην υλοποίηση της εργασίας μου, την κ. Saru Maria-Liliana που ανέλαβε την χημική ανάλυση των δειγμάτων σε ICP-MS του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης, όπως και επίσης και τον προσωπικό μου φίλο Bumba Jakub και τους συνεργάτες του στο Ινστιτούτο Έρευνας Χημικών Διεργασιών (Ακαδημία Επιστημών, Τσεχία) για την διεξαγωγή των αναλύσεων TGA, XRD και SEM-EDS της ερυθράς ιλύος. Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στο φίλο μου Ιωάννη Μουκαζή για την ανιδιοτελή βοήθεια και τα εποικοδομητικά σχόλια που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια, τους συγγενείς και φίλους μου για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση που έλαβα σε όλο το διάστημα των σπουδών μου.

## Περίληψη

Η ερυθρά ιλύς (EI) αποτελεί το κύριο στερεό παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου και ειδικότερα προκύπτει από την επεξεργασία του βωξίτη με τη μέθοδο Bayer για την εξαγωγή της αλουμίνας, πρόδρομης χημικής ένωσης του αλουμινίου. Εξαιτίας της ετερογένειας και της πληθώρας ορυκτών και χημικών στοιχείων που εμπεριέχει το πέτρωμα, η EI καταλήγει να διαθέτει, λόγω και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διύλιση του βωξίτη, πολύπλοκη ορυκτολογική και χημική σύσταση, σε συνδυασμό με υψηλό pH και λεπτόκοκκα σωματίδια. Κατά κανόνα, στα κύρια συστατικά της EI επικρατούν μεταλλικά οξείδια του σιδήρου, αλουμινίου, νατρίου, ασβεστίου και πυριτίου, ενώ εμπεριέχονται μέταλλα ιδιαίτερα υψηλής τεχνολογικής και οικονομικής σημασίας, που ανήκουν στις σπάνιες γαίες. Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση της υδροθερμικής έκπλυσης της ερυθράς ιλύος, ως αποτελεσματική μέθοδο για την ανάκτηση των περιεχόμενων μετάλλων, σκάνδιο (Sc) και ύτριο (Y). Ερευνήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου επεξεργασίας, αλλά και συγκέντρωσης ανόργανου οξέος και EDTA, στην επιλεκτική ανάκτηση Sc και Y. Διεξήχθησαν πειράματα υδροθερμικής έκπλυσης του σκανδίου και υτρίου, που διήρκεσαν 0.5, 1, 2 και 24 h υπό υποκρίσιμες συνθήκες (120, 140 και 160 °C), σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου χωρητικότητας 100 ml. Σε κάθε δοκιμή ο λόγος στερεού/υγρού διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 1 g EI ανά 20 ml υδατικού διαλύματος HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>, μοριακότητας 0.05, 0.1 και 0.2 M. Η επίδραση του EDTA στην απόδοση και επιλεκτικότητα έκπλυσης, διερευνήθηκε σε συγκεντρώσεις 0.002, 0.009, 0.017 και 0.034 M EDTA. Οι παραπάνω δοκιμές κατέδειξαν ότι η έκπλυση EI διάρκειας 1 ώρας σε θερμοκρασία 140 °C και με χρήση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M, οδήγησε σε σημαντικά αποτελέσματα ανάκτησης Sc (79%) και Y (100%). Η καλύτερη επιλεκτικότητα προς σπάνιες γαίες ελήφθη για έκπλυση με HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 0.2 M στους 140 °C, παρ' ότι οι αποδόσεις του Sc και Y ήταν μόνο 28% και 34%, αντίστοιχα. Αναφορικά με τα πειράματα της κινητικής, χρόνος επαφής 1 h επαρκεί για ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης Sc και Y, καθώς περαιτέρω αύξηση του χρόνου επαφής, προκαλεί σημαντική ελάττωση του βαθμού έκπλυσης του Sc, που πιθανολογείται στο σχηματισμό αδιάλυτου οξειδίου. Επιχειρώντας την ενίσχυση της επιλεκτικότητας και απόδοσης έκπλυσης των σπάνιων γαιών στα ανωτέρω διαλύματα με προσθήκη EDTA, δεν διαπιστώθηκε ουσιαστική βελτίωση της ανάκτησης. Τέλος, με στόχο την διερεύνηση του μηχανισμού έκπλυσης που οδηγεί σε επιλεκτική ανάκτηση των σπάνιων μετάλλων έναντι του Fe και Ti, έλαβε χώρα χαρακτηρισμός του υλικού, πραγματοποιώντας τις τεχνικές της χημικής ανάλυσης (ICP-MS), της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM-EDS).

## Abstract

Red mud (RM) is the main solid by-product of the aluminum industry and in particular results from the treatment of bauxite by the Bayer method for the extraction of alumina, a precursor of aluminum. Due to the heterogeneity and the abundance of minerals and chemical elements that the rock carries, RM ends up having, also due to the reactions that take place during the refining of bauxite, a complex mineralogical and chemical composition, combined with high pH and fine-grained particles. Mainly in the main components of RM, metal oxides of iron, aluminum, sodium, calcium and silicon predominate, while there are also metals of very high technological and economic importance, which belong to the rare earths. The object of the present work is the evaluation of hydrothermal leaching of red mud, as an effective method for the recovery of metal contents, scandium (Sc) and yttrium (Y). The optimal conditions of temperature and processing time as well as concentration of inorganic acid and EDTA in the selective recovery of Sc and Y, were investigated. Hydrothermal tests of scandium and yttrium leaching, lasting 0.5, 1, 2 and 24 h under subcritical conditions (120, 140 and 160 °C), were performed in 100 ml batch reactors. In each test, the solid / liquid ratio was kept constant and equal to 1 g RM per 20 ml of aqueous solution of HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HNO<sub>3</sub> of molar concentration equal to 0.05, 0.1 and 0.2 M. The effect of EDTA on leaching performance and selectivity was investigated at concentrations 0.002, 0.009, 0.017 and 0.034 M EDTA. The above tests showed that using 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for leaching RM for 1 hour at 140 °C, led to significant results of Sc (79%) and Y (100%) recovery rates. The best selectivity for rare earths was obtained for leaching with 0.2 M HNO<sub>3</sub> at 140 °C, although the yields of Sc and Y were only 28% and 34%, respectively. Regarding kinetic experiments, a contact time of 1 h is sufficient for satisfactory recovery rates of Sc and Y, as a further increase in contact time causes a significant decrease in the degree of leaching of Sc, which is likely to form insoluble oxide. Attempting to enhance the selectivity and leaching efficiency of the rare earths in the above solution by adding EDTA, no significant improvement in recovery was found. Finally, in order to investigate the leaching mechanism that leads to selective recovery of rare metals against Fe and Ti, characterization of the material took place, performing the techniques of chemical analysis (ICP-MS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM-EDS).

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	iii
Περίληψη .....	iv
Abstract .....	v
Κατάλογος Πινάκων .....	viii
Κατάλογος Εικόνων.....	ix
Κατάλογος Διαγραμμάτων.....	xi
Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 2 - Θεωρητικό μέρος .....	3
2.1 Βωξίτης .....	3
2.2 Μέθοδος Bayer.....	7
2.3 Αλουμίνιο.....	8
Αφθονία .....	8
Χρήσεις.....	8
Παραγωγή .....	10
2.4 Ερυθρά ιλύς .....	12
2.5 Σπάνιες γαίες.....	13
Σκάνδιο.....	16
Ύτριο.....	17
2.6 Μέθοδοι επεξεργασίας EI .....	18
Κεφάλαιο 3 - Πειραματικό μέρος .....	22
3.1 Χαρακτηρισμός EI .....	22
Μέτρηση υγρασίας.....	22
Ολική χώνευση για τον προσδιορισμό των μετάλλων .....	23
3.2 Παρασκευή αραιών διαλυμάτων οξέος .....	24
3.3 Υδροθερμική επεξεργασία .....	24
3.4 Απόδοση έκπλυσης και επιλεκτικότητα.....	28
3.5 Πειραματικός σχεδιασμός .....	29
Επίδραση θερμοκρασίας .....	29
Επίδραση χρόνου επεξεργασίας.....	30
Επίδραση συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος .....	30
Επίδραση συγκέντρωσης EDTA .....	30
3.6 Αναλυτικές μέθοδοι.....	31

Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, XRD .....	31
Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, TGA.....	32
Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM-EDS.....	33
Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS .....	33
Κεφάλαιο 4 - Αποτελέσματα & Συζήτηση .....	36
4.1 Προσδιορισμός υγρασίας και συγκέντρωσης των μετάλλων .....	36
4.2 Επίδραση θερμοκρασίας - απόδοση έκπλυσης .....	36
4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας - Επιλεκτικότητα.....	38
4.2.2 pH .....	39
4.3 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας- απόδοση έκπλυσης.....	40
4.3.1 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας - επιλεκτικότητα .....	43
4.3.2 pH .....	43
4.4 Επίδραση συγκέντρωσης οξέος - απόδοση έκπλυσης.....	44
4.5 Επίδραση συγκέντρωσης EDTA- απόδοση έκπλυσης .....	46
4.6. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, TGA .....	48
4.7 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, XRD.....	49
4.8 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM.....	51
Κεφάλαιο 5 - Συμπεράσματα και προτάσεις .....	55
5.1 Συμπεράσματα .....	55
5.2 Προτάσεις.....	55
Βιβλιογραφία.....	57
Ξενόγλωσση .....	57
Διαδικτυακή .....	59
Ελληνική .....	60

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Κοιτάσματα διασπορικών, γιββσιτικών και μποεμιτικών βωξιτών στον πλανήτη (Mukiza et al., 2019) .....	4
Πίνακας 2.2: Παγκόσμια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες τόνους (Swain et al., 2020) .....	5
Πίνακας 2.3: Σύνοψη της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνας σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2008-2017 (Swain et al., 2020) .....	11
Πίνακας 2.4: Ορυκτολογική, χημική σύσταση της EI, συμπεριλαμβανομένου του περιεχόμενου σε REEs (Swain et al., 2020).....	13
Πίνακας 3.1: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας .....	29
Πίνακας 3.2: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.....	30
Πίνακας 3.3: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος.....	30
Πίνακας 3.4: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της συγκέντρωσης του EDTA.....	31
Πίνακας 4.1: Περιεχόμενο σε μέταλλα του ακατέργαστου δείγματος ερυθράς ιλύος (Λίλιου, 2020) .....	36
Πίνακας 4.2: Συνθήκες έκπλυσης από όπου λήφθηκαν τα επεξεργασμένα δείγματα προς ανάλυση.....	48



## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Τύποι βωξίτη (α) μπουεμιτικός (β) γιββσιτικός (γ) διασπορικός .....	3
Εικόνα 2.2: Γεωγραφική κατανομή των βωξιτών βάσει της προέλευσης των υποκείμενων γεωλογικών στρωμάτων (Borra et al., 2016) .....	4
Εικόνα 2.3: Σημεία εξόρυξης βωξιτών στην περιοχή της Μεσογείου (www.eurare.org, 2017) .....	6
Εικόνα 2.4: Το αλουμίνιο έχει καθιερωθεί ως πρώτη ύλη για πολλά οικιακά αντικείμενα .	9
Εικόνα 2.5: Το αλουμίνιο αποτελεί κυρίαρχο στοιχείο ενός σύγχρονου αυτοκινήτου και αρχιτεκτονικής καινοτομίας .....	9
Εικόνα 2.6: Περιοδικός πίνακας που απεικονίζει την οικογένεια των REEs που αποτελείται από τις λανθανίδες συν το ύτριο και το σκάνδιο (USGS, 2002).....	13
Εικόνα 2.7: Γεωγραφική κατανομή αποθέσεων σπάνιων γαιών στον πλανήτη (Zhanheng, 2011) .....	16
Εικόνα 2.8: Τεχνητός ταμιευτήρας διάθεσης των υγρών υπολειμμάτων επεξεργασίας του βωξίτη.....	19
Εικόνα 2.9: Ο χείμαρρος EI πλημμύρισε χωριά και προκάλεσε ανεπανόρθωτες ζημιές στο κοντινό ανθρωπογενές και φυσικό περιβάλλον .....	19
Εικόνα 2.10: Χρήση της EI ως συστατικό στην παραγωγή δρόμων (Evans, 2016).....	20
Εικόνα 2.11: Η EI ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τούβλων που χρησιμοποιούνται για την ανέγερση κατοικιών (Evans, 2016) .....	20
Εικόνα 3.1: Ερυθρά ιλύς σε μορφή σκόνης ύστερα από λειοτρίβηση .....	22
Εικόνα 3.2: Ζυγός ακριβείας, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων .....	23
Εικόνα 3.3: Φούρνος ξήρανσης, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων .....	23
Εικόνα 3.4: Πειραματική διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα. Με λευκό χρώμα παριστάνεται ο δειγματοφορέας του υλικού προς επεξεργασία (www.toptionlab. com) ....	25
Εικόνα 3.5: Ηλεκτρικός κλίβανος Nabertherm με κεραμικά τοιχώματα και με δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας θέρμανσης. Φαίνεται επίσης ο απαγωγός των αεαρίων, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων .....	26
Εικόνα 3.6: Ζεύγος υδροθερμικών αντιδραστήρων κατά τη διάρκεια αργής ψύξης, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων .....	26
Εικόνα 3.7: Το διαλυμένο μέρος της EI στο οξύ συλλέγεται σε πλαστικό φιαλίδιο .....	26
Εικόνα 3.8: Μηχάνημα φυγοκέντρισης με ειδικούς υποδοχείς για κυλινδρικά φιαλίδια, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων .....	27
Εικόνα 3.9: Διαχωρισμός υπερκείμενης φάσης οξέος από το υπόλειμμα EI .....	27
Εικόνα 3.10: Διήθηση υπό κενό σε κωνικό ηθμό με σκοπό την έκπλυση της επεξεργασμένης EI .....	28

Εικόνα 3.11: Φορητό πεχάμετρο με δυνατότητα ηλεκτρονικής ένδειξης του pH και της θερμοκρασίας, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων .....	28
Εικόνα 3.12: Σύστημα μέτρησης της περίθλασης των ακτίνων X (Bunaciu et al., 2015) ...	32
Εικόνα 3.13: Βασικά μέρη ενός φασματομέτρου μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) .....	35
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI πριν την επεξεργασία με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)] .....	52
Εικόνα 4.2: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 120 °C με 0.1 M HCl, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)] .....	52
Εικόνα 4.4: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 140 °C με 0.1 M HCl, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)] .....	53
Εικόνα 4.5: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 120 °C με 0.1 M HCl και EDTA 0.034 M, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)] .....	53
Εικόνα 4.6: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 140 °C με 0.1 M HCl και EDTA 0.034 M, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)] .....	54

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1 Εγχώρια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2009-2018 (www.statista.com, 2021).....	6
Διάγραμμα 2.2: Παραγωγή αλουμίνας και δημιουργία του παραπροϊόντος της ερυθράς ιλύος (Liao & Shih, 2016) .....	7
Διάγραμμα 2.3: Γεωγραφική κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνας σε χιλιάδες τόνους για το έτος 2020 (www.statista.com, 2021).....	12
Διάγραμμα 2.4: Κατανομή των μετάλλων σπάνιων γαιών στα περισσότερα εκμεταλλεύσιμα ορυκτά (Makanyire et al., 2016) .....	14
Διάγραμμα 2.5: Παγκόσμια αποθέματα σπάνιων γαιών για το έτος 2010 (Zhanheng, 2011) .....	16
Διάγραμμα 2.6: Παγκόσμια προμήθεια μετάλλων σπάνιων γαιών για το έτος (α) 2009 και (β) 2019 (www.statista.com, 2019; Zhanheng, 2011).....	16
Διάγραμμα 2.7: Χρήσεις του σκανδίου (Makanyire et al., 2016) .....	17
Διάγραμμα 4.1: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HCl, συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	36
Διάγραμμα 4.2: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HNO <sub>3</sub> , συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	37
Διάγραμμα 4.3: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	38
Διάγραμμα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση έκπλυσης των μετάλλων με χρήση οξέων συγκέντρωσης 0.2 M, μετά από 1 h.....	39
Διάγραμμα 4.5: Μεταβολή του pH του τελικού διαλύματος έκπλυσης με χρήση διαφορετικών οξέων (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ), συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση 0.2 M, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20).....	39
Διάγραμμα 4.6: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HCl, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	40
Διάγραμμα 4.7: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HNO <sub>3</sub> συναρτήσει του χρόνου (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20) ...	41
Διάγραμμα 4.8: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> συναρτήσει του χρόνου επαφής (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	42
Διάγραμμα 4.9: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στην απόδοση έκπλυσης των μετάλλων σε θερμοκρασία 140 °C, με χρήση διαφορετικών οξέων (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ) μοριακότητας 0.2 M .....	43

Διάγραμμα 4.10: Μεταβολή του pH του τελικού διαλύματος έκπλυσης με χρήση διαφορετικών οξέων (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> ), συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (συγκέντρωση 0.2 M, θερμοκρασία έκπλυσης: 120, 140 και 160 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	44
Διάγραμμα 4.11: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	44
Διάγραμμα 4.12: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	45
Διάγραμμα 4.13: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 160 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	45
Διάγραμμα 4.14: Απόδοση έκπλυσης σκανδίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	46
Διάγραμμα 4.15: Απόδοση έκπλυσης υτρίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	47
Διάγραμμα 4.16: Απόδοση έκπλυσης σκανδίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	47
Διάγραμμα 4.17: Απόδοση έκπλυσης υτρίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20) .....	48
Διάγραμμα 4.18: (α) TGA (β) Καμπύλες DTG του ακατέργαστου και υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος EI, με προσθήκη και χωρίς EDTA σε διάλυμα HCl 0.1 M .....	49
Διάγραμμα 4.19: Ακτινόγραμμα XRD που αφορά (α) ακατέργαστο και υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα EI με (β) HCl 0.1 M 120 °C (γ) HCl 0.1 M 140 °C (δ) HCl 0.1 M 120 °C 0.034 M EDTA (ε) HCl 0.1 M 140 °C 0.034 M EDTA.....	51

# Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή

Το αλουμίνιο αποτελεί το περισσότερο διαδεδομένο μη σιδηρούχο μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως στις κατασκευές, αερομεταφορές, παραγωγή αυτοκινήτων, καθημερινές προμήθειες, οικιακές συσκευές και μηχανολογικό εξοπλισμό (Wang et al., 2019). Η παραγωγή του αλουμινίου σε βιομηχανική κλίμακα γίνεται κατεξοχήν μέσω της επεξεργασίας του βωξίτη που διεξάγεται σε δύο διακριτά στάδια και περιλαμβάνει (α) την παραγωγή της αλουμίνας μέσω της μεθόδου Bayer, (β) την ηλεκτρολυτική διάσπαση του προϊόντος της διεργασίας Bayer σε αλουμίνιο με βάση την κοινή βιομηχανική πρακτική Hall-Héroult (Balomenos et al., 2011). Σύμφωνα με τη μέθοδο Bayer, τα περιεχόμενα οξειδία του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ή αλλιώς αλουμίνα διαχωρίζονται από τον βωξίτη σε ισχυρά αλκαλικές συνθήκες έκπλυσης αυτού. Η δημιουργία της αλουμίνας, που αποτελεί την πρόδρομη χημική ένωση του αλουμινίου, συνοδεύεται κατά κανόνα από την παραγωγή ενός ενδιάμεσου παραπροϊόντος. Πρόκειται για ένα χαρακτηριστικά κοκκινωπό αιώρημα στερεών και νερού, το οποίο ονομάζεται ερυθρά ιλύς (EI) ή red mud (RM). Εξίσου διαδεδομένος είναι και ο όρος υπόλειμμα βωξίτη ή bauxite residue. Πρόκειται για το κύριο παραπροϊόν της διαδικασίας παραγωγής αλουμίνας, το τμήμα κυρίως του βωξίτη που δεν αντιδρά και συνιστά κατ' ουσίαν απόβλητο υψηλού pH, που κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10-13. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για κάθε 1 t οξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) παράγεται ποσότητα ερυθράς ιλύος περίπου ίση με 1.5 - 2 t, η έντονη μεταλλευτική δραστηριότητα που εντοπίζεται στο αλουμίνιο και η ευρύτατη χρήση του, συμβάλει έμμεσα στην παραγωγή EI ίση 120 Mt σε ετήσια βάση (Liu & Naidu, 2014; Rivera et al., 2018). Η τεράστια παραγόμενη ποσότητα σε συνδυασμό με την υψηλή αλκαλικότητα και τη συγκέντρωση σε φυσικά ραδιενεργά στοιχεία καθιστά τη διάθεση της EI ένα κρίσιμο ζήτημα περιβαλλοντικού χαρακτήρα που δύναται να απειλήσει κατ' επέκταση τον άνθρωπο (Khairul et al., 2019). Σημειώνεται ότι τα επίπεδα της απόθεσής της είναι εξίσου υψηλά, δεδομένου ότι μέχρι το 2015 είχαν συσσωρευθεί συνολικά 4000 Mt EI (Zhang et al., 2017). Η EI συνήθως εναποτίθεται σε ειδικά διαμορφωμένους επίγειους χώρους με τη μορφή ξηρής στοίβαξης, στο έδαφος σε σωρούς και σε λιμνοδεξαμενές ή απελευθερώνεται απευθείας σε υδάτινους αποδέκτες, όπως η θάλασσα, λίμνες ή ποτάμια, εντείνοντας το κίνδυνο περιβαλλοντικής υποβάθμισης τόσο του εδάφους, όσο και του νερού (Evans, 2016). Πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί το ατύχημα το 2009, στο χώρο εναπόθεσης της ερυθράς ιλύος του εργοστασίου Ajka που εδρεύει στην Ουγγαρία, το οποίο οφειλόταν σε αστοχία ενός εκ των φραγμάτων και προκάλεσε όχι μόνο την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, αλλά απώλεια ανθρώπινων ζωών (Wikipedia, 2019).

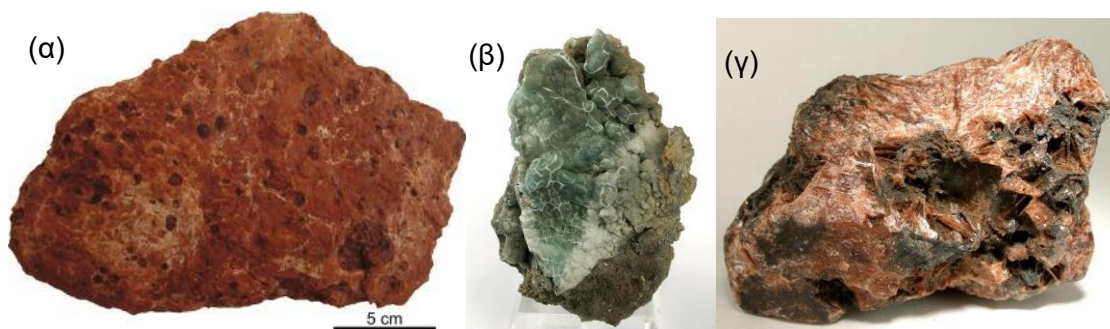
Η EI είναι πλούσια σε πολύτιμα συστατικά περιέχοντας σημαντικές ποσότητες μεταλλικών οξειδίων, ειδικότερα συναντώνται  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και  $\text{TiO}_2$ . Εξαιτίας αυτών των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών που εμφανίζει, έχουν προταθεί ποικίλοι τομείς ανακύκλωσης μεγάλης ποσότητας EI. Δύναται να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο ενός εμπορικού προϊόντος, για παράδειγμα στην κατασκευή δρόμων ή δομικών υλικών όπως το τσιμέντο, σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως αποκατάσταση εδαφών ή ως συστατικό τροφοδοσίας σε βιομηχανικές διεργασίες, όπως στη βιομηχανία χάλυβα και σιδήρου (Kumar et al., 2006). Η EI είναι πάραυτα πολύτιμη πηγή σε κρίσιμα μέταλλα όπως χρώμιο, βανάδιο, γαδολίνιο, ψευδάργυρο, ζirkόνιο, ταντάλιο, νιόβιο και σπάνιες γαίες, οι οποίες περιλαμβάνουν τις λανθανίδες, το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y), αλλά βρίσκονται παρόλα αυτά σε ιχνοποσότητες. Πρόκειται για μέταλλα ιδιαίτερα αυξημένου τεχνολογικού ενδιαφέροντος, ενώ έχουν διερευνηθεί σε βάθος αποδοτικές μέθοδοι επαναχρησιμοποίησης της EI, μέσω ανάκτησης των περιεχόμενων πολύτιμων αυτών μετάλλων (Narayanan et al., 2020). Μεταξύ αυτών των

στοιχείων, επιχειρείται η επιλεκτική ανάκτηση του Sc και Y, εφαρμόζοντας ήπια υδροθερμική έκπλυση της EI σε υποκρίσιμες συνθήκες. Εν προκειμένω, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, χρόνου επαφής, προσθήκης EDTA και συγκέντρωσης ανόργανων οξέων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) στην αποτελεσματικότητα και επιλεκτικότητα της έκπλυσης υπό υποκρίσιμες συνθήκες, σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch). Η υδροθερμική επεξεργασία θεωρείται μια καινοτόμος, πολύ αποδοτική και οικονομική μέθοδος που αποσκοπεί στην αξιοποίηση της EI ως δευτερογενή πόρο υψηλής οικονομικής αξίας μετάλλων. Μια τέτοια προσέγγιση σε συνδυασμό με την ενδεχόμενη αφομοίωση των υπολειμμάτων που θα προκύψουν, συνδράμει στην επίλυση των προβλημάτων διάθεσης της EI, ενισχύοντας έμπρακτα το στόχο της κυκλικής οικονομίας περί επίτευξης βιομηχανικών διεργασιών μηδενικών αποβλήτων.

## Κεφάλαιο 2 - Θεωρητικό μέρος

### 2.1 Βωξίτης

Για την παραγωγή του αλουμινίου χρησιμοποιείται ως κύρια ορυκτή πρώτη ύλη ο βωξίτης. Το όνομα "Βωξίτης" προέρχεται από το "Baux-de-Provence", το γαλλικό χωριό όπου το ορυκτό ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1821 από τον Γάλλο γεωλόγο Pierre Berthier ([www.european-aluminum.eu](http://www.european-aluminum.eu)). Πρόκειται για μια πηγή ενός πλήθους ορυκτών μορφών του υδροξειδίου του αργιλίου. Οι επικρατέστερες κρυσταλλικές δομές που συναντώνται στο μητρικό πέτρωμα είναι ο βοημίτης ή μπουεμίτης ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ), ο υδραργιλίτης ή γιββσίτης ( $\text{Al(OH)}_3$ ) και ο διασπορίτης ( $\alpha\text{-AlO(OH)}$ ) (Εικόνα 2.1). Ο βωξίτης είναι πέτρωμα συνήθως πτωχό σε ποσότητες αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), γκαιτίτη ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), ανατάση ( $\text{TiO}_2$ ), καολινίτη ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) και ιλμενίτη ( $\text{FeTiO}_3$ ) (Borra et al., 2016; Khairul et al., 2019). Με βάση τις κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις, ο βωξίτης κατηγοριοποιείται σε 3 είδη και περιλαμβάνει τους διασπορικούς, γιββσιτικούς και μπουεμιτικούς, οι οποίοι κατανέμονται γεωγραφικά στον πλανήτη, όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 2.1 (Mukiza et al., 2019). Είναι φανερό ότι τα μεταλλεύματα βωξίτη διασπορικού και μπουεμιτικού τύπου απαντώνται κυρίως στην Ευρώπη, ενώ οι γιββσιτικοί βωξίτες συναντώνται στις υπόλοιπες ηπείρους. Μια πρόσθετη ταξινόμηση των βωξιτών υφίσταται με βάση το γεωλογικό υπόβαθρο που εμπεριέχει τα εν λόγω μεταλλεύματα, κατατάσσοντας τους πάλι σε δύο κύριες κατηγορίες. Οι βωξίτες, επομένως ομαδοποιούνται στους λατεριτικούς ή μεταμορφωμένους, όταν το υπόστρωμα είναι αργιλοπυριτικής φύσης και στους ιζηματογενείς, με τα κύρια στρώματα στη τελευταία κατηγορία να είναι ανθρακικής και καρστικής προέλευσης, όπου οφείλεται και η ονομασία των καρστικών βωξιτών (Borra et al., 2019). Γεωγραφικά, οι βωξίτες που βρίσκονται σε καρστικά υποστρώματα, αποτελούν την πλειονότητα των κοιτασμάτων που εντοπίζονται στην Ευρώπη, την Τζαμάικα, την Κίνα και τη Ρωσία (Εικόνα 2.2). Συνολικά στην υφήλιο, οι καρστικοί βωξίτες αντιστοιχούν περίπου στο 12% των συνολικών αποθεμάτων (Borra et al., 2016; Wang & Liu, 2021).



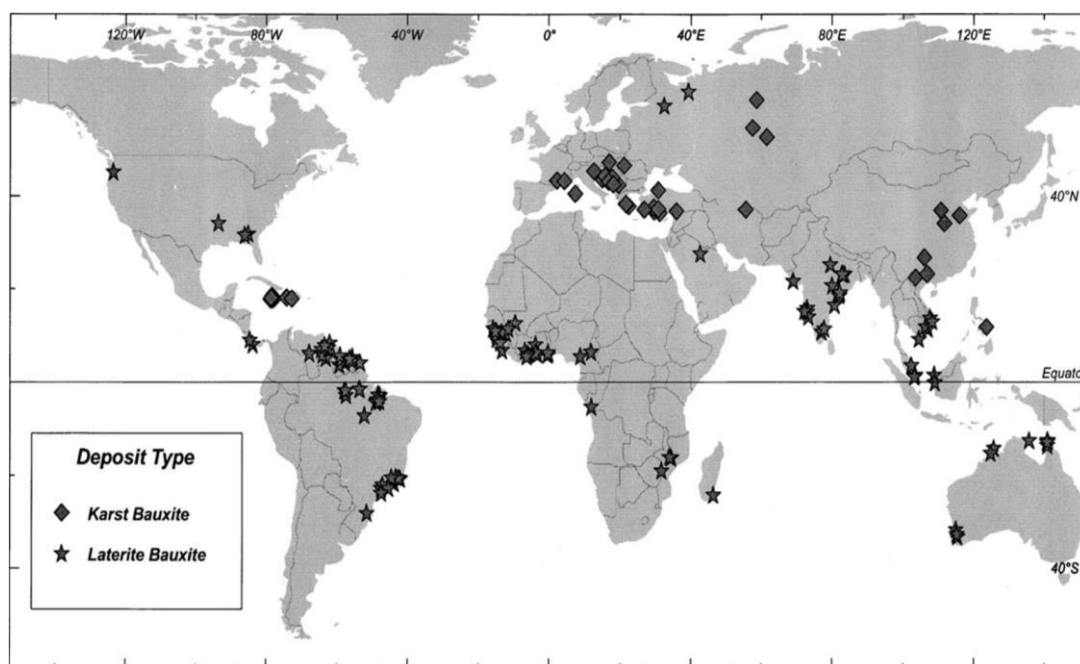
Εικόνα 2.1: Τύποι βωξίτη (α) μπουεμιτικός (β) γιββσιτικός (γ) διασπορικός

Η εκμετάλλευση των βωξιτικών κοιτασμάτων είναι αρκετά εκτεταμένη και παρουσιάζει αλματώδη μεγέθυνση καταδεικνύοντας πόσο απαραίτητη είναι σαν πρώτη ύλη για τις σύγχρονες διογκωμένες καταναλωτικές απαιτήσεις. Στατιστικές μελέτες της Γεωλογικής Υπηρεσίας Ηνωμένων Πολιτειών που αποτυπώνονται στον Πίνακα 2.2, έχουν δείξει πως η παγκόσμια παραγωγή κατά τη χρονική περίοδο 2008-2017, έχει αυξηθεί δραματικά, προσεγγίζοντας ποσοστό αύξησης ίσο με 36% (Swain et al., 2020). Τα επίπεδα εξόρυξης ανά χώρα συναρτώνται άμεσα από τα διαθέσιμα κοιτάσματα της εκάστοτε περιοχής. Συγκεκριμένα, τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη εκτιμώνται από 55000 έως 75000 Mt, ενώ τα κοιτάσματα που

εντοπίζονται και στις 5 ηπείρους είναι κατανεμημένα ως εξής: Αφρική (32%), Ωκεανία (23%), Νότια Αμερική και Καραϊβική (21%), Ασία (18%) και Ευρώπη (6%) (Mukiza et al., 2019).

Πίνακας 2.1: Κοιτάσματα διασπορικών, γιββοσιτικών και μποεμιτικών βωξιτών στον πλανήτη (Mukiza et al., 2019)

Είδος βωξίτη	Χώρα
Γιββοσιτικός	Ινδία, Αυστραλία, Γκάνα, Βραζιλία, Γουιάνα, Τζαμάικα, Μαλαισία, Σιέρρα Λεόνε, Γουινέα, Σουρινάμ, Βενεζουέλα, Ινδονησία
Μποεμιτικός	Γουινέα, Ουγγαρία
Διασπορικός	Κίνα, Ελλάδα, Τουρκία, Ρουμανία



Εικόνα 2.2: Γεωγραφική κατανομή των βωξιτών βάσει της προέλευσης των υποκείμενων γεωλογικών στρωμάτων (Borra et al., 2016)

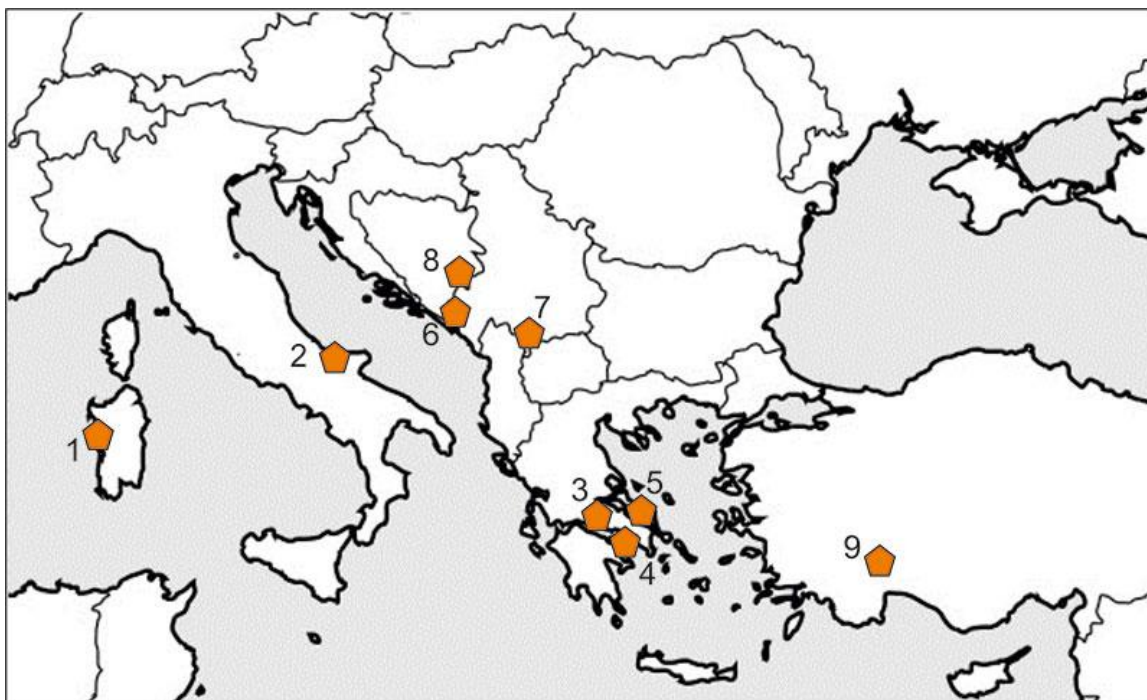
Επομένως, στην ήπειρο της Αφρικής οι αποθέσεις βωξίτη εκτιμώνται ότι είναι οι υψηλότερες, ενώ υπό το πρίσμα της παραγωγής σύμφωνα με το Πίνακα 2.2, σημαντική προσφορά έχουν χώρες όπως η Γκάνα, η Σιέρα Λεόνε και η Γουινέα που κατατάσσεται 3<sup>η</sup> στην παγκόσμια παραγωγή βωξίτη για το 2017. Στην ήπειρο της Ωκεανίας με εξίσου σημαντικές ποσότητες κοιτασμάτων, για το 2017 η Αυστραλία αποτελεί τη μεγαλύτερη παγκοσμίως χώρα παραγωγός βωξίτη. Στη Ν. Αμερική και Καραϊβική, κυρίως η Τζαμάικα και η Βραζιλία έχουν αξιόλογη παραγωγή βωξίτη, με την τελευταία να καταλαμβάνει την 4<sup>η</sup> θέση σε παγκόσμια κλίμακα. Στις ασιατικές χώρες, εντατική παραγωγή βωξίτη λαμβάνει χώρα στη Σαουδική Αραβία, το Καζακστάν και την Ινδονησία, ενώ στην Ινδία και στην Κίνα, η παραγωγή βωξίτη, τις κατατάσσει στην 2<sup>η</sup> και 5<sup>η</sup> θέση στην παγκόσμια λίστα. Μάλιστα, τα αποθέματα της Κίνας σε βωξίτη εκτιμώνται σε 3700 Mt (Wang et al., 2021). Στην Ευρωπαϊκή Ήπειρο (Εικόνα 2.3), η παραγωγή του βωξίτη μοιράζεται στην Κεντρική Ευρώπη, ιδίως στην Ουγγαρία, στη Ρωσία, όπου αποδίδεται το μεγαλύτερο μερίδιο παραγωγής και στη νοτιοανατολική Ευρώπη, με την παραγωγή του βωξίτη να εντοπίζεται στην Τουρκία, στη Βοσνία και Ερζεγοβίνη, στο Κόσοβο, στο Μοντενέγκρο, στην Ιταλία και στην Ελλάδα (www.eurare.org, 2017).



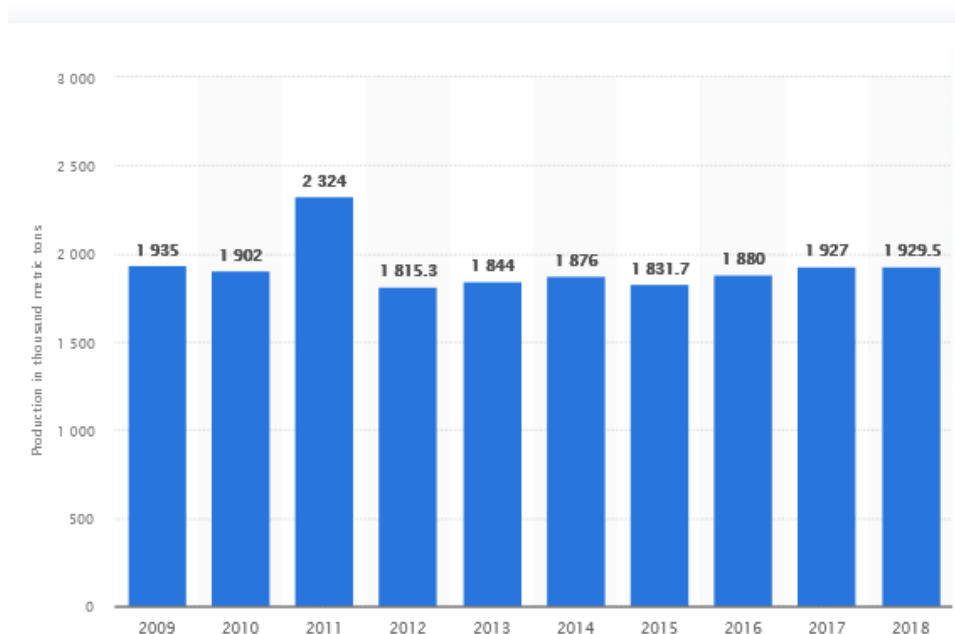
Πίνακας 2.2: Παγκόσμια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες τόνους (Swain et al., 2020)

Country	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Australia	64,038	65,231	68,414	69,976	76,282	81,119	78,632	80,910	83,517	87,898
Bosnia and Herzegovina	1,018	556	844	686	800	657	605	787	641	600
Brazil	28,098	26,074	32,028	33,625	34,988	33,896	36,308	37,057	39,244	38,500
China	35,000	40,000	44,000	45,000	47,000	50,400	59,200	65,000	65,000	70,000
Dominican Republic	400	–	–	–	11	770	1,446	1,724	7	–
Fiji	–	–	–	50	300	343	376	172	58	119
Ghana	796	490	595	236	710	817	906	1,026	1,015	1,500
Greece	2,176	1,935	1,902	2,324	1,816	1,844	1,873	1,832	1,848	1,900
Guinea	16,000	13,600	15,300	15,696	16,041	16,900	17,258	16,300	31,500	46,160
Guyana	2,109	1,485	1,083	1,818	2,210	1,649	1,602	1,498	1,500	1,500
Hungary	511	267	307	155	144	94	14	8	17	20
India	21,210	16,000	18,000	13,000	15,300	20,664	22,636	27,757	23,886	22,909
Indonesia	17,000	15,000	27,000	40,644	31,443	57,024	2,555	472	1,400	2,900
Iran	715	522	681	847	892	789	748	862	800	800
Jamaica	14,636	7,817	8,540	10,189	9,339	9,435	9,677	9,629	8,540	8,245
Kazakhstan	5,160	5,130	5,310	5,495	5,170	5,192	4,516	4,683	4,801	5,000
Malaysia	295	263	124	183	122	209	3,665	35,000	3,000	2,000
Mexico	–	–	–	14	96	–	–	–	–	–
Montenegro	672	46	61	159	–	61	155	50	400	800
Mozambique	5	4	9	10	8	7	3	5	1	2
Pakistan	25	11	10	9	30	27	30	31	90	100
Russia	5,675	5,775	5,690	5,943	5,700	6,028	6,293	5,900	5,431	5,523
Saudi Arabia	–	–	–	206	760	1,044	1,096	1,148	3,843	4,125
Sierra Leone	954	757	1,089	1,300	776	616	1,161	1,334	1,369	1,788
Solomon Islands	–	–	–	–	–	–	–	292	238	1,503
Suriname	5,333	3,388	3,104	3,236	2,873	2,706	2,708	1,600	–	–
Tanzania	21	123	30	38	59	34	26	26	25	25
Turkey	820	1,473	1,311	1,025	1,521	795	1,091	1,050	1,300	1,000
United States	NA	NA	NA	–	–	–	–	–	–	–
Venezuela	4,192	4,267	2,500	2,455	2,286	2,341	2,346	992	900	750
Vietnam	80	80	80	100	100	482	1,090	1,150	1,419	2,400
Total	227,000	210,000	238,000	254,000	257,000	296,000	258,000	298,000	282,000	308,000

Στην Ελλάδα, τα κύρια σημεία εξόρυξης επικεντρώνονται στο κεντρικό τμήμα της που περιλαμβάνει τις αποθέσεις στις περιοχές Παρνασσός-Γκιώνα-Ελικώνα, Μάρμαρα και Εύβοια. Τα ελληνικά αποθέματα σε βωξίτη υπολογίζονται σε περίπου 130 Mt. Η μέση χημική σύνθεση των δειγμάτων ελληνικού βωξίτη διαφέρει από τα κοιτάσματα προέλευσης από την Αφρική, τη Ν. Αμερική, την Ασία και την Ωκεανία. Ειδικότερα, το περιεχόμενο των ελληνικών βωξιτών συνίσταται σε:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (49-65%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18-24%),  $\text{SiO}_2$  (3-5%),  $\text{CaO}$  (0.5-1.0%),  $\text{TiO}_2$  (2-2.5%) και απώλεια πύρωσης (10-14%), συμπεριλαμβανομένου ιχνών ψευδαργύρου, γαλλίου, νικελίου, βαναδίου, ζirkονίου, νιόβιου, θορίου, ουρανίου και σπάνιων γαιών ή Rare earth elements, REEs (Anagnostou, 2017; Binnemans et al., 2013; [www.mininggreece.gr](http://www.mininggreece.gr)). Η συνολική συγκέντρωση REEs κυμαίνεται από 192 έως 1109 ppm στους ελληνικούς βωξίτες, η οποία θεωρείται υψηλότερη σε σύγκριση με άλλες αποθέσεις (Gamaletsos et al., 2018). Η εγχώρια εκμετάλλευση των βωξιτικών κοιτασμάτων λαμβάνει χώρα συστηματικά, για πρώτη φορά το 1925 στην περιοχή του Παρνασσού, ενώ έκτοτε η Ελλάδα κατατάσσεται στους μεγαλύτερους παραγωγούς βωξίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση, συμμετέχοντας ενεργά και σε εξαγωγές ορυκτών σε διεθνές επίπεδο. Υπολογίζεται ότι η ετήσια παραγωγή από το 2009 έως το 2018, όπως παριστάνεται στο *Διάγραμμα 2.1*, κυμαίνεται σε σταθερά επίπεδα που προσεγγίζουν τους 2 Mt. Συνεπώς, η βιομηχανία εξόρυξης βωξίτη-αλουμίνας-αλουμινίου έχει ιδιαίτερα σημαίνοντα ρόλο στην ελληνική οικονομία, μιας και παρέχει 40000 θέσεις εργασίας, ενώ συνεισφέρει μέσω εξαγωγών των προϊόντων αλουμινίου στο 1% του ΑΕΠ ([www.statista.com](http://www.statista.com), 2021).



Εικόνα 2.3: Σημεία εξόρυξης βωξιτών στην περιοχή της Μεσογείου (www.eurare.org, 2017)



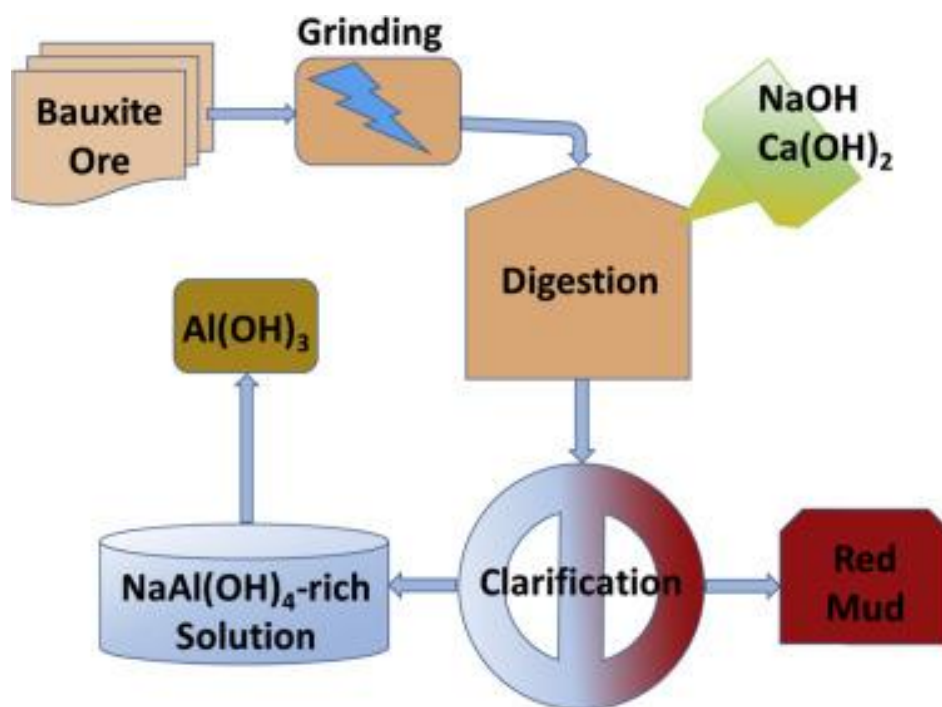
Διάγραμμα 2.1 Εγχώρια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2009-2018 (www.statista.com, 2021)

Τρεις βιομηχανίες εξόρυξης βωξίτη δραστηριοποιούνται αυτή την περίοδο στην Ελλάδα, S&B ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ, Delphi Distomo SA και ELMIN SA, με συνολική παραγωγή που ξεπερνά 2.5 Mt/έτος. Με βάση δεδομένα εξαγωγών του 2005, οι συνολικές ποσότητες έφτασαν τους 0.9 Mt. Εκτός Ελλάδας, τους κύριους καταναλωτές αποτελούν οι χώρες της Ε.Ε., αλλά και η Ρωσία, η Ουκρανία και η Ρουμάνια, ενώ εντός επικράτειας η κύρια αφομοίωση του βωξίτη (1.5 Mt/έτος) πραγματοποιείται από την "Αλουμίνιο της Ελλάδος". Πρόκειται για τη μοναδική εταιρεία που συγχρόνως επεξεργάζεται το βωξίτη μέσω της μεθόδου Bayer για εξαγωγή οξειδίων του αργιλίου, τα οποία μετέπειτα μετατρέπεται σε αλουμίνιο

(Anagnostou, 2017). Παρόμοια τάση συναντάται και παγκοσμίως, με το 95% του βωξίτη που εξορύσσεται, να προορίζεται για την παραγωγή αλουμίνας και κατ' επέκταση αλουμινίου (Wang et al., 2019). Άλλες χρήσεις του βωξίτη είναι μικρότερης κλίμακας σε σχέση με τις μεταλλουργικές και αφορούν τη χρήση του ως πρώτη ύλη στην τσιμεντοβιομηχανία, στην παραγωγή χυτοσιδήρου, θερμομονωτικών και λειαντικών υλικών ([www.mininggreece](http://www.mininggreece.gr)).

## 2.2 Μέθοδος Bayer

Το καθαρό οξείδιο του αλουμινίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), που ονομάζεται αλουμίνα, εξάγεται από τον βωξίτη μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται διύλιση ή εξευγενισμός (refining), εξ ου και η ονομασία των αντίστοιχων εργοστασίων ως alumina refineries. Η διεργασία αυτή αναπτύχθηκε και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Karl Josef Bayer πριν από 110 χρόνια και έκτοτε έχει γίνει ο ακρογωνιαίος λίθος της βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου παγκοσμίως (Hind et al., 1999; [www.rsc.org](http://www.rsc.org)). Η μέθοδος αυτή αποτελείται από δύο στάδια που περιλαμβάνει επιγραμματικά (α) τη διαδικασία χώνευσης του βωξίτη χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ), η οποία επιτρέπει τον διαχωρισμό του υδροξειδίου του αργιλίου από το λεγόμενο «υπόλειμμα βωξίτη», ενώ (β) ακολουθεί το στάδιο της πύρωσης που αφαιρεί την περιεκτικότητα σε νερό του υδροξειδίου και παραλαμβάνεται μεταλλουργική υψηλής ποιότητας αλουμίνα ([www.european-aluminum.eu](http://www.european-aluminum.eu)). Η παραγωγή της αλουμίνας μέσω της διαδικασίας Bayer παριστάνεται στο Διάγραμμα 2.2, ενώ ακολουθεί επεξήγηση των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Η υδρομεταλλουργική μέθοδος εμπλουτισμού του βωξίτη συγκεντρώνει μια πληθώρα πλεονεκτημάτων, για παράδειγμα χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση και απουσία πολύπλοκων διεργασιών, συντελώντας στην ευρεία καθιέρωση της (95%) ανάμεσα σε άλλες (Wang et al., 2019).



Διάγραμμα 2.2: Παραγωγή αλουμίνας και δημιουργία του παραπροϊόντος της ερυθράς ιλύος (Liao & Shih, 2016)

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται ο βωξίτης ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποσότητες 1.9-3.6 t για κάθε t παραγόμενης αλουμίνας. Η διαδικασία ξεκινά με την άλεση του πετρώματος (grinding), την

ομογενοποίηση και κατόπιν την ανάμειξη με πυκνό διάλυμα NaOH και οξειδίου του ασβεστίου ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) στους 175 °C και σε υψηλή πίεση. Επιτυγχάνεται έτσι μέσω της χώνευσης (digestion) του μεταλλεύματος (bauxite ore), η μετατροπή της ένυδρης αλουμίνης σε διάλυμα αργιλικού νατρίου ( $\text{AlO}_2\text{Na}$ ), το οποίο στη συνέχεια διαυγάζεται (clarification) προς εξαγωγή υδροξειδίου του αργιλίου ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Το ρεύμα που διαχωρίζεται κατά τη διαύγαση του μεταλλοφόρου διαλύματος, αποτελεί τα αδιάλυτα συστατικά που συνιστούν ένα ιλυώδες αλκαλικό υπόλειμμα που ονομάζεται ερυθρά ιλύς (red mud) και το οποίο απορρίπτεται, αφού προηγηθεί πλύση αυτού.

## 2.3 Αλουμίνιο

### Αφθονία

Το αλουμίνιο διαθέτει ένα ευρύ φάσμα μοναδικών ιδιοτήτων που συμβάλλει στη μετάβαση σε προϊόντα χαμηλών εκπομπών άνθρακα, ελαφρύτερα αυτοκίνητα, ενεργειακά αποδοτικά κτίρια και ανακύκλωση. Το αλουμίνιο χυτεύεται σε πλινθώματα και έτσι δύναται να προσφέρει σχεδόν απεριόριστες δυνατότητες στο σχεδιασμό προϊόντων σε οποιαδήποτε μορφή απαιτείται. Σήμερα, το αλουμίνιο είναι το δεύτερο πιο χρησιμοποιούμενο μέταλλο στον κόσμο μετά το χάλυβα, συγκεντρώνοντας μια πληθώρα πλεονεκτημάτων.

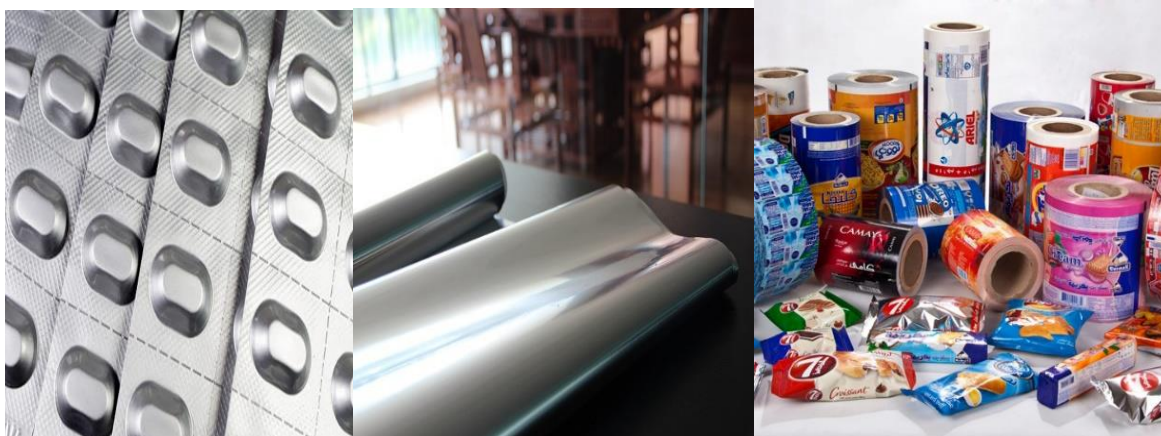
Εκτιμάται ότι 1 δισεκατομμύριο τόνοι αλουμινίου έχουν παραχθεί από το 1886 και το 75% από αυτό το μέταλλο χρησιμοποιείται ακόμη και σήμερα. ([www.european-aluminum.eu](http://www.european-aluminum.eu)). Επίσης, είναι το περισσότερο διαδεδομένο μη σιδηρούχο μέταλλο και αυτό οφείλεται στις ιδιαίτερες ιδιότητές του. Το αλουμίνιο ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1825 από τον Hans Oersted και προέρχεται από το λατινικό όνομα για τη στυπτηρία, “alumen”, που σημαίνει πικρό αλάτι. Έχει ατομικό αριθμό 13 και ατομική μάζα περίπου 27 g/mol. Το αλουμίνιο είναι το πιο άφθονο μέταλλο στο φλοιό της Γης (84149 ppm ή 8.4%), αλλά σπάνια βρίσκεται μεμονωμένα στη φύση. Συνήθως βρίσκεται σε μεταλλεύματα όπως ο βωξίτης και ο κρυσολίτης (Wang et al., 2019).

### Χρήσεις

Πρόκειται για ένα ασημί-λευκό, μαλακό και ελαφρύ μέταλλο, 3 φορές λιγότερο από το χάλυβα, πυκνότητας 2 g/cm<sup>3</sup>. Εμφανίζει μεγάλη ευπλαστικότητα, χαμηλό σημείο τήξης και υψηλή ανακλαστικότητα. Είναι το δεύτερο πιο εύπλαστο μέταλλο και το έκτο πιο όλκιμο, παρέχοντας τη δυνατότητα διαμόρφωσης του σε σύρματα και πίεσής του σε φύλλα. Επιπλέον, είναι μη τοξικό, μη μαγνητικό, έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα, αλλά είναι αδιαπέρατο στη διέλευση του φωτός και των οσμών, προστατεύοντας προϊόντα που είναι ευαίσθητα. Επομένως, έχει σημαντική χρήση σε μαγειρικά σκεύη, σε βαρέλια μπύρας και για διακοσμητικό χαρτί και παιχνίδια ([www.rsc.org](http://www.rsc.org)).

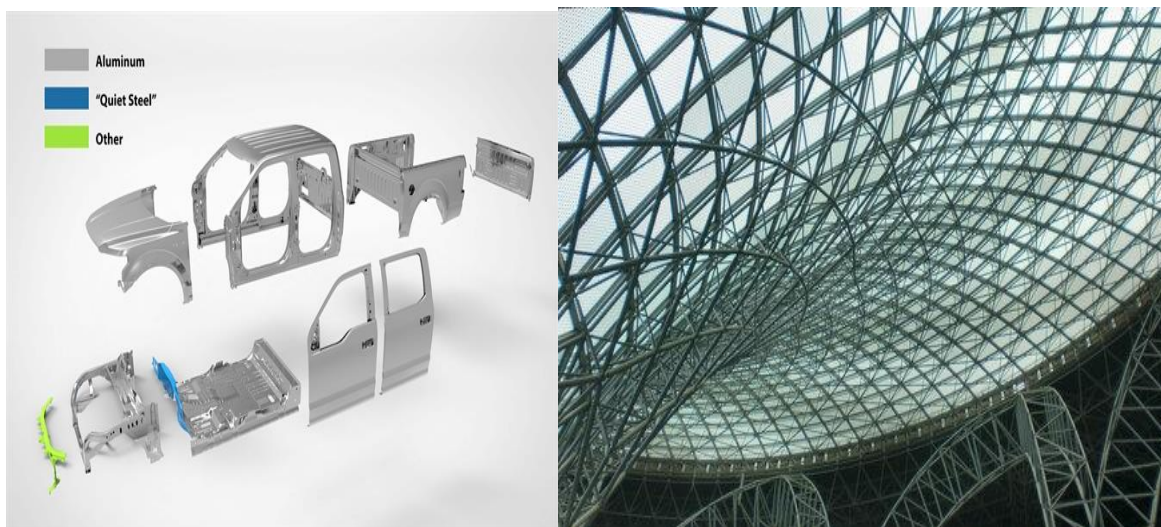
Γενικά, η αγορά του αλουμινίου περιλαμβάνει ανθεκτικά προϊόντα για διάφορες καθημερινές προμήθειες του καταναλωτή που περιλαμβάνουν βρώσιμα και μη είδη. Το αλουμίνιο είναι γνωστό για την ευρεία χρήση του στη συσκευασία. Τα δοχεία και οι συσκευασίες αλουμινίου επιτρέπουν την παραγωγή, την αποθήκευση, τη διανομή και τη χρήση των προϊόντων πιο αποτελεσματικά. Για αυτό το λόγο, το αλουμινόχαρτο και τα σκεύη μιας χρήσης από αλουμίνιο είναι ιδανικά για τη θέρμανση των τροφίμων ή και για το ελαφρύ μαγείρεμα των τροφίμων και μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να διατηρήσουν το φαγητό ζεστό ή κρύο και να το μεταφέρουν (Εικόνα 2.4).





Εικόνα 2.4: Το αλουμίνιου έχει καθιερωθεί ως πρώτη ύλη για πολλά οικιακά αντικείμενα

Μπορεί να διαχωριστεί εύκολα από άλλα ανακυκλώσιμα υλικά, μπορεί να ταξινομηθεί φθηνά και δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό που μπορεί να ανακυκλωθεί, πάντα με την ίδια ποιότητα πρώτων υλών. Συνεπώς, το αλουμίνιο είναι υλικό ικανό να διαδραματίσει θεμελιώδη ρόλο στον μετασχηματισμό προς την αειφόρο ανάπτυξη, προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα για τη μείωση των απορριμμάτων. Τα ποσοστά ανακύκλωσης αλουμινίου στην Ευρώπη είναι από τα υψηλότερα και ανέρχονται πάνω από 90% στους τομείς της αυτοκινητοβιομηχανίας και των κτιρίων και 75% για τα δοχεία αλουμινίου. Η διαδικασία ανακύκλωσης αλουμινίου απαιτεί μόνο το 5% της ενέργειας που καταναλώνεται για την παραγωγή του πρωτογενούς μετάλλου, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση μικρότερων ποσοτήτων CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα ([www.european-aluminum.eu](http://www.european-aluminum.eu)).



Εικόνα 2.5: Το αλουμίνιο αποτελεί κυρίαρχο στοιχείο ενός σύγχρονου αυτοκινήτου και αρχιτεκτονικής καινοτομίας

Επίσης, το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε συσκευασίες φαρμακευτικών και ιατρικών προϊόντων, για να διασφαλιστεί ότι το περιεχόμενό τους προστατεύεται και διατηρείται στείρο. Επιπλέον, χρησιμοποιείται και σε μια ποικιλία υψηλής ποιότητας εφαρμογών όπως καθρέπτες τηλεσκοπίου. Έχει διαπιστωθεί ότι είναι καλός ηλεκτρικός αγωγός και για αυτό έχει διευρυμένη χρήση σε γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος υψηλής τάσης, υποκαθιστώντας το χαλκό που είναι ακριβότερος και πιο βαρύς ([www.alhellas.com](http://www.alhellas.com); [www.rsc.org](http://www.rsc.org)) Προκειμένου να ενισχυθούν οι φυσικές του ιδιότητες, συχνά χρησιμοποιούνται κράματα αλουμινίου, επειδή το αλουμίνιο από μόνο του δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρό. Τα κράματα με

χαλκό, μαγγάνιο, νικέλιο, μαγνήσιο, ψευδάργυρο και πυρίτιο είναι ελαφριά, αλλά ισχυρά σε εφελκυσμό. Η γκάμα των ιδιοτήτων που προσφέρουν τα κράματα αλουμινίου, σε συνδυασμό με το εγγενές ελαφρύ βάρος του, έχουν ως αποτέλεσμα την ευρεία χρήση αλουμινίου σε παγκόσμια κλίμακα.

Επομένως, τα κράματα έχουν δικαίως μεγάλη ζήτηση στον οικοδομικό κλάδο και στις κατασκευές, για παράδειγμα ενεργειακά αποδοτικά κουφώματα και πόρτες. Είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση και χρειάζεται μηδαμινή συντήρηση. Παράλληλα, μέσω της εξαιρετικά καλής αντοχής σε μεγάλα φορτία, παρά το χαμηλό του βάρος, καθίσταται ιδανικό για υλοποίηση σύγχρονων αρχιτεκτονικών δομών και δοκιμών σχεδίων, προσφέροντας συγχρόνως εξαιρετικά καλή σταθερότητα.

Εκτεταμένη χρήση παρουσιάζουν τα κράματά του αλουμινίου και στο κλάδο των μεταφορών όπως τα εμπορικά και στρατιωτικά αεροσκάφη και τα ανταλλακτικά τους, η ναυτιλία και η ναυπηγική. Ιδιαίτερη χρήση έχει και στην αυτοκινητοβιομηχανία και ιδίως στα αμαξώματα, μιας και αντικαθιστώντας βαρύτερα υλικά, καθιστά πιο ελαφριά και ευέλικτη τη κατασκευή, ελαττώνει τη κατανάλωση καυσίμου, μειώνοντας, έτσι τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα που δημιουργούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου (*Εικόνα 2.5*). Ευρέως διαδεδομένο είναι και στην κατασκευή μηχανημάτων και λοιπού μηχανολογικού εξοπλισμού (Hind et al., 1999; [www.rsc.org](http://www.rsc.org)).

## **Παραγωγή**

Με βάση τα παραπάνω, συνάγεται ότι το αλουμίνιο σημειώνει τεράστια εξάπλωση ως υλικό, με την παρουσία του να θεωρείται αναντικατάσταση σε πολλές σύγχρονες εφαρμογές και τεχνολογίες αιχμής. Ο *Πίνακας 2.3* συνοψίζει τα δεδομένα της Αμερικάνικης Γεωλογικής Υπηρεσίας (USGS) για την παραγωγή αλουμίνας από το 2008 έως το 2017. Κατ' αντιστοιχία με την ανοδική τάση στις ποσότητες βωξίτη που εξορύχθηκαν, σημειώνεται αύξηση της παραγωγής της αλουμίνας της τάξης του 55% (Swain et al., 2020). Είναι εμφανές, ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής συγκεντρώνεται στην Κίνα, την Αυστραλία και τη Βραζιλία, όπου συναντώνεται και τα περισσότερα κοιτάσματα βωξίτη παγκοσμίως. Εξαίρεση αποτελεί, όπως διαπιστώνεται και στον *Πίνακα 2.2*, η Γουινέα, η οποία εστιάζει λιγότερο στη μεταλλουργία και περισσότερο στην εξόρυξη και εξαγωγή του βωξίτη, δεδομένου των σημαντικών αποθεμάτων που διαθέτει. Ενδεχομένως, να προμηθεύει με πρώτη ύλη τα εργοστάσια αλουμίνας στη Γερμανία και τις ΗΠΑ, που έχουν έλλειψη στο συγκεκριμένα φυσικό πόρο.

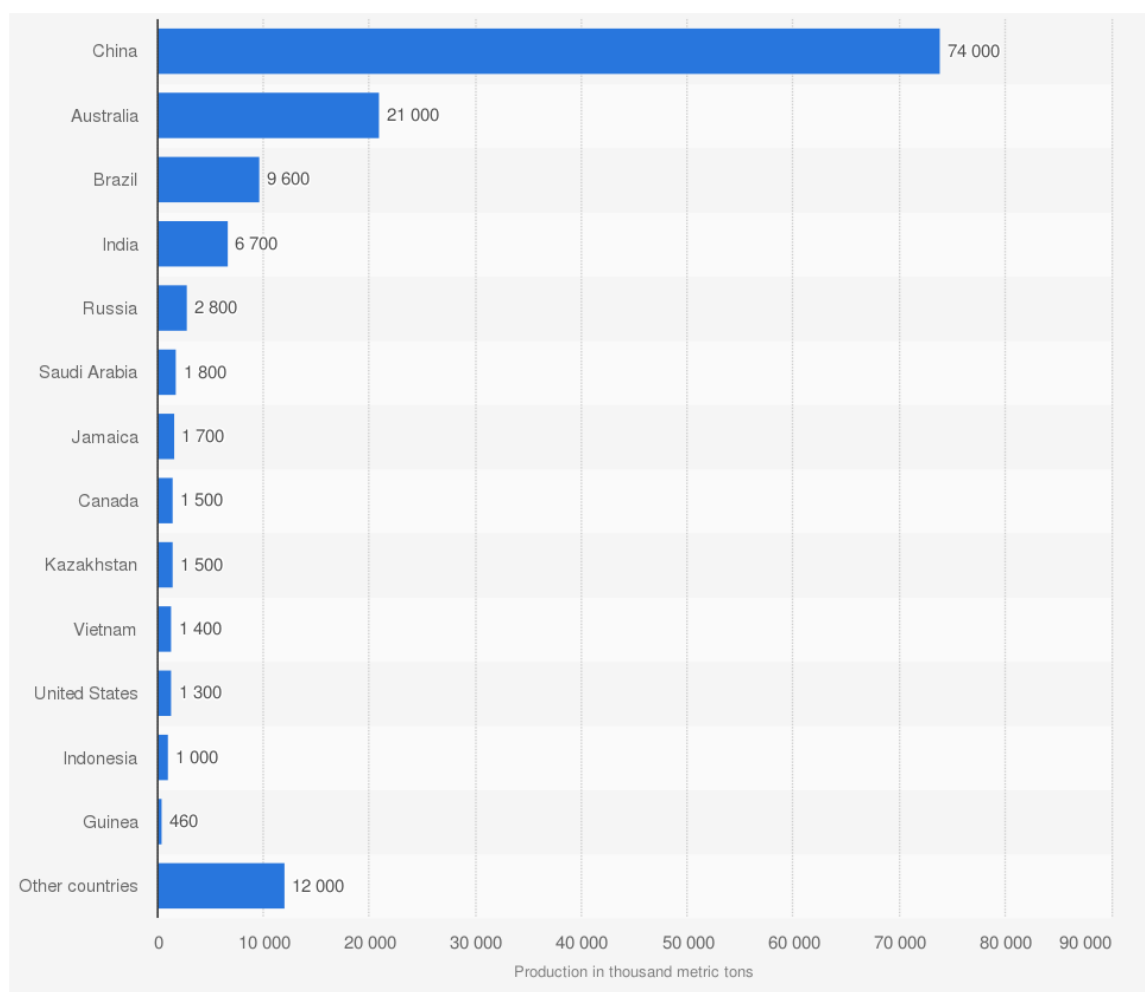
Από το *Διάγραμμα 2.3* διαπιστώνεται ότι, τα επίπεδα παραγωγής μεταλλουργικής αλουμίνας στην πλειονότητα των μεταλλοπαραγωγών χωρών αυξήθηκαν το έτος 2020 σε σχέση με τα πρόσφατα δεδομένα του 2017, υπονοώντας ότι η ζήτηση για αλουμίνιο μεγενθύνεται συν τω χρόνω, ακολουθώντας τους ραγδαίους ρυθμούς τεχνολογικής ανάπτυξης ([www.statista.com](http://www.statista.com), 2021). Η Κίνα παραμένει ο μεγαλύτερος καταναλωτής βωξίτη με σκοπό την παραγωγή του αλουμινίου, ενώ οι υπόλοιπες χώρες ακολουθούν με σαφώς μικρότερες παραγόμενες ποσότητες. Αναφορικά με την εγχώρια παραγωγή, το «Αλουμίνιο της Ελλάδος» παράγει πάνω από 0.75 Mt αλουμίνας ανά έτος (Anagnostou, 2017).

Όπως προαναφέρθηκε, η διεργασία Bayer για την επεξεργασία του βωξίτη, καλύπτει το μεγαλύτερο ποσοστό των αναγκών σε αλουμίνια της βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου μέσω της μεθόδου των Hall -Héroult. Σε αυτή τη διαδικασία το λιωμένο αλουμίνιο εξάγεται

από την αλουμίνα μέσω μιας ηλεκτρολυτικής διαδικασίας που ονομάζεται τήξη, η οποία διασπά τον ισχυρό χημικό δεσμό των ατόμων αλουμινίου και οξυγόνου χρησιμοποιώντας ισχυρή ηλεκτρική τάση. Μόλις συλλεχθεί το υγρό μέταλλο, καθαρίζεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές και ακολουθεί η χύτευσή του σε πλινθώματα. Μαζί με την αλουμίνα, παράγονται συγχρόνως στη διαδικασία Bayer και παραπροϊόντα, με το πλέον σημαντικό να αποτελεί το υπόλειμμα του βωξίτη. Υπολογίζεται ότι παράγεται κατά μέσον όρο πολλαπλάσια ποσότητα κατάλοιπου βωξίτη σε σχέση με τα επιθυμητά προϊόντα, ειδικά για την αλουμίνα 1-1.5 φορά περισσότερο και τετραπλάσια συγκριτικά με το αλουμίνιο (Kumar et al., 2006). Παρά λοιπόν το σημαντικό ποσοστό ανακύκλωσης του αλουμινίου, η αυξημένη ζήτηση του σε πληθώρα προϊόντων, επιφέρει σημαντική παραγωγή και του υποπροϊόντος της επεξεργασίας του βωξίτη, που ονομάζεται αλλιώς ερυθρά ιλύς (EI). Επομένως, συνάγεται ότι η διαχείριση της ερυθράς ιλύος αποτελεί μια σημαντική πρόκληση που καθιστά άκρως απαραίτητη την υιοθέτηση ορθών πρακτικών που θα επιφέρουν μια ολοκληρωμένη λύση στο πάγιο αυτό πρόβλημα.

Πίνακας 2.3: Σύνοψη της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνας σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2008-2017 (Swain et al., 2020)

Country	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Australia	19,321	19,948	19,956	19,399	21,357	21,528	20,474	20,097	20,681	20,486
Azerbaijan	165	80	–	6	102	–	–	–	–	–
Bosnia and Herzegovina	294	192	269	262	202	176	171	251	188	180
Brazil	7,822	8,618	9,433	10,306	10,321	9,942	10,404	10,452	10,886	10,900
Canada	1,370	1,125	1,301	1,471	1,498	1,555	1,563	1,561	1,567	1,570
China	22,800	23,800	29,000	34,100	37,700	47,000	51,300	58,978	60,907	69,017
France	630	348	481	524	430	315	300	300	300	300
Germany	1,395	1,154	1,485	2,355	2,331	2,244	1,910	1,910	1,900	1,900
Greece	772	719	725	810	784	812	814	807	821	810
Guinea	593	530	597	574	150	–	–	–	–	–
Hungary	299	185	214	165	110	81	61	–	–	–
India	3,820	3,900	3,640	3,880	4,347	4,040	5,060	5,512	6,028	6,060
Indonesia	–	–	–	–	–	–	–	70	600	1,300
Iran	200	210	250	233	227	249	251	241	250	250
Ireland	1,890	1,245	1,850	1,927	1,926	1,935	1,951	1,983	1,967	1,937
Italy	1,045	92	–	–	–	–	–	–	–	–
Jamaica	3,996	1,774	1,591	1,960	1,758	1,855	1,851	1,865	1,865	1,782
Japan	320	310	300	280	250	250	100	15	18	20
Kazakhstan	1,600	1,608	1,639	1,670	1,760	1,590	1,419	1,448	1,510	1,500
Montenegro	220	59	–	–	–	–	–	–	–	–
Romania	–	44	414	484	414	391	363	405	467	473
Russia	3,112	2,794	2,930	2,825	2,719	2,659	2,572	2,593	2,682	2,822
Saudi Arabia	–	–	–	–	–	–	23	846	1,429	1,478
Slovakia	–	–	–	163	161	–	–	–	–	–
Spain	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500	1,570	1,520	1,630	1,579	1,588
Suriname	2,154	1,536	1,486	1,421	1,203	1,149	1,149	748	–	–
Turkey	160	80	160	160	200	206	195	294	305	300
Ukraine	1,670	1,520	1,530	1,601	1,429	1,494	1,457	1,481	1,510	1,676
United States	4,300	2,369	3,468	3,790	4,370	4,320	4,460	4,550	2,360	1,430
Venezuela	1,591	1,400	1,250	1,266	808	580	660	465	500	330
Vietnam	–	–	–	–	–	214	485	660	602	900
Total	83,000	77,100	85,500	93,100	98,100	106,000	111,000	119,000	121,000	129,000



Διάγραμμα 2.3: Γεωγραφική κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής αλουμίνιας σε χιλιάδες τόνους για το έτος 2020 (www.statista.com, 2021)

## 2.4 Ερυθρά ιλύς

Από τη χημική ανάλυση της ΕΙ, συμπεραίνεται ότι περιέχει κυρίως 6 συστατικά, συγκεκριμένα  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  και  $\text{Na}_2\text{O}$ . Το  $\text{Na}_2\text{O}$  προκύπτει από τη μη πλήρη κατανάλωση του καυστικού νατρίου και αποτελεί αιτία για την υψηλή τιμή pH (13-14) του καταλοίπου. Επίσης, συνίσταται από μικρότερες ποσότητες μιας ποικιλίας στοιχείων, όπως κάλιο (K), χρώμιο (Cr), βανάδιο (V), βάριο (Ba), χαλκό (Cu), μαγγάνιο (Mn), μόλυβδο (Pb), ψευδάργυρο (Zn), φώσφορος (P), φθόριο (F), θείο (S), άνθρακας (C), κάδμιο (Cd), νικέλιο (Ni), μαγνήσιο (Mg), ζirkόνιο (Zr), άφνιο (Hf), νιόβιο (Nb), ουράνιο (U), θόριο (Th), στρόντιο (Sr) και σπάνιες γαίες (Mukiza et al., 2019; Wang et al., 2019). Ορυκτολογικά, τα κύρια συστατικά της ΕΙ αποτελούν ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), ο ανατάσης ( $\text{TiO}_2$ ), αλλά και ορυκτά του αλουμινίου τα οποία δεν αντέδρασαν πλήρως με  $\text{NaOH}$ , όπως ο μποεμίτης ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) και ο γιββσίτης ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Παρόντα επίσης είναι χημικά είδη που παρήχθησαν από την μετατροπή ενώσεων του βωξίτη με τα προστιθέμενα χημικά, όπως ο σοδαλίτης ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ), το αργιλιγικό ασβέστιο ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) κ.α.. Η τυπική σύσταση της ΕΙ διαφέρει από χώρα σε χώρα και ακόμη και βιομηχανία σε βιομηχανία σύμφωνα με το μέταλλευμα και τη διαδικασία. Στο Πίνακα 2.4 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ορυκτολογική και χημική ανάλυση στα βασικά μέταλλα, καθώς και στις σπάνιες γαίες. Γίνεται φανερό ότι η ΕΙ συνίσταται κυρίως σε οξειδία μετάλλων (Swain et al., 2020).



Πίνακας 2.4: Ορυκτολογική, χημική σύσταση της EI, συμπεριλαμβανομένου του περιεχόμενου σε REEs (Swain et al., 2020)

Mineralogical composition of red mud		Chemical composition of red mud		REE content in red mud	
Component	Typical range (%)	Component	Typical range (%)	Element	Typical range, ppm
Sodalite	4–40	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20–25	Sc	121 ± 10
Goethite	10–30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10–22	Y	75.7 ± 9.6
Hematite	10–30	TiO <sub>2</sub>	4–20	La	114 ± 15
Magnetite	0–8	CaO	0–14	Ce	368 ± 68
Silica	3–20	SiO <sub>2</sub>	5–30	Pr	28.0 ± 3.9
Calcium Almunate	2–20	Na <sub>2</sub> O	2–8	Nd	98.6 ± 7.0
Boehmite	0–20	MgO	0.51–1.00	Sm	21.3 ± 2.3
Titanium dioxide	2–15	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Eu	5.0 ± 0.9
Muscovite	0–15	V	0.033	Gd	22.0 ± 1.9
Calcite	2–20			Tb	3.5 ± 0.6
Kaolinite	0–5			Dy	16.7 ± 0.7
Gibbsite	0–5			Ho	3.9 ± 0.6
Perovskite	0–12			Er	13.5 ± 1.8
Cancrinite	0–50			Tm	1.9 ± 0.3
Diaspore	0–5			Yb	14.0 ± 1.9
				Lu	2.4 ± 0.3
				Ga	114.5 ± 5.2

## 2.5 Σπάνιες γαίες

Τα μεταλλικά στοιχεία σπάνιων γαιών συνθέτουν μια ομάδα μετάλλων, στο σύνολο 17, περιέχοντας τα χημικά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα (Εικόνα 2.6) που ανήκουν στις λανθανίδες: λανθάνιο (La), δημήτριο (Ce), πρασεοδύμιο (Pr), νεοδύμιο (Nd), σαμάριο (Sm), ευρώπιο (Eu), γαδολίνιο (Gd), τέρβιο (Tb), δυσπρόσιο (Dy), όλμιο (Ho), έρβιο (Er), θούλιο (Tm), υπέρβιο (Yb), λουτέτιο (Lu) και γάλλιο (Ga). Συμπεριλαμβάνονται στην ίδια οικογένεια των REEs, σκάνδιο (Sc), ύτριο (Y), λόγω των ομοιοτήτων που εμφανίζουν οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους με αυτές των λανθανιδών. Οι σπάνιες γαίες υποδιαιρούνται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη θέση στον Περιοδικό Πίνακα των Στοιχείων και την ατομική μάζα, στις βαριές και τις ελαφριές. Η οικογένεια των ελαφριών σπάνιων γαιών ή Light Rare elements (LREs), ξεκινά από το λανθάνιο (La) με ατομικό αριθμό 57 και καταλήγει στο σαμάριο (Sm) με ατομικό αριθμό 62, ενώ στις βαριές σπάνιες γαίες ή Heavy Rare elements (HREs), ανήκουν τα μέταλλα από το ευρώπιο (Eu) με ατομικό αριθμό 63 έως το λουτέτιο (Lu), ατομικού αριθμού ίσου με 71. Το σκάνδιο με ατομική μάζα 21 δεν ανήκει σε κάποια από τις δύο κατηγορίες, αλλά λόγω της ηλεκτρονιακής δομής έχει παρόμοια χημικά χαρακτηριστικά. Το ύτριο με ατομικό αριθμό 39 ανήκει στις ελαφριές (Tsakanika et al., 2004).

Rare Earth Elements														Y 39
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Lanthanides														

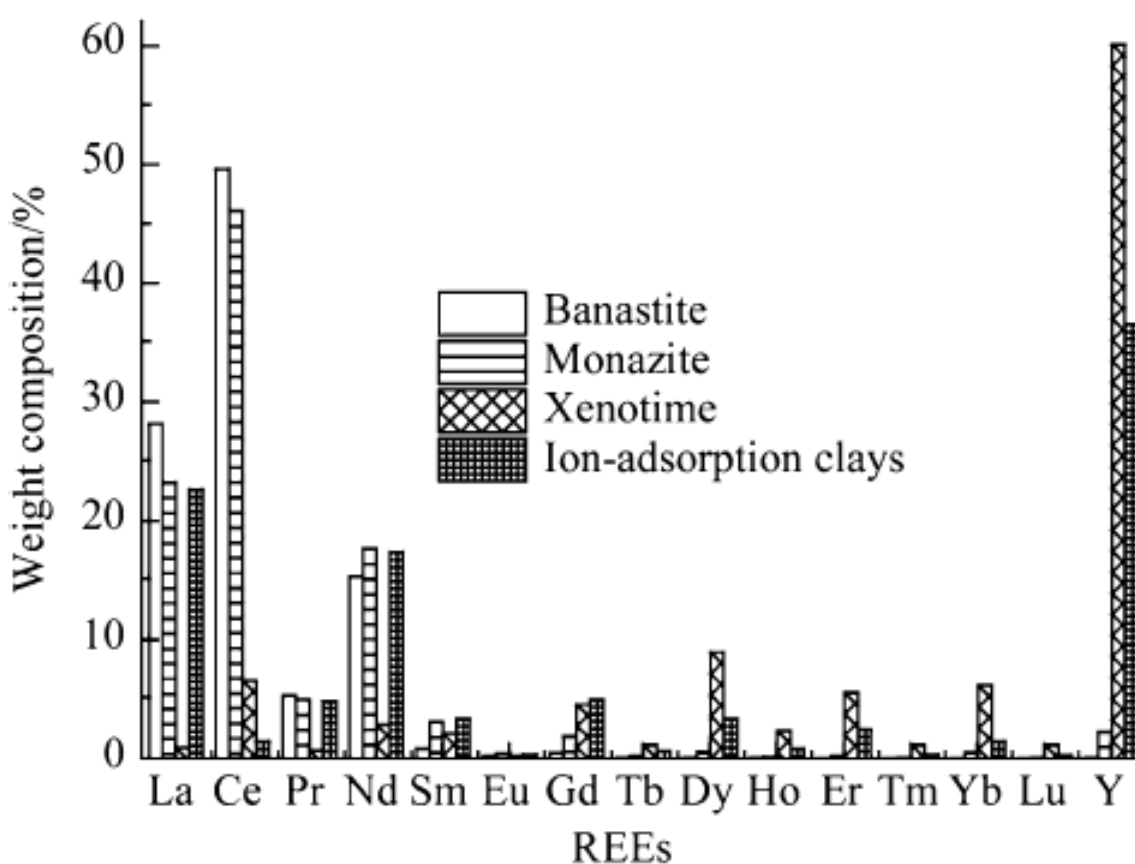
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Εικόνα 2.6: Περιοδικός πίνακας που απεικονίζει την οικογένεια των REEs που αποτελείται από τις λανθανίδες συν το ύτριο και το σκάνδιο (USGS, 2002)

Παρά το γεγονός ότι ονομάζονται μέταλλα σπάνιων γαιών, αυτά τα στοιχεία δεν είναι τόσο σπάνια όσον αφορά την αφθονία τους στο φλοιό της γης, αλλά οι δυσκολίες που σχετίζονται

με την εξαγωγή τους επιβεβαιώνουν τον όρο που τους έχει αποδοθεί. Μάλιστα, στην επιφάνεια της γης κατανέμονται ευρέως, παρ' όλα αυτά σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αφού σημειώνεται ότι σχεδόν 200 γνωστά ορυκτά συναντώνται σε περιεκτικότητα λιγότερο από 0.01%.

Συνεπώς, η σπανιότητα έγκειται κατά κανόνα στην ύπαρξη τους τοπικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δηλαδή στην πολύ περιορισμένη διαθεσιμότητα των συνηθέστερων ορυκτών από όπου εξορύσσονται, μεταξύ των οποίων, τα πετρώματα μοναζίτης (monazite), βασναζίτης (bastnasite) και ξενοτίμος (xenotime) (Makanyire et al., 2016). Τα ορυκτά που είναι σήμερα εμπορικά εκμεταλλεύσιμα φαίνονται στο Διάγραμμα 2.4. Η γενικότερη ύπαρξη τους στο υπέδαφος, η οποία κατά τα άλλα είναι υπολογίσιμη, είναι αρκετά διάσπαρτη δε, όπως αποκαλύπτει η εκτενής γεωγραφική διασπορά των αποθεμάτων των σπάνιων γαιών σε τριάντα τέσσερις χώρες σε Ασία, Ευρώπη, Βόρεια και Νότια Αμερική και Αφρική (Εικόνα 2.7).σε τριάντα τέσσερις χώρες σε Ασία, Ευρώπη, Βόρεια και Νότια Αμερική και Αφρική (Εικόνα 2.7).



Διάγραμμα 2.4: Κατανομή των μετάλλων σπάνιων γαιών στα περισσότερα εκμεταλλεύσιμα ορυκτά (Makanyire et al., 2016)

Συγκεκριμένα, η Ασία αριθμεί 14 χώρες με αποθέματα σε REEs, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζουν η Κίνα, το Βιετνάμ, η Ινδία, η Μογγολία, το Καζακστάν και το Κιργιστάν. Στην Ευρώπη εντοπίζονται 6 χώρες μεταξύ των οποίων η Νορβηγία, ενώ εξελίσσονται έρευνες που αφορούν την Γροιλανδία. Σημαντικά αποθέματα σε REEs έχει και η Αυστραλία, οι ΗΠΑ και ο Καναδάς. Στη Νότια Αμερική κύρια παραγωγός χώρα αναδεικνύεται η Βραζιλία, ενώ στην Αφρική έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα σε τουλάχιστον 10 χώρες, μία εξ αυτών η Σιέρα Λεόνε (Zhanheng, 2011).

Με βάση τα στοιχεία της Αμερικανικής Γεωλογικής Υπηρεσίας, τα παγκόσμια αποθέματα σε σπάνιες γαίες το 2009 ήταν περίπου 99 Mt, ενώ το 2011 ανήλθαν πάνω τα 100 Mt (Akciil et al., 2018). Συγκεκριμένα για το 2010, η γεωγραφική κατανομή των αποθεμάτων σπάνιων γαιών στον πλανήτη, παρατίθεται στο Διάγραμμα 2.5. Η Βραζιλία κατέχει την 1η θέση με ποσοστό 32% επί των συνολικών παγκόσμιων εναποθέσεων REEs, η Κίνα με ποσοστό περίπου 25% βρίσκεται στη 2η θέση, ενώ τα κράτη της πρώην Σοβιετικής Ένωσης καταλαμβάνουν την 3η θέση, αντιστοιχώντας στο 14% των συνολικών κοιτασμάτων. Το Βιετνάμ ανέρχεται στη 4η θέση αναλογώντας περίπου στο 11%. Στην 5η θέση βρίσκεται η Γροιλανδία με ποσοστό περίπου 3.5%, ενώ ο Καναδάς έπεται μιας και διαθέτει ποσότητες σπάνιων γαιών περίπου ίσες με το 3% του παγκόσμιου αποθέματος.

Αναφορικά με τα δεδομένα παραγωγής σπάνιων γαιών που δημοσίευσε η Αμερικανική Γεωλογική Υπηρεσία για το 2009, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.6, έξι χώρες προμηθεύουν την παγκόσμια αγορά σπάνιων γαιών. Διαπιστώνεται ότι η Κίνα συγκεντρώνει το 94% της παγκόσμιας εμπορίας προϊόντων REEs, ενώ το υπόλοιπο 6% προέρχεται από τη Ρωσία, την Εσθονία, τις ΗΠΑ, την Ινδία, τη Μαλαισία και την Βραζιλία (Zhanheng, 2011). Μάλιστα εκτιμάται ότι μεταξύ 2000 και 2012, η Κίνα έχει παράξει περισσότερο από το 95% της παγκόσμιας παραγωγής σπάνιων γαιών, παρότι τα παγκόσμια αποθέματά της είναι λιγότερο από 30% των συνολικών (Binnemans et al., 2013).

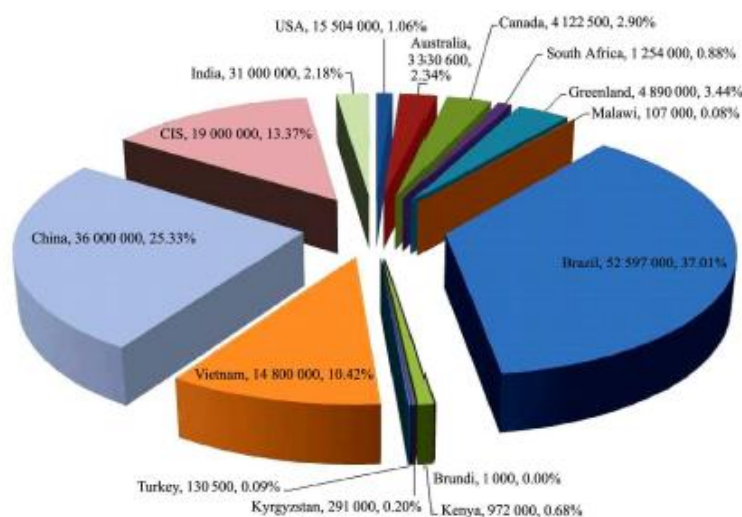
Τα πρόσφατα δεδομένα για το 2019 καταδεικνύουν ότι Κίνα σημείωσε υποχώρηση στη παγκόσμια παραγωγή, με τις ΗΠΑ, Μιανμάρ και την Αυστραλία να καταλαμβάνουν όλο και πολύ έδαφος στην εμπορία REEs (www.statista.com, 2019). Η μειωμένη τάση τους όμως να συγκεντρώνονται σε κοιτάσματα οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, έχει συνέπεια, όπως αναλύθηκε, λίγες μόνο πηγές να εφοδιάζουν το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής (Διάγραμμα 2.6). Το μονοπώλιο και η αυξημένη εγχώρια κατανάλωση σπάνιων γαιών οδήγησε την Κίνα σε ποσόστωση των εξαγωγών σπάνιων γαιών. Έτσι, το 2009 η Κίνα περιόρισε τις εξαγωγές της σε 31130 t σπάνιων γαιών, ποσότητα που αυξήθηκε στους 50145 t το 2012.

Αυτή η ποσόστωση εξαγωγής ενδεχομένως προκάλεσε σοβαρά προβλήματα στους χρήστες των σπάνιων γαιών εκτός Κίνας, αφού πολλές χώρες όπως η Ιαπωνία και τα περισσότερα μέλη της ΕΕ δεν διαθέτουν κανένα τύπο πρωτογενών κοιτασμάτων σπάνιων γαιών στο έδαφός τους (Akciil et al., 2018). Συγκεκριμένα, διαμορφώθηκαν απρόσιτες τιμές λόγω της αύξησης της τιμών των σπάνιων γαιών και των οξειδίων τους, από κατά μέσον όρο 300 \$/kg το 2010 σε 3600 \$/kg το 2012 (Vagvolgyi & Chang, 2021). Οι λόγοι που οδήγησαν σε αυτή την έξαρση των περιορισμών, οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες τους.

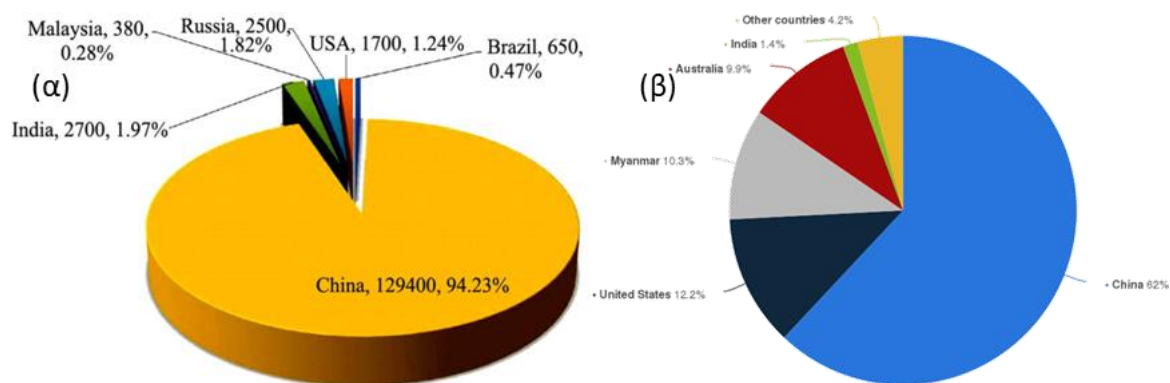
Τα μοναδικά αυτά χαρακτηριστικά καθιστά εξέχοντα μέταλλα τις σπάνιες γαίες στο κλάδο των σύγχρονων τεχνολογικών εφαρμογών που οι απαιτήσεις για υλικά εξαιρετικής ποιότητας είναι τεράστιες. Ο χρήσης τους, συνεπώς είναι όλο και πιο διαδεδομένη, μιας ο ρόλος τους θεωρείται πολύ σημαντικός σε μόνιμους μαγνήτες, λαμπτήρες φωσφόρου, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες υδριδίου μετάλλου νικελίου για ανεμογεννήτριες, στην καταλυτική χημεία, όπως επίσης και σε οθόνες ηλεκτρικών υπολογιστών και κινητών (Binnemans et al., 2013). Παρ' όλα αυτά, μέχρι πρότινος λιγότερο από 1% των σπάνιων γαιών και του σκανδίου ανακυκλώνεται, εξαιτίας αναποτελεσματικής συλλογής και τεχνολογικών αδυναμιών που εμφανίζουν οι υπάρχουσες τεχνολογίες αξιοποίησης του περιεχομένου των βιομηχανικών αποβλήτων και χρησιμοποιούμενων συσκευών (Akciil et al., 2018).



Εικόνα 2.7: Γεωγραφική κατανομή αποθέσεων σπάνιων γαιών στον πλανήτη (Zhanheng, 2011)



Διάγραμμα 2.5: Παγκόσμια αποθέματα σπάνιων γαιών για το έτος 2010 (Zhanheng, 2011)

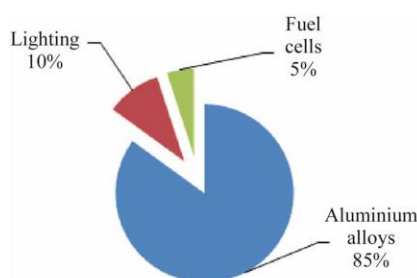


Διάγραμμα 2.6: Παγκόσμια προμήθεια μετάλλων σπάνιων γαιών για το έτος (α) 2009 και (β) 2019 (www.statista.com, 2019; Zhanheng, 2011)

## Σκάνδιο

Το σκάνδιο έχει χαμηλότερη ατομική μάζα από τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες, παρ' όλα αυτά, λόγω της συγκρίσιμης ηλεκτρονιακής δομής του, εντάσσεται στην ίδια κατηγορία χημικών στοιχείων μαζί με τις λανθανίδες και το ύτριο. Οι χημικές ιδιότητές του σκανδίου συγγενεύουν με αυτές των REEs, γεγονός που συμβάλλει στη συσχέτιση του με τις σπάνιες γαίες στα ίδια ορυκτά. Τα κυριότερα μεταλλεύματα πλούσια σε ορυκτές μορφές του σκανδίου είναι ο θορβεΐτης (thortveitite), ο γκαντολινίτης (gadolinite) και ο ευξενίτης (euxenite), τα οποία είναι εξαιρετικά σπάνια (Makanyire et al., 2016). Αφενός το σκάνδιο διασπείρεται εκτενώς σε πολύ μικρές ποσότητες σε φυσικά ορυκτά ανά τον πλανήτη, αφετέρου οι πηγές των μεταλλικών αποθέσεων του είναι περίπλοκες, δυσχεραίνοντας την εξόρυξή του. Μια πηγή με περιεχόμενο κατά βάρος σε σκάνδιο, 0.002 wt%-0.005 wt% θεωρείται άξια εκμετάλλευσης. Το σκάνδιο ανακτάται κυρίως ως υποπροϊόν από τα κατάλοιπα υγρών κατά την παραγωγή άλλων μετάλλων, όπως αλουμίνιο, τιτάνιο, νικέλιο, βολφράμιο, ταντάλιο, ουράνιο, νιόβιο και σπάνιες γαίες. Η παγκόσμια παραγωγή σκανδίου πιστεύεται ότι είναι της τάξεως των 10 t ανά έτος.

Το σκάνδιο είναι ένα εξαιρετικά σπάνιο και ακριβό μέταλλο που χαρακτηρίζεται από μοναδικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες, ενώ οι εφαρμογές που χρησιμοποιούν το σκάνδιο είναι πλέον αναρίθμητες με κύριους κλάδους αυτούς της ηλεκτρονικής, οπτικής, αυτοκινήτων και αερομεταφορών και παραγωγή προηγμένων υλικών (Διάγραμμα 2.7). Μέσω της ανάμιξης συμβατικών μετάλλων με σκάνδιο, επιτυγχάνεται η τροποποίηση του μεγέθους της κρυσταλλικής δομής, που έχει ως αποτέλεσμα ελαφριά εξαρτήματα με αυξημένη όμως μηχανική αντοχή (Evans, 2016). Είναι εξαιρετικά αναδυόμενη η χρήση του σε κράματα αλουμινίου, δηλαδή Al -Sc και στην σταθεροποιημένη με σκάνδιο, ζirkονία. Σύσταση 0.35 wt%– 0.40 wt% σκανδίου στα κράματα Al -Sc, έχει ως αποτέλεσμα πολύ ανώτερες ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, μικρό βάρος, καλή θερμική αντίσταση και μεγάλη ανθεκτικότητα σε φθορά. Σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου, η σταθεροποιημένη με σκάνδιο ζirkονία χρησιμοποιείται γενικά ως υψηλά αποδοτικός ηλεκτρολύτης που παρουσιάζει εξαιρετικά αυξημένη αγωγιμότητα ιόντος οξυγόνου (Zhang et al., 2016). Παρ' όλα αυτά, η προσφορά, όπως προαναφέρθηκε δεν εναρμονίζεται απόλυτα με τη ζήτηση, δεδομένου ότι η εξαγωγή της πρώτης ύλης είναι δύσκολη. Αυτό υποδηλώνεται και από την κοστολόγηση του μεμονωμένου σκανδίου. Το σκάνδιο με καθαρότητα οξειδίου 99.9% κοστίζει 4200 \$/kg, ενώ η τιμή του μεταλλικού σκανδίου είναι 15000 \$/kg (Akciil et al., 2018).



Διάγραμμα 2.7: Χρήσεις του σκανδίου (Makanyire et al., 2016)

## Ύτριο

Το ύτριο (Y) αποτελεί ένα από τα πέντε κρίσιμότερα στοιχεία που εμπεριέχονται στη κατηγορία των σπάνιων γαιών, μαζί με το νεοδύμιο, το ευρώπιο, το τέρβιο και το δυσπρόσιο (Binnemans et al., 2013). Οι «κρίσιμες» πρώτες ύλες για την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) είναι αυτές, ο εφοδιασμός των οποίων είναι ασταθής, λόγω της ραγδαίας αύξησης της ζήτησης,

του χαμηλού ποσοστού υποκατάστασης και των τωρινών γεωπολιτικών συνθηκών και μπορεί να βλάψει την οικονομία (Zhang et al., 2016). Το Ύψριο χρησιμοποιείται για την κατασκευή LED, στις οθόνες υπολογιστών και στους αισθητήρες θερμοκρασίας. Το ύψριο με καθαρότητα 99,9% κοστίζει 35 \$/kg (Akcil et al., 2018).

Η περιορισμένη, συνεπώς, διαθεσιμότητα των σπάνιων γαιών λόγω των δυσχερειών, που εμφανίζει η εξόρυξή της, καθιστά αδήριτη την ανάγκη αναζήτησης δευτερογενών πηγών, με κύρια προτεραιότητα τα βιομηχανικά απόβλητα.

## 2.6 Μέθοδοι επεξεργασίας EI

Η ερυθρά ιλύς είναι ένα ισχυρά αλκαλικό υλικό με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, που προέρχονται αφενός από την πολύπλοκη της σύσταση, αφετέρου εξαρτώνται από τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η διεργασία Bayer για την επεξεργασία του βωξίτη και από την οποία εξέρχεται ως το κύριο υποπροϊόν. Συνίσταται κυρίως σε μεταλλικά οξείδια και είναι ιδιαίτερα πλούσια σε ενώσεις του σιδήρου. Εκτός αυτού, πρόκειται για ένα μέσο με υψηλή πορώδη δομή, μεγάλη ειδική επιφάνεια και εκτενή κατανομή των σωματιδίων σε διάφορες διαμέτρους, με την πλειονότητα αυτών να είναι πολύ λεπτόκοκκα, μέσου μεγέθους ~0.5 μm. Υπολογίζεται ότι, παράγονται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα, 30- 35 Mt σε ξηρή βάση (Wang et al., 2021). Επομένως, η Bayer EI παραμένει το σημαντικότερο πρόβλημα περιβαλλοντικού χαρακτήρα της βιομηχανίας αλουμίνας-αλουμινίου, μιας και τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της, όπως η αλκαλικότητα και η γιγαντιαία παραγωγή της, δυσχεραίνουν την διάθεση και αξιοποίηση της. Παρ' ότι η EI δεν χαρακτηρίζεται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ως ένα επικίνδυνο απόβλητο, η αποθήκευση και επαναχρησιμοποίησή της αποτελεί πάραυτα, ένα σημαντικό πρόβλημα εξαιτίας των χαρακτηριστικών που φέρει (Balomenos et al.).

Στο παρελθόν, εφαρμοζόταν η έκχυση στη θάλασσα της EI. Η μέθοδος αυτή ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη στην περίπτωση που οι βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου βρίσκονταν σε παράκτιες περιοχές. Η πρακτική αυτή προέβλεπε την απελευθέρωση της EI μέσω αγωγών στη θάλασσα, όπου αναμειγνυόταν με θαλασσινό νερό. Από το 2011 και ύστερα, η διάθεση έχει περιοριστεί δραστικά, με τις ποσότητες που καταλήγουν στη θάλασσα να αναλογούν σε ποσοστό ίσο με 2% της παγκόσμιας παραγωγής (Power et al., 2011). Υπάρχουν πολλές ενδεδειγμένες μέθοδοι πλέον για την ορθή διαχείριση της EI. Σήμερα, η EI απορρίπτεται σε στεγανούς χώρους με τη μορφή ξηρής στοιβαξης σε σωρούς και σε τεχνητούς ταμιευτήρες. Ως αποτέλεσμα αυτού, καταλαμβάνονται μεγάλες εκτάσεις γης και διεγείρονται σημαντικά περιβαλλοντικά ζητήματα, τα οποία συνδέονται με αλλαγή του pH των υπόγειων υδάτων και ρύπανση σκόνης, λόγω φαινομένων αερομεταφοράς των μικροσκοπικών κόκκων της EI σε μεγάλες αποστάσεις (Παναγιωτάτος, 2020). Πιο συγκριμένα, στην επίγεια συσσώρευση των υπολειμμάτων της επεξεργασίας του βωξίτη σε τεχνητές λίμνες, αφήνεται να εξατμιστεί κατά το δυνατόν το μεγαλύτερο ποσοστό της υγρασίας της EI. Ο πυθμένας των δεξαμενών όπου γίνεται έκχυση των αποβλήτων, είναι στεγανός, αλλά εξακολουθεί να εγκυμονεί ο κίνδυνος διαρροών από τα αναχώματα στην περιφέρεια (Εικόνα 2.8). Στην περίπτωση του τεράστιου όγκου που αποθηκεύεται πίσω από τα φράγματα, οι κίνδυνοι περιβαλλοντικής υποβάθμισης είναι ακόμα σημαντικότεροι και τα μέτρα προφύλαξης ακόμα πιο σοβαρά. Σχετικά πρόσφατο, είναι το ατύχημα σε εργοστάσιο αλουμίνας στην Ουγγαρία, πλησίον της πόλης Αjka τον Οκτώβριο του 2010. Ύστερα από ενισχυμένα επεισόδια βροχόπτωσης, κατέρρευσε ένα εκ των φραγμάτων της δεξαμενής υγρής απόθεσης της EI, με αποτέλεσμα το κατακλυσμό μιας περιοχής δεκάδων τετραγωνικών χιλιομέτρων από τη

διαρρέουσα ερυθρά ιλύ (Εικόνα 2.9). Ως εκ τούτου, προκλήθηκαν σοβαροί τραυματισμοί από χημικά εγκαύματα, απώλειες ανθρώπινων ζωών, και εξάλειψη της χλωρίδας και πανίδας του παρακείμενου ποταμού ("The Guardian", 2010).

Σε σχέση με τις προαναφερθείσες συμβατικές μεθόδους αποθήκευσης, η μέθοδος της ξηρής στοιβαξης αποτελεί μια πιο σύγχρονη εκδοχή διάθεσης του υπολείμματος από την επεξεργασία του βωξίτη. Πιο συγκεκριμένα, ύστερα από την επιφανειακή εξάτμιση της ρευστής ΕΙ στις τεχνητές λίμνες, η υγρασία του πολφού που παραλαμβάνεται πλησίον των φραγμάτων συγκράτησης, έχει μειωθεί στο επιθυμητό επίπεδο. Ειδικότερα, έχει φτάσει σε περιεχόμενο στερεών πάνω από 60%, εμφανίζοντας μεγαλύτερη ευχέρεια και ασφάλεια αποθήκευσης στους ειδικά διαμορφωμένους χώρους που επιτρέπουν την ημι-μόνιμη αποθήκευση της ΕΙ (Nikraz et al., 2007).



Εικόνα 2.8: Τεχνητός ταμιευτήρας διάθεσης των υγρών υπολειμμάτων επεξεργασίας του βωξίτη

Εικόνα 2.9: Ο χείμαρρος ΕΙ πλημμύρισε χωριά και προκάλεσε ανεπανόρθωτες ζημιές στο κοντινό ανθρωπογενές και φυσικό περιβάλλον

Γενικότερα, έχει καταγραφεί μια πληθώρα από ερευνητικές εργασίες που αφορούν την επαναχρησιμοποίηση της ΕΙ. Μεταξύ των κλάδων της οικονομίας που δύνανται να αφομοιώσουν μεγάλες ποσότητες ΕΙ, αναδεικνύονται ως καταλληλότεροι, ο τομέας της μεταλλουργίας, μέσω ανάκτησης των πολύτιμων στοιχείων της ΕΙ, αλλά και ο οικοδομικός κλάδος και η οδοποιία, χρησιμοποιώντας την ΕΙ ως πρώτη ύλη σε ανόργανα υλικά, όπως το τσιμέντο, τούβλα και κεραμικά υλικά (Εικόνα 3, Εικόνα 4). Επιπλέον, ένας αναδυόμενος τομέας εφαρμογής της ΕΙ, είναι αυτός της προστασίας του περιβάλλοντος. Κυρίως έχει δοθεί έμφαση στον καθαρισμό λυμάτων, αέριων εκπομπών και αποκατάσταση εδαφών με οργανικούς ρύπους (Wang et al., 2021).





Εικόνα 2.10: Χρήση της EI ως συστατικό στην παραγωγή δρόμων (Evans, 2016)



Εικόνα 2.11: Η EI ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τούβλων που χρησιμοποιούνται για την ανέγερση κατοικιών (Evans, 2016)

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας της EI που έχουν σαν στόχο την εξαγωγή των περιεχόμενων σπάνιων γαιών, μια εξ αυτών είναι η έκπλυση της ερυθράς ιλύος με οξέα και η ανάκτηση των σπάνιων γαιών στο προκύπτον διάλυμα. Οι Rao et al. (2015), διεξήγαγαν πειράματα έκπλυσης στους 25 °C με διαφορετικά ανόργανα και οργανικά οξέα (νιτρικό, θειικό υδροχλωρικό, οξικό και κιτρικό οξύ), ήπιας συγκέντρωσης (<1 M), αλλά και με νερό. Η έκπλυση χωρίς πρόσθετα αντιδραστήρια, αλλά παρά μόνο με νερό δεν επέφερε αξιόλογα αποτελέσματα. Παρατηρήθηκε ότι η απόδοση έκπλυσης των REEs με χρήση ανόργανων έναντι οργανικών οξέων κατέστησε πιο αποτελεσματική τη διαδικασία. Παρ' όλα αυτά ο βαθμός απόδοσης ανάκτησης REEs ήταν παρόμοιος για όλα τα ανόργανα οξέα σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέων (<1 M) και παρέμεινε σε χαμηλά επίπεδα (σκάνδιο και LREEs <50%, HREEs <70%). Με αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος, βελτιώθηκε η έκπλυση των μετάλλων, που ειδικά για την χρήση υδροχλωρικού οξέος μοριακότητας 6 M και χρόνο επεξεργασίας 24 h, το ποσοστό έκπλυσης των σπάνιων γαιών κυμάνθηκε από 70% έως 80% (HREEs ~80%, σκάνδιο και LREEs > 70%). Ενισχύθηκε, ωστόσο, και η διαλυτοποίηση του σιδήρου (~60%). Η άνοδος της θερμοκρασίας στους 100 °C, αλλά και η χρήση διαλύματος HCl 25%, οδήγησε σε απόδοση έκπλυσης των REEs ίσο με 90%, ενώ ταυτόχρονα αυξήθηκε και η διάλυση ενός μεγάλου μέρους των στοιχείων, μεταξύ των οποίων ο σίδηρος, το αλουμίνιο, το ασβέστιο, το πυρίτιο και το τιτάνιο, φτάνοντας σε πολλαπλάσια (500-3000 φορές) επίπεδα συγκέντρωσης στο διάλυμα, εν συγκρίσει με τα REEs. Μειωμένη έκπλυση τόσο των σπάνιων γαιών, όσο και του σιδήρου επετεύχθη με ελάττωση της θερμοκρασίας επεξεργασίας, γεγονός που αποκάλυψε τη συσχέτιση του σκανδίου με



τις φάσεις του οξειδίου του σιδήρου στο υπόλειμμα, γεγονός που καθιστά δύσκολη την πλήρη διάλυση του σκανδίου, χωρίς να διαλυθεί και ο σίδηρος, προξενώντας δυσχέρεια στον μετέπειτα διαχωρισμό τους από το διάλυμα. Δοκιμές όξινης έκπλυσης των σπάνιων γαιών από EI, έχουν επίσης διενεργηθεί, αφού έχει προηγηθεί αφαίρεση του περιεχόμενου σιδήρου μέσω πυρομεταλλουργικών μεθόδων (Borra et al., 2016). Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν συνήθως εξαγωγή ακατέργασου σιδήρου. Η EI υποβάλλεται σε χώνευση σε θερμοκρασία μεταξύ 800 και 1350 °C και τήκεται με έναν ανθρακούχο αναγωγικό παράγοντα σε έναν ηλεκτρικό κλίβανο για να ληφθεί λιωμένος σίδηρος και μια σκωρία που περιέχει κυρίως διοξείδιο του τιτανίου, αλουμίνα και διοξείδιο του πυριτίου (Agatzini-Leonardou et al., 2008). Επιπλέον, έχει επιχειρηθεί για την ανάκτηση σπάνιων γαιών μέσω έκπλυσης σκωρίας που έχει τηχθεί με ψήσιμο με θειικό άλας (Narayanan et al., 2019). Το πρώτο βήμα είναι η σουλφουρυλίωση, που ακολουθείται από το ψήσιμο. Η σουλφουρυλίωση επιτυγχάνεται με κατεργασία της EI με θειικό οξύ στους 120 °C. Το ψήσιμο στους 700 °C μετατρέπει τα θειικά ανιόντα των μετάλλων σε οξείδια. Λόγω της υψηλότερης θερμικής σταθερότητας των θειικών ανιόντων των σπάνιων γαιών, αυτά θα παραμείνουν ως θειικά, ενώ τα θειικά του σιδήρου, τιτανίου και αλουμινίου θα μετατραπούν σε οξείδια τους. Η ψημένη EI στη συνέχεια ξεπλένεται με προσθήκη νερού στο ληφθέν υπόλειμμα, ακολουθούμενη από άλεση με σφαιρίδια για 30 λεπτά. Η σύσταση του υγρού έκπλυσης που αναλύθηκε χρησιμοποιώντας ICPOES, έχει ως εξής: 84% Sc, 0% Fe, 8,2% Al, 0% Ti, 35% Ca, 100% Y, 100% La, 98% Ce, 100% Pr, 99% Nd, 100% Gd, 100% Dy, 68% Er και 100% Yb. Τα οξείδια Fe, Ti και Al παραμένουν ως ίζημα αφού είναι αδιάλυτα στο νερό και με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται από τα REEs.

Οι Zhou et al. (2018), διερεύνησαν τις βέλτιστες παραμέτρους όξινης έκπλυσης της EI με EDTA και απέδειξαν ότι οι κατάλληλες συνθήκες είναι οι εξής: βέλτιστη αναλογία παράγοντα έκπλυσης (HCl+H<sub>2</sub>O): EI: EDTA ήταν 40 ml: 10 g: 2 g, η δοσολογία HCl ήταν 40% της θεωρητικής αξίας, η θερμοκρασία ήταν 70 °C, ο χρόνος αντίδρασης ήταν 4 h και το pH ρυθμίστηκε στο 3.5. Επίσης, εξετάστηκε μια σειρά δοκιμών έκπλυσης της EI με οξέα συμπεριλαμβανομένου του χηλικού αντιδραστηρίου EDTA, υπό ανάδευση σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε υδροθερμικό αντιδραστήρα (Λίλιου, 2020). Αναφορικά με την έκπλυση στους 23 °C, λόγου στερεού/υγρού=1/40 και 200 g/m, η ανάκτηση του σκανδίου ήταν η υψηλότερη (16%) σε διάλυμα HCl μοριακότητας 0.27 M και δόσης EDTA 0.05 g, ενώ καλή απόδοση επιτεύχθηκε και για το ύτριο, περίπου 82%. Παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα μειώθηκε με μείωση της συγκέντρωσης HCl. Η υδροθερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία και χρόνο αντίδρασης, 180 °C και 2 h, αντίστοιχα, λόγο στερεού/υγρού=1/40 και για αμφοτέρους τους συνδυασμούς οξέων (0.27 M HCl+ 0.27 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και (0.27 M HCl+ 0.27 M HNO<sub>3</sub>) επέφερε πλήρη έκπλυση του σκανδίου και υτρίου και σαφώς μικρότερη σιδήρου (~20%).

Στην παρούσα εργασία διερευνώνται οι βέλτιστες παράμετροι της υδροθερμικής έκπλυσης του σκανδίου και του υτρίου που περιέχονται σε EI, με τη χρήση διαλυμάτων ανόργανων οξέων και EDTA ήπιας μοριακότητας και σε υποκρίσιμες συνθήκες. Στόχευση αποτελεί η μεγιστοποίηση της επιλεκτικής ανάκτησης των σπάνιων γαιών και η κατά το δυνατόν μειωμένη διάλυση του τιτανίου και σιδήρου.

## Κεφάλαιο 3 - Πειραματικό μέρος

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο, περιλαμβάνει το πειραματικό μέρος που εφαρμόστηκε με στόχο την ανάπτυξη της υδροθερμικής μεθόδου για την ανάκτηση του σκανδίου και υτρίου από ΕΙ. Αναφέρονται τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, ενώ ακολουθεί περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε, αναλύοντας τα όργανα, τις λειτουργικές παραμέτρους που διέπουν τα πειράματα υδροθερμικής κατεργασίας και τις αναλυτικές μεθόδους για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων

### 3.1 Χαρακτηρισμός ΕΙ

#### *Μέτρηση υγρασίας*

Στο δείγμα της ΕΙ έχει προηγηθεί, μετά τη παραλαβή από το εργοστάσιο, προεπεξεργασία με μηχανικές μεθόδους στο χώρο του εργαστηρίου. Αυτή περιλαμβάνει λειοτρίβηση σε ιγδίο από αχάτη, με στόχο την ομογενοποίηση του υλικού και διαμόρφωση του σε λεπτοκονιοποιημένη μάζα. Προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό υγρασίας του δείγματος ΕΙ, ζυγίζεται αναγκαία ποσότητα ΕΙ σε ζυγό ακριβείας 0.01 g και μεταφέρεται σε αλουμινένια κάψα, η οποία παραμένει σε κλίβανο σε θερμοκρασία 105 °C για 24 h, με στόχο την αφαίρεση του περιεχόμενου νερού.

Στο πέρας του διαστήματος αυτού, ζυγίζεται ξανά και από τη διαφορά της μάζας μεταξύ φυσικού και ξηραμένου δείγματος, υπολογίζεται η περιεχόμενη υγρασία, όπως φαίνεται στην κάτωθι μαθηματική σχέση:

$$\%M = \left[ \frac{W_i - W_f}{W_i} \right] \cdot 100$$

Όπου: %M: Ποσοστό υγρασίας

$W_i$ : η μάζα του δείγματος πριν το φούρνο σε γραμμάρια

$W_f$ : η μάζα του δείγματος μετά το φούρνο σε γραμμάρια

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων έκπλυσης, η ΕΙ φυλάσσεται εντός φούρνου ξήρανσης και μετά την απόληψη αναγκαίας ποσότητας για τις δοκιμές, επανατοποθετείται για μετέπειτα χρήση. Στην *Εικόνα 3.1* απεικονίζεται το λειοτριβημένο δείγμα ΕΙ που βρίσκεται εντός της αλουμινένιας κάψας, το οποίο μετά την ζύγιση με χρήση του ζυγού ακριβείας (*Εικόνα 3.2*), τοποθετείται στο ξηραντήριο (INNOVENS-Thermo Fisher Scientific) της *Εικόνας 3.3*.



*Εικόνα 3.1: Ερυθρά ιλύς σε μορφή σκόνης ύστερα από λειοτρίβηση*



Εικόνα 3.2: Ζυγός ακριβείας, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων



Εικόνα 3.3: Φούρνος ξήρανσης, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων

### **Ολική χώνευση για τον προσδιορισμό των μετάλλων**

Διεξήχθη στη συνέχεια ολική χώνευση της EI, για να προσδιοριστεί το περιεχόμενο στα μέταλλα: σίδηρος, τιτάνιο, σκάνδιο και ύτριο. Μετά την ανάμιξη σε πλαστικό φιαλίδιο με βιδωτό καπάκι, 0.3 g EI με όγκο 10 ml πυκνού νιτρικού διαλύματος, το μίγμα τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης, ρυθμισμένη στις 300 στροφές το λεπτό για χρονική διάρκεια 3 ημερών. Ακολουθεί μεταφορά του υλικού σε ποτήρι ζέσεως, το οποίο υπόκειται σε θέρμανση στους 60 °C και ανακίνηση σε 135 rpm, πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα που περιστρέφεται.

Αφήνεται να εξατμιστεί ο όγκος του δείγματος περίπου στο μισό και πληρώνεται μέχρι τα 10 ml με πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Το προκύπτον διάλυμα της EI, παραμένει για 1 h ακόμα υπό τις ίδιες συνθήκες ανάδευσης και θέρμανσης στο ποτήρι ζέσεως, προτού μεταγγιστεί εκ νέου σε πλαστικό φιαλίδιο με πλαστικό καπάκι και συμπληρωθεί μέχρι τα 40 ml με απιονισμένο νερό.

Τοποθετείται στη συνέχεια στους κυλινδρικούς υποδοχείς της φυγοκέντρου και μετά το πέρας 10 min σε 3000 rpm, λαμβάνεται με σύριγγα η υπερκείμενη υγρή φάση, η οποία έχει διαχωριστεί από το στερεό υλικό. Ακολουθεί διήθηση της ρευστής φάσης με nylon φίλτρο σύριγγας, διαμέτρου πόρων 0.45 μm, ώστε το διήθημα να αναλυθεί με φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και να ανιχνευθούν οι συγκεντρώσεις στα μέταλλα του ακατέργαστου δείγματος EI. Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιείται 2

φορές για την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας μεταξύ των δοκιμών έκπλυσης (Λίλιου, 2020).

### 3.2 Παρασκευή αραιών διαλυμάτων οξέος

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που προμηθεύτηκαν από τον οίκο Fluka για την παρασκευή των αραιών διαλυμάτων οξέων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) είναι κατάλληλα για αναλυτικές εφαρμογές. Οι συγκεντρώσεις που αναγράφονται είναι ίσες με 37%, 95% και 65%, αντίστοιχα. Το EDTA που χρησιμοποιείται σε ορισμένα πειράματα προμηθεύτηκε από τον οίκο Sigma-Aldrich, με συγκέντρωση 98.5%.

Ο απαραίτητος όγκος οξέος που πρέπει να προστεθεί σε δεδομένο όγκο απεσταγμένου νερού, ώστε να παρασκευαστεί διάλυμα οξέος της επιθυμητής συγκέντρωσης, υπολογίζεται ως εξής:

$$C_A = \frac{n_A}{V_s} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = \frac{\frac{m_A}{M}}{V_s} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = \frac{\frac{V_A \cdot d \cdot w_A}{M}}{V_s} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \rightarrow V_A = \frac{V_s \cdot C_A \cdot M}{d \cdot w_A} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}}$$

Όπου: C<sub>A</sub>= γραμμομοριακή συγκέντρωση τελικού διαλύματος οξέος (Acid), M

n<sub>A</sub>= αριθμός mole οξέος στο τελικό δ/μα, mol

V<sub>s</sub>= όγκος τελικού διαλύματος, ml

m<sub>A</sub>= μάζα προστιθέμενου δ/τος οξέος αναφοράς, g

M= μοριακή μάζα εκάστοτε οξέος, g/mol

d= πυκνότητα διαλύματος οξέος αναφοράς, g/ml

V<sub>A</sub>= προστιθέμενος όγκος δ/τος οξέος αναφοράς, ml

W<sub>A</sub> = κατά μάζα περιεκτικότητα δ/τος οξέος αναφοράς

### 3.3 Υδροθερμική επεξεργασία

Η υδροθερμική έκπλυση πραγματοποιείται υπό πίεση σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα του οίκου TOPTION. Έχει χωρητικότητα περίπου 100 ml και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, που εξασφαλίζει αντοχή σε ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων κατά την υδροθερμική ([www.toptionlab.com](http://www.toptionlab.com)). Παράλληλα μέσω της ανόδου της εσωτερικής πίεσης, επιταχύνεται η διαλυτοποίηση του προς επεξεργασία υλικού με επάρκεια μικρών ποσοτήτων οξέος, που υπό συνθήκες περιβάλλοντος θα ήταν πολύ πιο δύσκολο.

Η διάταξη απεικονίζεται στην *Εικόνα 3.4*, με τα συστατικά μέρη του υδροθερμικού αντιδραστήρα να είναι τα εξής:

- Κυλινδρικό κέλυφος και κεφαλή από ανοξείδωτο ατσάλι, για αποφυγή διαρροών και ρύπανσης
- Θάλαμος υδροθερμικής αντίδρασης από Teflon, για την αποφυγή φθοράς και γήρανσης, λόγω χρήσης διαβρωτικών αντιδραστηρίων (Μέγιστη θερμοκρασία, πίεση λειτουργίας και ταχύτητα θέρμανσης-ψύξης: 220 °C, 3 MPa και 5 °C/min, αντίστοιχα).
- Μπουλόνι από ανοξείδωτο ατσάλι
- Δίσκοι από ανοξείδωτο ατσάλι



Εικόνα 3.4: Πειραματική διάταξη υδροθερμικού αντιδραστήρα. Με λευκό χρώμα παριστάνεται ο δειγματοφορέας του υλικού προς επεξεργασία ([www.tortionlab.com](http://www.tortionlab.com))

Για το πρώτο στάδιο των δοκιμών, ποσότητα 1 g ξηρής ερυθράς ιλύος εισάγεται στον υδροθερμικό κυλινδρικό θάλαμο λευκού χρώματος της φωτογραφίας. Πληρώνεται με 20 ml αραιού υδατικού διαλύματος ανόργανου οξέος (υδροχλωρικό, θειικό και νιτρικό), με χρήση πουάρ και σιφωνίου. Επομένως, ο λόγος στερεού/υγρού λαμβάνεται ίσος με 1g/20ml, δηλαδή 1/20. Η μοριακότητα των διαλυμάτων επιλέγεται να είναι μέτριας έντασης και ίση με 0.05, 0.1 και 0.2 M. Αναφορικά με τις δοκιμές έκπλυσης με EDTA, εξετάστηκε η προσθήκη, μαζί με την EI και το οξύ, EDTA σε δόσεις: 0.002, 0.009, 0.0017 και 0.034 M.

Το δοχείο σφραγίζεται έπειτα αεροστεγώς με καπάκι ίδιου υλικού και για αποφυγή ανοίγματος του καπακιού λόγω ανάπτυξης αυξημένης πίεσης και θερμοκρασίας, τοποθετείται ο μεταλλικός δίσκος της εικόνας. Ο δίσκος με τους αύλακες, τοποθετείται στο σημείο υποδοχής στο πυθμένα του κελύφους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Κατόπιν, ο θάλαμος προσαρμόζεται στο εσωτερικό του κυλινδρικού κελύφους από ανοξείδωτο χάλυβα και περιστρέφοντας χειροκίνητα την κύρια βιδωτή κεφαλή, επιτυγχάνεται ένα πρώιμο σφράγισμα. Στη συνέχεια, εισάγοντας και περιστρέφοντας το μπουλόνι στη τρύπα της κορυφής της βιδωτής κεφαλής, σφραγίζει πλήρως ο αντιδραστήρας.

Το σύστημα τοποθετείται έπειτα στον ηλεκτρικό κλίβανο του οίκου Nabertherm (Εικόνα 3.5), ο οποίος τίθεται σε λειτουργία, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία. Η χρονική διάρκεια της θέρμανσης εξαρτάται τόσο από την τελική θερμοκρασία όσο και από τη θερμοκρασία του εσωτερικού του φούρνου. Η υδροθερμική επεξεργασία είναι ήπια, λαμβάνοντας χώρα σε θερμοκρασίες στην υποκρίσιμη περιοχή του νερού, συγκεκριμένα 120, 140 και 160 °C. Έτσι, ο θάλαμος θερμαίνεται περίπου 30- 45 min, με τη θερμοκρασία περιβάλλοντος των 25 °C να επικρατεί πριν τη εισαγωγή του δείγματος.

Κατόπιν το αντιδρών μίγμα του υλικού και του οξέος, αφήνεται εντός του κλιβάνου για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, με τα όρια αυτού να καθορίζονται από τη στιγμή που ο φούρνος φτάσει τη θερμοκρασία που έχει τεθεί, μέχρι τη στιγμή που εξαχθεί ο αντιδραστήρας για να ψυχθεί. Ο χρόνος επεξεργασίας επιλέγεται ίσος με 0.5, 1, 2 και 24 h. Η ψύξη διαρκεί περίπου 50 min, πρώτα με ταχύ ρυθμό εντός υδατόλουτρου, ακολουθούμενος από

πιο αργό, λόγω της έκθεσης στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος χώρου του εργαστηρίου (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.5: Ηλεκτρικός κλίβανος Nabertherm με κεραμικά τοιχώματα και με δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας θέρμανσης. Φαίνεται επίσης ο απαγωγός των αερίων, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

Εν συνεχεία, απασφαλίζεται το μεταλλικό κέλυφος που έχει ψυχρανθεί αρκετά, αφαιρώντας χειροκίνητα τα δύο βιδωτά μέρη στη κορυφή. Απομακρύνεται με προσοχή το καπάκι του υδροθερμικού θαλάμου και το περιεχόμενο αιώρημα από το κάθε ένα πείραμα, αδειάζεται σε ξεχωριστό πλαστικό φιαλίδιο με βιδωτό καπάκι από σιλικόνη, χωρητικότητας 50 ml (Εικόνα 3.7).

Επαναλαμβάνεται με τον ίδιο τρόπο η ανωτέρω διαδικασία προετοιμασίας της δοκιμής έκπλυσης, για το συζυγή πανομοιότυπο αντιδραστήρα, με στόχο την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων έκπλυσης.



Εικόνα 3.6: Ζεύγος υδροθερμικών αντιδραστήρων κατά τη διάρκεια αργής ψύξης, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων



Εικόνα 3.7: Το διαλυμένο μέρος της ΕΙ στο οξύ συλλέγεται σε πλαστικό φιαλίδιο

Προκειμένου να διαχωριστεί το ληφθέν μίγμα στην υγρή και στερεά φάση, ακολουθεί φυγοκέντριση σε ειδική διάταξη (Εικόνα 3.8). Τα φιαλίδια τοποθετούνται σε αντιδιαμετρική διάταξη σε ειδικούς κυλινδρικούς υποδοχείς που διαθέτει το μηχάνημα φυγοκέντρισης. Τίθεται σε λειτουργία για 10 min στις 3000 στροφές και στο πέρας της φυγοκέντρισης, είναι ορατή η διαστρωμάτωση του περιεχομένου, στο καθιζάνον υλικό και στο υπερκείμενο διαυγές υγρό, όπως αναπαρίσταται στην Εικόνα 3.9.



*Εικόνα 3.8: Μηχάνημα φυγοκέντρισης με ειδικούς υποδοχείς για κυλινδρικά φιαλίδια, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων*



*Εικόνα 3.9: Διαχωρισμός υπερκείμενης φάσης οξέος από το υπόλειμμα EI*

Η υπερκείμενη φάση αναρροφάται αρχικά με σύριγγα μέγιστης χωρητικότητας 50 ml. Διηθείται έπειτα σε ένα δεύτερο πλαστικό φιαλίδιο, με χρήση nylon φίλτρου προσαρτημένο στο ακροφύσιο της σύριγγας, με διάμετρο πόρων 0.45  $\mu\text{m}$ . Το εναπομείναν υλικό στο φιαλίδιο δεν απορρίπτεται, αλλά συλλέγεται από τον πυθμένα μέσω διαδοχικών ρίψεων απεσταγμένου νερού (ultrapure water) με υδροβολέα. Στη συνέχεια, συλλέγεται σε ποτήρι ζέσεως, όπου έχει συγκεντρωθεί επίσης το περιεχόμενο αδιάλυτο κλάσμα της EI στο θάλαμο αντίδρασης. Πραγματοποιείται ανακίνηση, ώστε να βρεθούν ξανά σε αιώρηση τα βαρύτερα σωματίδια που έχουν καθιζάνει.

Ακολουθεί διαχωρισμός του μίγματος σε στερεό και υγρό υπόλειμμα. Το διάλυμα διηθείται υπό κενό μέσω φυγόκεντρης αντλίας και φιλτράρεται με τη βοήθεια γυάλινης χοάνης Buchner, με χρήση προσαρμοσμένου κεραμικός ηθμού και διηθητικού χαρτιού Whatman (Εικόνα 3.10). Απομακρύνονται συγχρόνως υπολείμματα οξέος από το στερεό, μέσω περιοδικής προσθήκης 1L απιονισμένου νερού. Το διηθητικό χαρτί, όπου έχουν κατακρατηθεί τα στερεά σωματίδια, οδηγείται στο φούρνο ξήρανσης παραμένοντας για 24 h στους 105 °C, πριν συλλεχθεί η στερεά στρώση και αποθηκευτεί σε nylon σακουλάκι.

Με χρήση του φορητού πεχάμετρου Crison pH 25 (Εικόνα 3.11), μετράται η οξύτητα του διηθήματος, το οποίο προέκυψε με τη βοήθεια του φίλτρου σύριγγας. Εμβαπτίζοντας την άκρη της ράβδου που έχει τον αισθητήρα, στο υγρό, καταγράφεται η τιμή του pH και η θερμοκρασία, μόλις έχει σταθεροποιηθεί η ένδειξη στο πλαίσιο του οργάνου.

Το διάλυμα επεξεργασίας, εμπλουτισμένο στα διαλυτά μέταλλα της EI, αποστέλλεται για ανάλυση, με χρήση του οργάνου ICP-MS που διαθέτει το Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών. Σκοπός είναι η ανίχνευση των εξεταζόμενων συστατικών που έχουν μεταφερθεί στο διάλυμα και η μέτρηση της συγκέντρωσής τους. Η επεξεργασμένη EI υπόκειται στις κάτωθι χημικές αναλύσεις: XRD, TGA και SEM-EDS. Στόχος είναι η ανάλυση των περιεχόμενων ορυκτολογικών φάσεων, της επιφάνειας της EI και της μεταβολής, δίνοντας έμφαση στις μεταβολές που παρατηρούνται σε σχέση με τα χαρακτηριστικά



του ανεπεξέργαστου υλικού. Εκτενής παρουσίαση των παραπάνω τεχνικών ακολουθεί στην ενότητα 3.6 του παρόντος κεφαλαίου.



Εικόνα 3.10: Διήθηση υπό κενό σε κωνικό ηθμό με σκοπό την έκπλυση της επεξεργασμένης ΕΙ



Εικόνα 3.11: Φορητό πεχάμετρο με δυνατότητα ηλεκτρονικής ένδειξης του pH και της θερμοκρασίας, Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων

### 3.4 Απόδοση έκπλυσης και επιλεκτικότητα

Η πειραματική εφαρμογή της υδροθερμικής επεξεργασίας που αναλύθηκε, δεν μεταβάλλεται ως προς τα ακολουθούμενα στάδια για το σύνολο των δοκιμών έκπλυσης. Ανεξαρτήτως των λειτουργικών παραμέτρων που ρυθμίζονται ειδικά κάθε φορά, όπως ο τύπος και η συγκέντρωση των πρόσθετων αντιδραστηρίων, αλλά η θερμοκρασία και ο χρόνος επαφής, η διαδικασία που ακολουθείται ταυτίζεται για όλες τις σειές δοκιμών.

Με τη μεταβολή των παραπάνω συνθηκών που διέπουν την υδροθερμική μέθοδο, μελετάται η μεμονωμένη επίδρασή τους στην ανάκτηση του σκανδίου, του υτρίου, του σιδήρου και του τιτανίου στο διάλυμα επεξεργασίας. Η αποτίμηση, ωστόσο, των αποτελεσμάτων βάσει επιλεγμένων κριτηρίων, είναι εξίσου σημαντική με την εξαγωγή τους. Αναζητούνται οι συνθήκες εκείνες που βελτιστοποιούν το βαθμό επιλεκτικής έκπλυσης των σπάνιων γαιών, επιτυγχάνοντας παράλληλα εξοικονόμηση ενέργειας και ποσότητα αντιδραστηρίων. Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να εισαχθούν δύο έννοιες για την αξιολόγηση και σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Η απόδοση έκπλυσης (leaching efficiency) του μετάλλου εκφράζεται επί τοις εκατό και ορίζεται με το ελληνικό σύμβολο  $\eta_x$ , με το δείκτη  $x$  να αφορά το εκάστοτε μέταλλο. Εκπροσωπεί το ποσοστό του μετάλλου που έχει εκπλυθεί σε σχέση με το αρχικό περιεχόμενο της ΕΙ σε αυτό. Για την αναγνώριση της σύστασης της ανεπεξέργαστης ΕΙ στα μέταλλα που εξετάζεται η ανάκτηση τους, πραγματοποιήθηκε η ολική χώνευση και με χρήση της αναλυτικής μεθόδου ICP-MS, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων, σε μονάδες mg Στοιχείου/kg ΕΙ



Με μορφή μαθηματικής σχέσης, ο βαθμός έκπλυσης δίδεται από το λόγο της συγκέντρωσης του στοιχείου στο διάλυμα μετά την επεξεργασία, προς τη συγκέντρωση του στο ξηρό φυσικό δείγμα ΕΙ. Έπειτα, πολλαπλασιάζεται με 100 για τη διαμόρφωση σε ποσοστό. Η κατά βάρος περιεκτικότητα του διαλύματος σε μέταλλο, προσδιορίζεται με τη βοήθεια του οργάνου ICP-MS σε ppm (parts per million) ή εναλλακτικά mg στοιχείου /L διαλύματος. Πολλαπλασιάζοντας με τον όγκο του χρησιμοποιούμενου διαλύματος, δίδεται η συγκέντρωση ανηγμένη στη μάζα της προστιθέμενης ΕΙ στο διάλυμα, ως mg μετάλλου/ kg ΕΙ. Διαιρώντας με την συγκέντρωση στο αρχικό δείγμα, προκύπτει η απόδοση ή βαθμός ανάκτησης του μετάλλου.

Το δεύτερο κριτήριο αφορά την επιλεκτικότητα ή εκλεκτικότητα (selectivity) που εμφανίζει η υδροθερμική επεξεργασία προς την ανάκτηση των σπάνιων γαιών, έναντι του σιδήρου και τιτανίου. Ορίζεται ως το πηλίκο της απόδοσης έκπλυσης καθενός εκ των σπάνιων γαιών, σκάνδιο-η<sub>sc</sub> και ύτριο-η<sub>Υ</sub>, ως προς το βαθμό διαχωρισμού του σιδήρου και τιτανίου, η<sub>τι</sub> και η<sub>Fe</sub>, αντίστοιχα. Τα κλάσματα μπορούν να λάβουν, ανάλογα με τα στοιχεία που εξετάζονται, μία από τις ακόλουθες μορφές κλασμάτων:

$$\text{Επιλεκτικότητα} = \frac{\eta_{Sc} \text{ ή } \eta_Y}{\eta_{Ti} \text{ ή } \eta_{Fe}}$$

### 3.5 Πειραματικός σχεδιασμός

Τα πειράματα υδροθερμικής έκπλυσης σε υποκρίσιμες συνθήκες με τη χρήση ανόργανων οξέων, λαμβάνουν χώρα εντός θερμοκρασιακού εύρους 120 - 160 °C. Για τη δημιουργία ήπια όξινων συνθηκών, χρησιμοποιούνται ισχυρά ανόργανα οξέα, μεταξύ των οποίων: θειικό, νιτρικό και υδροχλωρικό. Παρ' όλα αυτά, οι τιμές μοριακότητας των διαλυμάτων έκπλυσης είναι χαμηλές και ίσες με: 0.05, 0.1 και 0.2 M. Επίσης, για ορισμένο αριθμό πειραμάτων, μελετάται η προσθήκη αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA) σε δόσεις: 0.002, 0.009, 0.017 και 0.034 M. Στόχος είναι η βελτίωση της επιλεκτικότητας που εμφανίζει ο βαθμός έκπλυσης των σπάνιων γαιών, εν συγκρίσει με τη διάλυση του σιδήρου και τιτανίου. Οι δοκιμές έκπλυσης διεξάγονται για χρονική διάρκεια ίση με 0.5, 1, 2 και 24 h. Η αναλογία ερυθράς ιλύος προς οξύ, ορίζεται (S/L), 1 g/ 20ml οξέος, ήτοι 1/20.

#### Επίδραση θερμοκρασίας

Στην εν λόγω σειρά πειραμάτων υδροθερμικής έκπλυση της ΕΙ σε υποκρίσιμες συνθήκες, εξετάζεται η απόδοση έκπλυσης των στοιχείων σε διαφορετικό διάλυμα οξέος: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>. Ως μεταβλητό μέγεθος, τίθεται η θερμοκρασία επιτέλεσης της διεργασίας. Οι λειτουργικές παράμετροι κάτω από τις οποίες διεξάγονται εν προκειμένω οι δοκιμές, παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της ΕΙ, συναρτήσει της θερμοκρασίας επεξεργασίας

Οξέα (M)		Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Λόγος S/ L (g RM/ ml)
HCl	0.2	1	120	1/20
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			140	
HNO <sub>3</sub>			160	

### Επίδραση χρόνου επεξεργασίας

Εν προκειμένω, μελετήθηκε η επίδραση της διεξαγωγής των δοκιμών έκπλυσης διαφορετικής χρονικής διάρκειας, στην απόδοση έκπλυσης των μετάλλων. Τα πειράματα διενεργήθηκαν σε υποκρίσιμες συνθήκες θερμοκρασίας, με χρήση διαλύματος θειικού, νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος. Οι λειτουργικές παράμετροι που χαρακτήρισαν τα εν λόγω πειράματα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας

Οξέα (M)		Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Λόγος S/ L (g RM/ ml)
HCl	0.2	0.5	140	1/20
		1		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2		
HNO <sub>3</sub>		24		

### Επίδραση συγκέντρωσης υδροχλωρικού οξέος

Διερευνήθηκε, ανά θερμοκρασιακή περίσταση, η απόδοση έκπλυσης των μετάλλων σε διαλύματα μεταβλητής μοριακότητας υδροχλωρικού οξέος. Οι λειτουργικές παράμετροι που διέπουν το εν λόγω σετ πειραμάτων, δίνονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της συγκέντρωσης του υδροχλωρικού οξέος

Οξύ (M)		Χρόνος (h)	Θερμοκρασία (°C)	Λόγος S/ L (g RM/ ml)
HCl	0.05	1	120	1/20
	0.1		140	
	0.2		160	

### Επίδραση συγκέντρωσης EDTA

Ως πρόσθετο αντιδραστήριο στην υδροθερμική μέθοδο χαμηλών θερμοκρασιών που λαμβάνει χώρα, συμπεριλαμβάνεται μαζί με το οξύ και ένα ευρέως γνωστός συμπλοκοποιητής ή χηλικό αντιδραστήριο. Στόχος είναι η ενίσχυση της εκλεκτικής έκπλυσης των σπάνιων γαιών εις βάρος των σπάνιων γαιών. Πραγματοποιούνται δοκιμές έκπλυσης των μετάλλων, συναρτήσει της δόσης του EDTA, θέτοντας ως μεταβλητή παράμετρο, τόσο τη μοριακότητα του οξέος που είναι το υδροχλωρικό οξύ, όσο και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Στο Πίνακα 3.4, καταγράφονται οι λειτουργικές παράμετροι που ρυθμίζονται ως εξής:

Πίνακας 3.4: Πειραματικές συνθήκες των δοκιμών έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της συγκέντρωσης του EDTA

Οξύ (M)		EDTA (M)	Χρόνος (h)	Θερμοκρα- σία (°C)	Λόγος S/L (g RM/ ml)
HCl	0.05 0.1 0.2	0.002	1	120 140	1/20
		0.009			
		0.017			
		0.034			

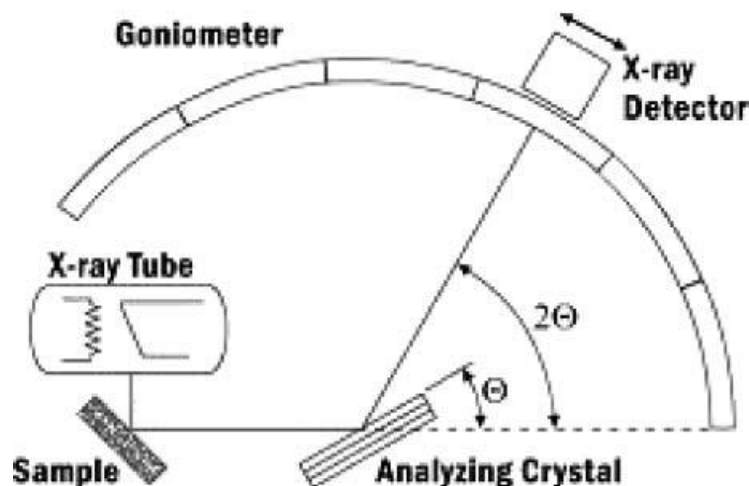
### 3.6 Αναλυτικές μέθοδοι

Στην παρούσα θεματική ενότητα παρατίθεται μια σύντομη περιγραφή των αναλυτικών μεθόδων που διεξήχθησαν τόσο στο ανεπεξέργαστο, όσο και στο επεξεργασμένο με την υδροθερμική μέθοδο, δείγμα της ερυθράς ιλύος, σχετικά με την:

- Παρουσία και μετασχηματισμό των ορυκτολογικών φάσεων της EI, λόγω της υδροθερμικής επεξεργασίας (Περιθλασιμετρία ακτίνων-X, XRD)
- Μορφολογία της επιφάνειας των σωματιδίων της EI (Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM)
- Μεταβολή της μάζας του υλικού εξαιτίας αλλαγών που υπόκεινται οι διάφορες ορυκτές δομές (Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, TGA)
- Μέτρηση της συγκέντρωσης των χημικών ειδών στο υπόλειμμα της EI και αποτίμηση της απόδοσης έκπλυσης των μετάλλων (Φασματομετρία Επαγωγικώς Συζευγμένου πλάσματος-ICP-MS)

#### Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, XRD

Η αναλυτική τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction ή XRD) χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των κρυσταλλικών φάσεων μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών με έμφαση στην ορυκτολογική ανάλυση και αναγνώριση άγνωστων υλικών. Πρόκειται για μια ισχυρή μη καταστροφική τεχνική για τον χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, μέσω της μελέτης της ατομικής απόστασης και των κρυσταλλικών δομών. Παρέχει πληροφορίες για το προσανατολισμό των κρυστάλλων και άλλες δομικές παραμέτρους, όπως μέσο μέγεθος κόκκων, κρυσταλλικότητα, καταπόνηση και κρυσταλλικά ελαττώματα.(Bunaciu et al., 2015) Οι ακτίνες X παράγονται από ένα σωλήνα καθόδου, που τις φιλτράρει για να παράγει μονοχρωματική ακτινοβολία, την οποία εκπέμπει προς το δείγμα (Εικόνα 3.12).Οι κορυφές περίθλασης ακτίνων X προκύπτουν με παρεμβολή μιας μονοχρωματικής δέσμης ακτίνων X, οι οποίες διασπείρονται λόγω της πρόσπτωσης σε ένα κρυσταλλικό δείγμα σε συγκεκριμένες γωνίες. Οι εντάσεις των κορυφών καθορίζονται από την κατανομή των ατόμων μέσα στο πλέγμα.



Εικόνα 3.12: Σύστημα μέτρησης της περίθλασης των ακτίνων Χ (Bunaciu et al., 2015)

Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα της τεχνικής XRD σε διάφορες εργαστηριακές εφαρμογές:

- Μη καταστροφική, γρήγορη και εύκολη προετοιμασία δείγματος
- Μπορεί να γίνει επί τόπου
- Επιτρέπει τον χαρακτηρισμό μεμονωμένων κρυστάλλων και άμορφων υλικών
- Διατίθενται πρότυπα για χιλιάδες υλικά

Η ταχεία και ανάπτυξη της τεχνικής περίθλασης ακτίνων Χ, οφείλεται στην αναδυόμενη χρήση της στους τομείς της φαρμακευτικής, της ιατροδικαστικής επιστήμης, των γεωλογικών εφαρμογών, της μικροηλεκτρονικής, στη κατασκευή γυαλιού, καθώς και στην ανάλυση διάβρωσης. Για τις ανάγκες του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο Bruker AXS D8, με δυνατότητα εκπομπής ακτινοβολίας μήκους κύματος,  $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$  και ρύθμισης του γωνιόμετρου σε εύρος  $10^\circ - 30^\circ$ .

### Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, TGA

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA-thermogravimetric analysis) είναι μια ισχυρή τεχνική για τη μέτρηση της θερμικής σταθερότητας των υλικών, συμπεριλαμβανομένων των πολυμερών. Σε αυτή τη μέθοδο, οι αλλαγές στη μάζα ενός δείγματος μετρούνται, ενώ η θερμοκρασία του αυξάνεται. Με αυτό τον τρόπο, η υγρασία και το περιεχόμενο ενός δείγματος σε πτητικά μπορούν να μετρηθούν. Η συσκευή αποτελείται από μια εξαιρετικά ευαίσθητη ζυγαριά για τη μέτρηση των αλλαγών μάζας και έναν προγραμματιζόμενο κλίβανο για τον έλεγχο της θερμότητας του δείγματος. Ο ζυγός βρίσκεται πάνω από τον κλίβανο και είναι θερμικά απομονωμένος από τη θερμότητα. Ένα καλώδιο ανάρτησης υψηλής ακρίβειας αναρτάται από το ζυγό προς τα κάτω μέσα στο κλίβανο. Στο τέλος του καλωδίου που κρέμεται, είναι το δοχείο που φέρει το δείγμα, η θέση του οποίου πρέπει να παραμένει αμετάβλητη. Ο ζυγός πρέπει να απομονώνεται από τις θερμικές επιδράσεις, με χρήση θερμοστατικού θαλάμου. Στόχος είναι να μεγιστοποιηθεί η ευαισθησία της ζύγισης. Η προσθήκη φασματόμετρου υπερύθρων στο TGA επιτρέπει την ανάλυση και την ταυτοποίηση των αερίων που δημιουργούνται από την αποικοδόμηση του δείγματος (Ebnesajjad, 2006). Η συσκευή TGA είναι εξοπλισμένη με ένα μικροφούρνο που μπορεί να κρυώσει γρήγορα. Το θερμαντικό στοιχείο είναι κατασκευασμένο από πλατίνα (αξιόπιστο έως θερμοκρασία  $1.000^\circ \text{C}$ ). Ένας εξωτερικός φούρνος με θερμαντικό στοιχείο από κράμα πλατίνας και 30% ρόδιο, μπο-

ρεί να επεκτείνει το εύρος θερμοκρασιών στους 1.500 °C. Μια σύγχρονη συσκευή είναι συνήθως εξοπλισμένη με έναν υπολογιστή που υπολογίζει το κλάσμα ή το ποσοστό απώλειας βάρους. Ένας εμπορικός TGA λειτουργεί απρόσκοπτα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1.000 °C και μεταβλητό ελεγχόμενο ρυθμό προθέρμανσης κάτω από ατμόσφαιρα αέρα ή άλλου αερίου, επιτυγχάνοντας ευαισθησία του ζυγού ίση με 0.1 μg. Η ικανότητα θέρμανσης του TGA μπορεί να κυμαίνεται από 0,1 °C/min- 200 °C/min. Για τις ανάγκες του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε το όργανο NETZSCH TG 209F1 Libra, οι συνθήκες μέτρησης του οποίου ρυθμίστηκαν ως εξής: ρυθμός θερμοκρασίας 10 °C/min, από 20 °C έως 1000 °C και ως αέριο χρησιμοποιήθηκε αργό με ροή, 50 ml/min.

### **Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM-EDS**

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy-SEM) είναι μια χρήσιμη τεχνική για ανάλυση πλαστικών επιφανειών καθώς και κάθε επιφάνειας που επιβιώνει σε έκθεση σε κενό. Σχεδόν όλα τα SEM ξεκινούν με το ψεκασμό της επιφάνειας με ένα λεπτό στρώμα χρυσού. Αυτό εξασφαλίζει ότι η επιφάνεια είναι αγωγίμη, κάτι που αποτελεί προϋπόθεση. Το SEM περιλαμβάνει μια λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων, η οποία συγκεντρώνεται μέσω ενός ηλεκτροδίου και έπειτα σαρώνει την επιφάνεια ενός δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της δέσμης και του υλικού έχουν ως αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων και φωτονίων, καθώς τα ηλεκτρόνια διεισδύουν στην επιφάνεια. Τα εκπεμπόμενα σωματίδια συλλέγονται με τον κατάλληλο ανιχνευτή για τη λήψη πληροφοριών σχετικά με το επιφάνεια. Το τελικό προϊόν της σύγκρουσης της δέσμης ηλεκτρονίων με την τοπολογία της επιφάνειας του δείγματος, είναι μια απεικόνιση της μορφολογίας (Ebnesajjad, 2006). Η φασματοσκοπία ακτίνων Χ διασποράς ενέργειας (EDS. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)) είναι μια τυπική μέθοδος για τον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό της σύστασης, σε ένα πολύ μικρό δείγμα υλικού. Τα άτομα στην επιφάνεια, διεγείρονται από τη δέσμη ηλεκτρονίων, εκπέμποντας συγκεκριμένα μήκη κύματος ακτίνων Χ που είναι χαρακτηριστικά της ατομικής δομής των στοιχείων. Ένας ανιχνευτής διασποράς ενέργειας, μια συσκευή που διακρίνει τις ενέργειες των ακτίνων Χ, μπορεί να αναλύσει αυτές τις εκπομπές ακτίνων Χ. Εκχωρούνται κατάλληλα στοιχεία, αποδίδοντας τη συγκέντρωση των ατόμων στην επιφάνεια του δείγματος. Ο χαρακτηρισμός του δείγματος της EI με σκοπό την λήψη των απαραίτητων πληροφοριών, διεξήχθη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL7600F σε εύρη μεγέθυνσης από περίπου 400 έως 5000x.

### **Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS**

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-Inductively Coupled Plasma) έχει γίνει η κυρίαρχη πηγή για γρήγορη φασματοσκοπική ανάλυση πολλών στοιχείων, ως αποτέλεσμα μιας σειράς μοναδικών χαρακτηριστικά, που περιλαμβάνουν χαμηλά όρια ανίχνευσης, ένα ευρύ γραμμικό δυναμικό εύρος και υψηλή ακρίβεια. Το πρώτο όργανο ICP-MS έγινε εμπορικά διαθέσιμο το 1983. Η τεχνική συγκεντρώνει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Ταχεία, ταυτόχρονη, πολυστοιχειακή ανάλυση
- Χαμηλά όρια ανίχνευσης (ppb ή ακόμα και λιγότερο για ορισμένα στοιχεία)
- Ευρύ γραμμικό δυναμικό εύρος (έως 5 ή 6 τάξεις μεγέθους)
- Υψηλή ακρίβεια (0.5%-5%)

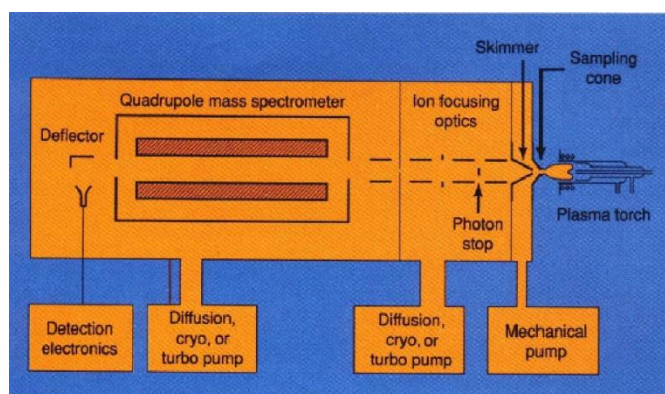
- Ιδανικό για ανάλυση αερίων, υγρών ή στερεών

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι επιγραμματικά:

- Φασματικές παρεμβολές
- Δυσκολία στην ανάλυση στερεών χωρίς διάλυση
- Αναποτελεσματική εισαγωγή δείγματος
- Τα όρια ανίχνευσης είναι πολύ υψηλά για ορισμένες εφαρμογές
- ανεπαρκής ακρίβεια για ορισμένες εφαρμογές

Η μέτρηση με το συγκεκριμένο όργανο (*Εικόνα 3.13*) βασίζεται στο ICP. Πρόκειται για ένα μερικώς ιονισμένο αέριο, τυπικά Ar, το οποίο είναι λιγότερο από 1% ιονισμένο στο πλάσμα. Αυτό συνήθως παράγεται σε ένα πυρσό από χαλαζία, χρησιμοποιώντας υψίσυχνη πηγή ισχύος της τάξεως του 1-2.5 kW. Τα δείγματα εισάγονται συνήθως στο κέντρο του πλάσματος, με τη μορφή αερολύματος. Τα ιόντα μεταβαίνουν από την ατμοσφαιρική πίεση του πλάσματος σε χαμηλή πίεση (τυπικά  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr) στο φασματόμετρο μάζας. Στη συνέχεια, περνούν από ένα υδρόψηκτο δειγματοφορέα κωνικού σχήματος, κατασκευασμένο συνήθως από νικέλιο ή χαλκό. Η διάμετρος του στομίου, που οδηγεί στο πλάσμα, είναι συχνά 0.5-1.0 mm. Ένα μικρό κλάσμα του διογκούμενου αερίου περνάει από ένα δεύτερο κώνο, με πιο στενή κατάληξη, που ονομάζεται skimmer. Η πίεση στην περιοχή μεταξύ του κώνου δειγματοληψίας και του skimmer είναι τυπικά περίπου 1 Torr.. Φακοί ιόντων, κυλινδρικού σχήματος και φορτισμένοι με δεδομένη τάση, χρησιμοποιούνται για να εστιάσουν τα ιόντα στο φασματόμετρο μάζας, το οποίο είναι συνήθως ένα τετράπολο σύστημα. Το σήμα της αναλυόμενης ουσίας δεν εξαρτάται από την κατάσταση της διέγερσης αλλά από τον αριθμό των ιόντων της εξεταζόμενης ουσίας στο πλάσμα (Olesik, 2000). Ένα τυπικό όργανο ICP-MS αποτελείται εν περιλήψει από τα ακόλουθα βασικά μέρη:

- Εκτροπέας (deflector)
- Ηλεκτρονικό σύστημα ανίχνευσης
- Τετράπολο φασματόμετρο μάζας
- Αντλία διάχυσης και μηχανική αντλία
- Φακοί εστίασης ιόντων
- Κώνος skimmer
- Διακοπή Φωτονίων
- Πυρσός πλάσματος
- Κωνικός δειγματοφορέας



Εικόνα 3.13: Βασικά μέρη ενός φασματομέτρου μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Η συγκέντρωση των μετάλλων μετρήθηκε με χρήση του οργάνου ICP-MS 7500 cx σε συνδυασμό με τον αυτόματο δειγματολήπτη Agilent ASX-500



## Κεφάλαιο 4 - Αποτελέσματα & Συζήτηση

### 4.1 Προσδιορισμός υγρασίας και συγκέντρωσης των μετάλλων

Η περιεχόμενη υγρασία στο δείγμα της EI προσδιορίστηκε ίση με 0.9%, ενώ η περιεκτικότητα της στα μέταλλα Sc, Ti, Fe και Y, μετρήθηκε με τη χρήση του φασματομέτρου μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (Πίνακας 4.1).

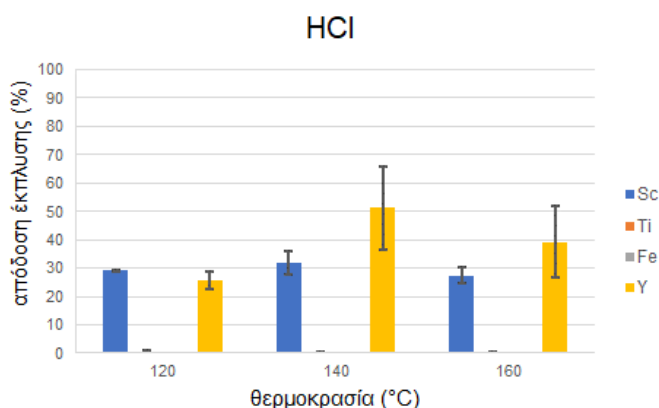
Πίνακας 4.1: Περιεχόμενο σε μέταλλα του ακατέργαστου δείγματος ερυθράς ιλύος (Λίλιου, 2020)

Στοιχείο	mg/g EI
Sc	0.085
Ti	5.55
Fe	199.70
Y	0.016

Από το Πίνακα 4.1, προκύπτει ότι η περιεκτικότητα της EI σε σπάνιες γαίες, εν προκειμένω σκάνδιο (85 ppm) και ύτριο (16 ppm), είναι σαφώς μικρότερη εν συγκρίσει με τα πολύτιμα μέταλλα, σίδηρο (20% wt.) και τιτάνιο (0.5% wt.), η σημαντική παρουσία των οποίων παρεμποδίζει την επιλεκτική έκπλυση των σπάνιων γαιών (Borra et al., 2016b).

### 4.2 Επίδραση θερμοκρασίας - απόδοση έκπλυσης

Για να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της έκπλυσης των μετάλλων, τα οποία περιέχονται σε δείγμα EI, πραγματοποιήθηκαν πειράματα διάρκειας 1 h, με χρήση τριών διαφορετικών ανόργανων οξέων μοριακότητας 0.2 M και λόγου στερεού/υγρού 1/20. Τα αποτελέσματα για το HCl, HNO<sub>3</sub> και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 4.1, 4.2 και 4.3, αντίστοιχα.

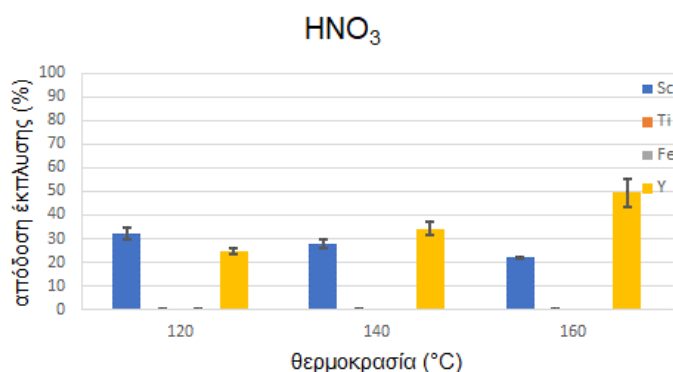


Διάγραμμα 4.1: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HCl, συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Από το Διάγραμμα 4.1 προκύπτει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 120 °C, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 29%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, δεν σημειώνονται αξιοσημείωτες μεταβολές στον βαθμό έκπλυσης του σκανδίου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για θερμοκρασία ίση με 140 και 160 °C, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ισούται με 32 και 27%, αντίστοιχα. Ο μεγαλύτερος (30%)

βαθμός διαχωρισμού του σκανδίου επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία επεξεργασίας 140 °C, με την απόδοση έκπλυσης του, ωστόσο, να μη διαφέρει σημαντικά σε χαμηλότερη (29%) ή υψηλότερη (27%) θερμοκρασία.

Αναφορικά με το ύτριο, η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται πως επιδρά στην απόδοση έκπλυσης του, χωρίς ωστόσο να είναι εμφανής κάποια τάση. Διαπιστώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120 °C στους 140 °C ενίσχυσε το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί από 26% σε 51%. Η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 160 °C, μείωσε το ποσοστό έκπλυσης του υτρίου στο 39%. Συνοπτικά, τόσο για τη χαμηλή (120 °C), όσο και την υψηλότερη (160 °C) θερμοκρασία, το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί δεν υπερβαίνει το 40%, ενώ η μεγαλύτερη απόδοση έκπλυσης (51%) σημειώνεται στην ενδιάμεση θερμοκρασία, 140 °C. Τέλος, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, είναι φανερό από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.1*, ότι ο βαθμός έκπλυσης είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Συνοψίζοντας, η διεξαγωγή δοκιμών έκπλυσης με υδροχλωρικό οξύ, συναρτήσει της θερμοκρασίας, καταδεικνύει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 140 °C, επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση διαχωρισμού του σκανδίου (32%) και του υτρίου (51%).

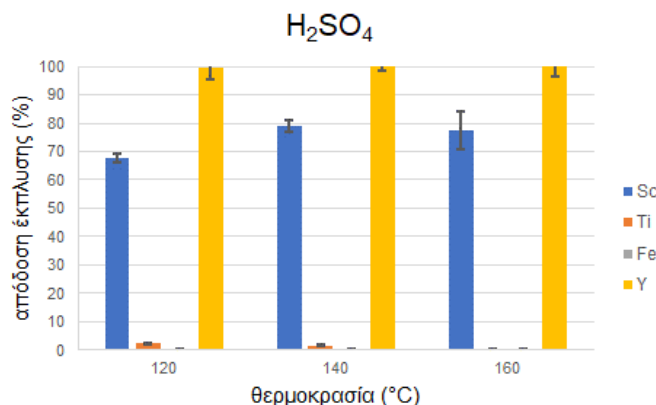


*Διάγραμμα 4.2: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος  $HNO_3$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το *Διάγραμμα 4.2* προκύπτει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 120 °C, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 32%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, επιφέρει μείωση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για θερμοκρασία επεξεργασίας ίση με 140 και 160 °C, η απόδοση έκπλυση του σκανδίου ισούται με 28 και 22%, αντίστοιχα. Ο μεγαλύτερος (32%) βαθμός διαχωρισμού του σκανδίου επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία επεξεργασίας 120 °C, με την απόδοση έκπλυσης του, ωστόσο, να μη διαφέρει σημαντικά για υψηλότερη θερμοκρασία.

Αναφορικά με το ύτριο, η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται πως ενισχύει την απόδοση της έκπλυσής του. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 120 °C στους 140 °C, ευνόησε τον βαθμό διαχωρισμού του υτρίου από 24 σε 34%, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επεξεργασίας στους 160 °C, επέφερε αύξηση της απόδοσης έκπλυσης, που ισούται με 49%. Συνοπτικά, τόσο για τη χαμηλή (120 °C), όσο και την ενδιάμεση (140 °C) θερμοκρασία, το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί δεν υπερβαίνει το 35%, ενώ η μεγαλύτερη απόδοση έκπλυσης (49%) σημειώνεται στην υψηλότερη (160 °C) θερμοκρασία. Τέλος, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, είναι φανερό από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.2*, ότι ο βαθμός έκπλυσης είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Συνοψίζοντας, η διεξαγωγή δοκιμών έκπλυσης με νιτρικό οξύ,

συναρτήσει της θερμοκρασίας, καταδεικνύει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 120 °C, επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση διαχωρισμού του σκανδίου (32%), ενώ ο υψηλότερος βαθμός διαχωρισμού του υτρίου (49%) επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 160 °C.



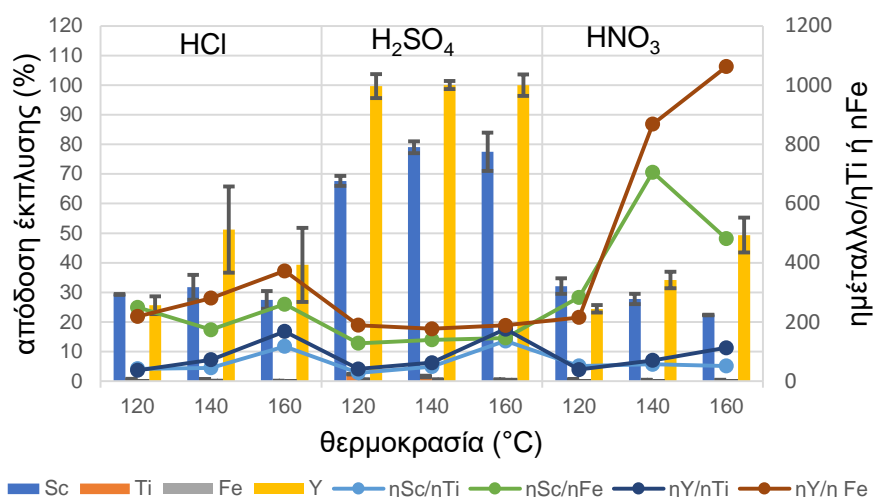
Διάγραμμα 4.3: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Από το Διάγραμμα 4.3 προκύπτει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 120 °C, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 68%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, δεν σημειώνονται αξιοσημείωτες μεταβολές στον βαθμό διαχωρισμού του σκανδίου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για θερμοκρασία επεξεργασίας ίση με 140 και 160 °C, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ισούται με 79 και 77%, αντίστοιχα. Περιληπτικά, ο μεγαλύτερος (79%) βαθμός διαχωρισμού του σκανδίου επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία επεξεργασίας 140 °C, με την απόδοση έκπλυσης του, ωστόσο, να μη διαφέρει σημαντικά σε χαμηλότερη (69%) ή υψηλότερη (77%) θερμοκρασία.

Αναφορικά με την έκπλυση του υτρίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.3, είναι φανερό ότι ο βαθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα είναι πολύ υψηλός και ισούται, ανά θερμοκρασιακή περίπτωση, ίσος με 100%. Τέλος, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, διαπιστώνεται ότι ο βαθμός έκπλυσης είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της απόδοσης έκπλυσης, χωρίς όμως οι μεταβολές που σημειώνονται να είναι αξιοσημείωτες. Συνοψίζοντας, η διεξαγωγή δοκιμών έκπλυσης με θειικό οξύ, συναρτήσει της θερμοκρασίας, καταδεικνύει ότι σε θερμοκρασία επεξεργασίας 140 °C, επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη απόδοση διαχωρισμού του σκανδίου, ενώ σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 120- 160 °C, επιτυγχάνεται πλήρης έκπλυση του υτρίου (100%).

#### 4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας - Επιλεκτικότητα

Το Διάγραμμα 4.4 συνοψίζει τα αποτελέσματα της απόδοσης έκπλυσης για κάθε οξύ ξεχωριστά (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>), συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι, σε θερμοκρασία επεξεργασίας που ισούται με 140 °C, επιτυγχάνεται ο υψηλότερος βαθμός έκπλυσης του σκανδίου και υτρίου της EI, για την πλειονότητα των οξέων που χρησιμοποιούνται. Ιδιαίτερα θετική κρίνεται αυτή η παρατήρηση, υπό το πρίσμα ότι σε θερμοκρασία μικρότερη από την υψηλότερη (160 °C), η απόδοση έκπλυσης των σπάνιων γαιών είναι εξίσου καλή και σε κάποιες περιπτώσεις (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) καλύτερη. Έτσι, καθίσταται η υδροθερμική επεξεργασία λιγότερο ενεργοβόρα, μιας και δεν απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες.

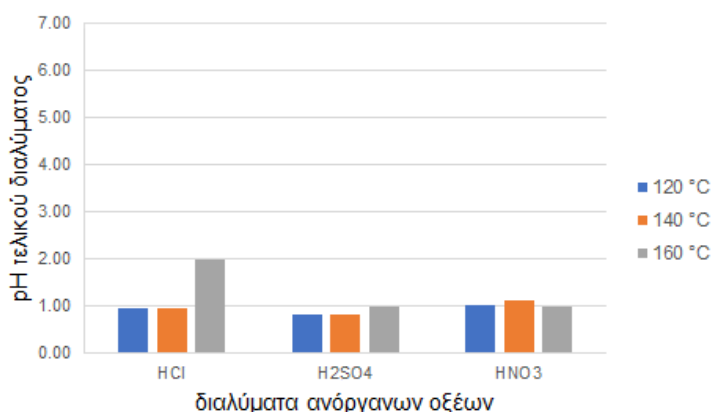


Διάγραμμα 4.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση έκπλυσης των μετάλλων με χρήση οξέων συγκέντρωσης 0.2 M, μετά από 1 h.

Από το Διάγραμμα 4.4, προκύπτει ότι η υψηλότερη απόδοση έκπλυσης του σκανδίου (79%) και του υτρίου (100%), σημειώνεται σε θερμοκρασία επεξεργασίας 140 °C με χρήση θεικού οξέος. Ωστόσο, παρουσία του ίδιου οξέος, ευνοείται περισσότερο και η έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου, οδηγώντας στην ανεπιθύμητη μείωση του βαθμού επιλεκτικότητας των σπάνιων γαιών, σε σχέση με το σίδηρο και το τιτάνιο. Τον υψηλότερο βαθμό επιλεκτικής έκπλυσης των σπάνιων γαιών επέφερε η χρήση 0.2 M HNO<sub>3</sub> σε θερμοκρασία 140 °C, παρ' ότι το ποσοστό σκανδίου και υτρίου που εκπλύθηκε, δεν ξεπέρασε το 28 και 34%, αντίστοιχα.

#### 4.2.2 pH

Η τιμή pH του τελικού διαλύματος, ως αποτέλεσμα της έκπλυσης των μετάλλων της ΕΙ, διάρκειας 1 h σε θερμοκρασία 120, 140 και 160 °C, με HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>, συγκέντρωσης 0.2 M και λόγου στερεού/υγρού 1/20, παριστάνεται γραφικά στο Διάγραμμα 4.5.



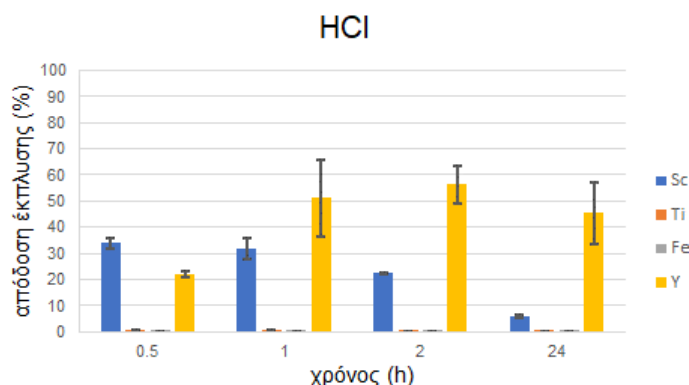
Διάγραμμα 4.5: Μεταβολή του pH του τελικού διαλύματος έκπλυσης με χρήση διαφορετικών οξέων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), συναρτήσει της θερμοκρασίας (συγκέντρωση 0.2 M, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Το χαμηλό pH (<2) ευνοεί την έκπλυση των μετάλλων και συνεπώς τη μετέπειτα ανάκτησή τους, ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει τη διαλυτοποίησή τους, καθώς αποτρέπεται η κατακρήμνισή τους λόγω του όξινου περιβάλλοντος. Διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία επεξεργασίας

δεν επηρεάζει την τιμή του pH του τελικού διαλύματος, ανεξαρτήτως του χρησιμοποιούμενου οξέος.

### 4.3 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας- απόδοση έκπλυσης

Τα αποτελέσματα της διεξαγωγής των πειραμάτων κινητικής, θα καθορίσουν τη χρονική διάρκεια της επεξεργασίας, όπου επιτυγχάνεται η βέλτιστη απόδοση έκπλυσης του σκανδίου και του υτρίου. Παρουσιάζεται η επίδραση που έχει ο χρόνος επαφής (0.5, 1, 2, 24 h) στην απόδοση έκπλυσης επιλεγμένων μετάλλων (Sc, Ti, Fe, Y) από EI, σε θερμοκρασία 140 °C. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται με χρήση διαλύματος υδροχλωρικού (Διάγραμμα 4.6), νιτρικού (Διάγραμμα 4.7) και θειικού οξέος (Διάγραμμα 4.8), συγκέντρωσης οξέος 0.2 M και λόγου στερεού/υγρού ίσου με 1/20.



Διάγραμμα 4.6: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HCl, συνάρτησε του χρόνου επεξεργασίας (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

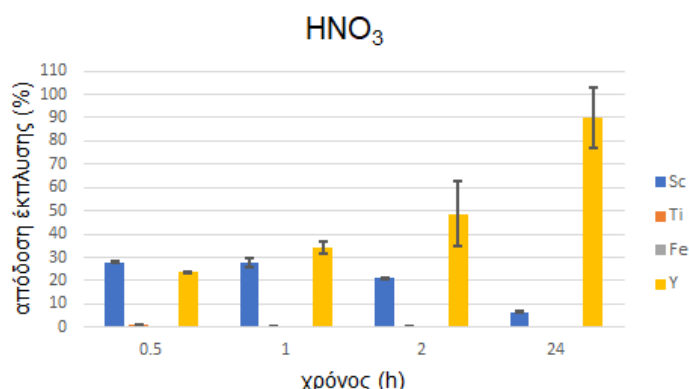
Από το Διάγραμμα 4.6 προκύπτει ότι για χρόνο επεξεργασίας 0.5 h, μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 34%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι περαιτέρω επεξεργασία του υλικού, επιφέρει μείωση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για χρόνους επαφής ίσους με 1 και 2 h, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ισούται με 32 και 22%, αντίστοιχα. Τέλος, τα αποτελέσματα της διεξαγωγής δοκιμών έκπλυσης μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας καταδεικνύουν ότι η αύξηση του χρόνου επαφής του στερεού υλικού με το οξύ, προκαλεί σημαντική ελάττωση του βαθμού έκπλυσης του σκανδίου. Έτσι, διαπιστώνεται ότι μετά από 24 h επεξεργασίας, η απόδοση της διεργασίας ισούται με 6%.

Αναφορικά με την έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.6, είναι φανερό ότι ο βαθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Επίσης, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, διαπιστώνεται ότι η αύξηση του χρόνου επαφής επιφέρει μείωση της απόδοσης έκπλυσης, χωρίς όμως οι μεταβολές που σημειώνονται να είναι αξιόλογες.

Σχετικά με το ύτριο, το ποσοστό που έχει εκπλυθεί, μετά από επεξεργασία περιόδου 0.5 h, ανέρχεται σε 22%. Επίσης, παρατηρείται ότι για μεγαλύτερης διάρκειας έκπλυση, επέρχεται ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης του μετάλλου στο στερεό υλικό και στο οξύ. Ειδικότερα, διαπιστώνεται ότι για χρόνους επαφής ίσους με 1 και 2 h, η απόδοση έκπλυσης του υτρίου ισούται με 51 και 56 %. Τέλος, φαίνεται πως η αύξηση του χρόνου επαφής επιφέρει ελαφριά μείωση της απόδοσης της διεργασίας. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται

ότι, μετά από 24 h επεξεργασίας, το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 53%.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.6*, είναι φανερό ότι χρόνος επεξεργασίας 1 h με τη χρήση HCl, επαρκεί για να εκπλυθεί το μεγαλύτερο ποσοστό του σκανδίου (34%) και υτρίου (51%) στο διάλυμα, το οποίο πρέπει να συλλεχθεί άμεσα. Πιο συγκεκριμένα, κρίνεται σκόπιμο να μην ακολουθήσει περαιτέρω επεξεργασία της EI, μιας και η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου μειώνεται σημαντικά μετά από 1 h. Η περαιτέρω αύξηση του χρόνου επεξεργασίας πιθανώς επιτρέπει το μετασχηματισμό του διαλυμένου σκανδίου στο διάλυμα, σε δυσδιάλυτο οξείδιο, το οποίο καταβυθίζεται στη συνέχεια (Bumba et al., 2021).



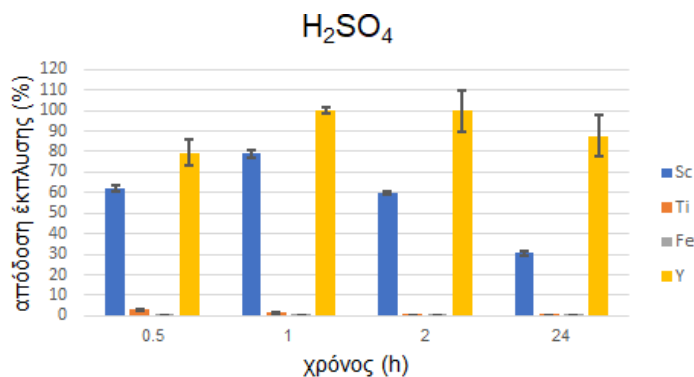
*Διάγραμμα 4.7: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος HNO<sub>3</sub> συναρτήσει του χρόνου (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το *Διάγραμμα 4.7* προκύπτει ότι για χρόνο επεξεργασίας 0.5 h, μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 28%. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι για χρόνο επαφής ίσο με 1 h, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου δεν μεταβάλλεται. Περαιτέρω επεξεργασία του υλικού, επιφέρει μείωση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για χρόνους επαφής ίσους με 2 και 24 h, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ισούται με 21 και 7%, αντίστοιχα.

Αναφορικά με την έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.7* είναι φανερό ότι, ο βαθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Επίσης, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, διαπιστώνεται ότι η αύξηση του χρόνου επαφής επιφέρει μείωση της απόδοσης έκπλυσης, χωρίς όμως οι μεταβολές που σημειώνονται να είναι αξιόλογες. Από το ίδιο διάγραμμα, προκύπτει ότι ο βαθμός έκπλυσης του υτρίου για χρόνο επεξεργασίας 0.5 h, ανέρχεται σε 24%. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η απόδοση έκπλυσης του υτρίου ενισχύεται για μεγαλύτερη διάρκεια έκπλυσης. Ήτοι, το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί για χρόνο επαφής ίσο με 1 και 2 h, ισούται με 34 και 49%, αντίστοιχα. Τέλος, τα αποτελέσματα της διεξαγωγής δοκιμών έκπλυσης μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας καταδεικνύουν ότι η αύξηση του χρόνου επαφής του στερεού υλικού με το οξύ προκαλεί σημαντική αύξηση του βαθμού έκπλυσης του υτρίου. Έτσι, διαπιστώνεται ότι μετά από 24 h επεξεργασίας, η απόδοση της διεργασίας ισούται με 90%.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.7*, είναι φανερό ότι χρόνος επεξεργασίας 1 h με τη χρήση HNO<sub>3</sub>, επαρκεί για να εκπλυθεί το μεγαλύτερο

ποσοστό του σκανδίου (28%), ενώ η συγκέντρωση του υτρίου στο διάλυμα επεξεργασίας παρουσιάζει αυξητική τάση συν τω χρόνω, φτάνοντας σε απόδοση έκπλυσης μετά από 24 h, ίση με 90%. Παρατηρείται ότι η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου μειώνεται μετά την πάροδο 1h, το οποίο πιθανολογείται, όπως στην περίπτωση του υδροχλωρικού οξέος, στη μετατροπή του σκανδίου σε οξείδιο που καθιζάνει συν τω χρόνω (Bumba et al., 2021).



*Διάγραμμα 4.8: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων με χρήση διαλύματος  $H_2SO_4$  συναρτήσει του χρόνου επαφής (συγκέντρωση οξέος 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το *Διάγραμμα 4.8*, προκύπτει ότι για χρόνο επεξεργασίας 0.5 h, μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 62%. Η περαιτέρω επεξεργασία του υλικού, επιφέρει αύξηση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου ίσο με 79%, για χρόνο επεξεργασίας ίσο με 1 h. Η αύξηση της χρονικής διάρκειας της έκπλυσης σε 2 h, μειώνει την απόδοση της διεργασίας, που ισούται με 60%. Τέλος, τα αποτελέσματα της διεξαγωγής δοκιμών έκπλυσης μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας καταδεικνύουν ότι, η αύξηση του χρόνου επαφής του στερεού υλικού με το οξύ, προκαλεί σημαντική πτώση του βαθμού έκπλυσης του σκανδίου. Έτσι, διαπιστώνεται ότι μετά 24 h επεξεργασίας, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ισούται με 31%.

Σχετικά με το ύτριο, ο βαθμός έκπλυσης, μετά από χρόνο επεξεργασίας 0.5 h, ανέρχεται σε 79%. Επίσης, διαπιστώνεται η περαιτέρω επεξεργασία της EI, αυξάνει το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί, σε 100% μετά από 1 h από την επίτευξη της θερμοκρασίας. Η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας σε 2 h, δεν επιφέρει μεταβολή στο βαθμό διαχωρισμού του υτρίου, ενώ η διεξαγωγή δοκιμών έκπλυσης μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας, επιφέρει μείωση του βαθμού έκπλυσης του μετάλλου. Έτσι, το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί είναι ίσο με 87%, μετά από 24 h επεξεργασίας.

Αναφορικά με την έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.8*, είναι φανερό ότι ο βαθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα, είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Επίσης, τόσο για τον σίδηρο, όσο και για το τιτάνιο, διαπιστώνεται ότι η αύξηση του χρόνου επαφής επιφέρει μείωση της απόδοσης έκπλυσης, χωρίς όμως οι μεταβολές που σημειώνονται να είναι αξιόλογες.

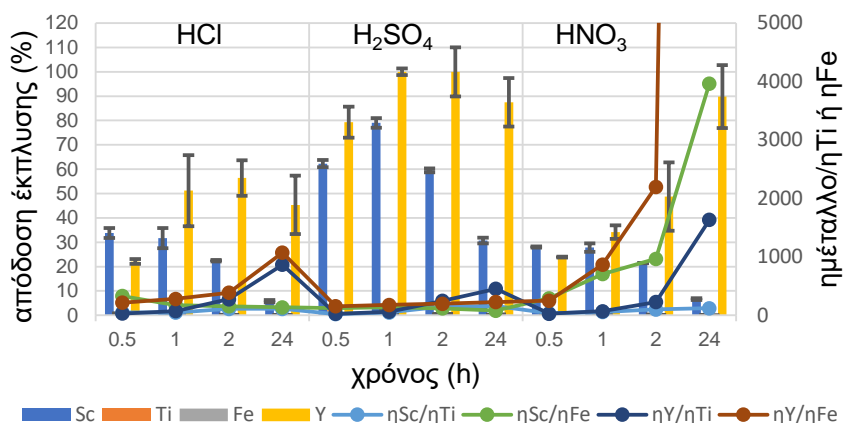
Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.8*, είναι φανερό ότι χρόνος επεξεργασίας ίσος με 1 h, επαρκεί για την πλήρη έκπλυση του υτρίου, ενώ έχει εκπλυθεί επίσης το μεγαλύτερο ποσοστό του σκανδίου (79%). Συνεπώς, είναι βέλτιστο να διεξαχθεί η έκπλυση εντός διάρκειας 1 h. Επιπλέον, έκπλυση της EI για μεγαλύτερη χρονική διάρκεια, πέραν της 1 h, επιφέρει μείωση της συγκέντρωσης του σκανδίου. Το φαινόμενο αυτό, με βάση παρόμοιες μελέτες που διερευνάται η ήπια έκπλυση EI με θειικό οξύ, έχει



αποδοθεί στο σχηματισμό θειικού ασβεστίου ( $\text{CaSO}_4$ ) μετά από πάροδο 6 h, το οποίο καθίζανοντας συμπαρασύρει κάποια μέταλλα, όπως το σκάνδιο. (Bonomi et al., 2018)

### 4.3.1 Επίδραση χρόνου επεξεργασίας - επιλεκτικότητα

Για την περιγραφή της εξάρτησης της απόδοσης ανάκτησης από το χρόνο επεξεργασίας, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των δοκιμών έκπλυσης με τρία διαφορετικά οξέα ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{HNO}_3$ ), μοριακότητας 0.2 M και λόγου στερεού/υγρού 1/20.

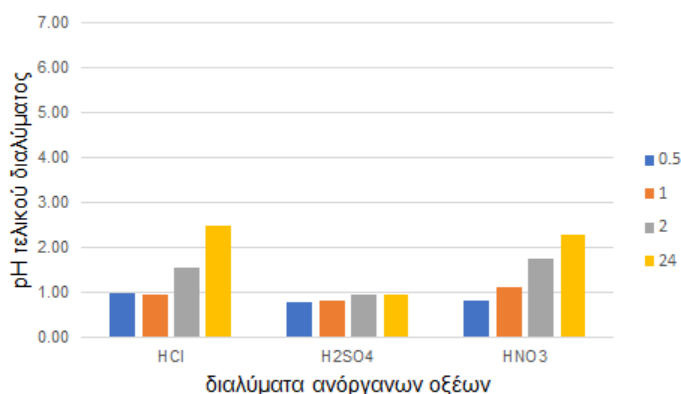


Διάγραμμα 4.9: Επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στην απόδοση έκπλυσης των μετάλλων σε θερμοκρασία 140 °C, με χρήση διαφορετικών οξέων ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) μοριακότητας 0.2 M

Από το Διάγραμμα 4.19, προκύπτει ότι η υψηλότερη απόδοση έκπλυσης του σκανδίου (79%) και του υτρίου (100%), σημειώνεται σε χρόνο επεξεργασίας 1 h με χρήση  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ωστόσο, παρουσία του ίδιου οξέος, ευνοείται περισσότερο και η έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου, οδηγώντας στην ανεπιθύμητη μείωση της επιλεκτικότητας συναρτήσει του χρόνου. Ο υψηλότερος βαθμός επιλεκτικότητας επιτεύχθηκε σε χρόνο επεξεργασίας 24 h με 0.2 M  $\text{HNO}_3$ , παρ' ότι το ποσοστό σε σκάνδιο και ύτριο που εκπλύθηκε, δε ξεπέρασε το 21 και 49%, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα, συγκεκριμένα 0.5 h για τα  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$  και 1 h για το  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , απελευθερώνεται το σκάνδιο στα διαλύματα έκπλυσης και των τριών οξέων. Από την άλλη, η μετατροπή του υτρίου σε υδατοδιαλυτά άλατα διεξάγεται με πιο αργό ρυθμό, εν συγκρίσει με το σκάνδιο. Τα αποτελέσματα της διεξαγωγής δοκιμών έκπλυσης μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας (>1h), κατέδειξαν ότι μειώνεται το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου, που πιθανώς οφείλεται στη δημιουργία δυσδιάλυτου οξειδίου του σκανδίου (Bumba et al., 2021). Επομένως, διαπιστώνεται ότι χρόνος επεξεργασίας 1 h, μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας (140 °C), επαρκεί για να εκπλυθεί το υψηλότερο ποσοστό του σκανδίου και υτρίου, για τη πλειονότητα των διαφορετικών οξέων. Παράλληλα, η διεξαγωγή της εκχύλισης σε θερμοκρασία 140 °C για μία ώρα, έναντι επεξεργασίας δύο ή εικοσιπενσσάρων ωρών, συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας και εν τέλει στη βελτιστοποίηση της διεργασίας.

### 4.3.2 pH

Η τιμή pH του τελικού διαλύματος, ως αποτέλεσμα της έκπλυσης των μετάλλων της EI, διάρκειας 0.5, 1, 2 και 24 h σε θερμοκρασία 140 °C, με  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{HNO}_3$ , συγκέντρωσης 0.2 M και λόγου στερεού/υγρού: 1/20, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.10.

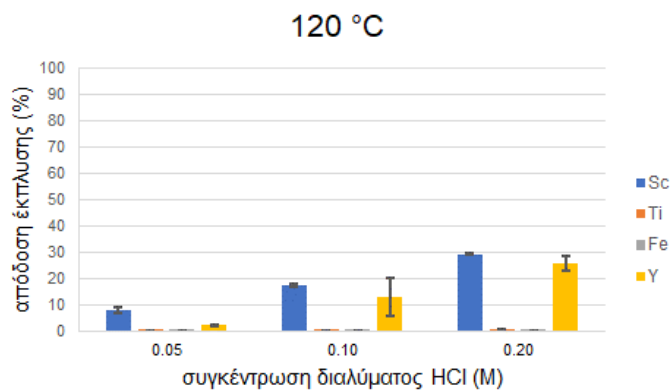


Διάγραμμα 4.10: Μεταβολή του pH του τελικού διαλύματος έκπλυσης με χρήση διαφορετικών οξέων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας (συγκέντρωση 0.2 M, θερμοκρασία έκπλυσης: 120, 140 και 160 °C, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Παρατηρείται ότι για επεξεργασία με HCl και HNO<sub>3</sub> μεγαλύτερη από 1 h, συντελείται ελαφριά αύξηση του pH, γεγονός που υποδηλώνει ότι αντιδράσεις διαλυτοποίησης λαμβάνουν χώρα κατά την υδροθερμική επεξεργασία της EI. Στην περίπτωση χρήσης του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> η τάση αυτή είναι μηδαμινή.

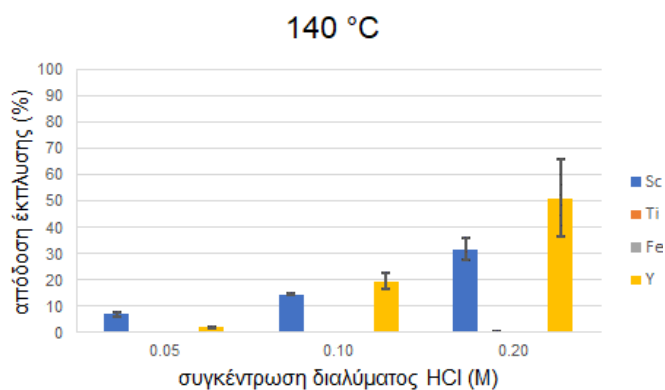
#### 4.4 Επίδραση συγκέντρωσης οξέος - απόδοση έκπλυσης

Η απόδοση έκπλυσης των μετάλλων της EI, συναρτήσει της συγκέντρωσης (0.05, 0.1 και 0.2 M) του διαλύματος HCl, λόγου στερεού/υγρού 1./20, μετά από χρόνο επεξεργασίας 1 h και σε θερμοκρασία 120, 140 και 160 °C, παριστάνονται στα Διαγράμματα 4.11, 4.12 και 4.13, αντίστοιχα.



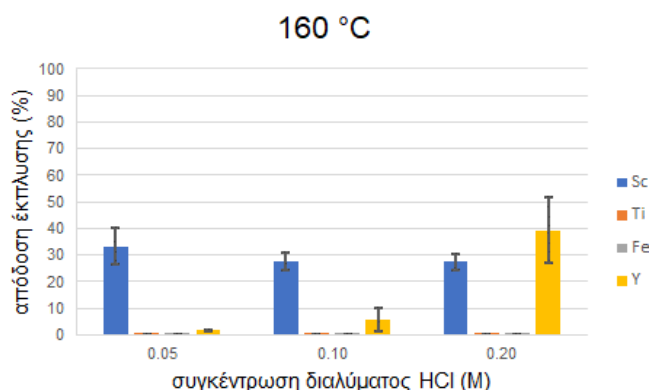
Διάγραμμα 4.11: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Από το Διάγραμμα 4.11 προκύπτει ότι το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί με χρήση HCl συγκέντρωσης 0.05 M, ισούται με 8%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει αύξηση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος 0.1 και 0.2 M, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου είναι ίση με 17 και 29%. Αναφορικά με την έκπλυση του υτρίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 4.11, είναι φανερό ότι ο βαθμός με το οποίο λαμβάνει χώρα, ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος έκπλυσης από 0.05 M (2%) σε 0.1 M (13%) και 0.2 M (26%). Από την άλλη, η απόδοση έκπλυσης του σιδήρου και του τιτανίου, διαπιστώνεται ότι είναι ιδιαίτερα χαμηλή, καθ' όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl.



*Διάγραμμα 4.12: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το *Διάγραμμα 4.12* προκύπτει ότι το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί με χρήση HCl συγκέντρωσης 0.05 M, ισούται με 7%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει αύξηση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος 0.1 και 0.2 M, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου είναι ίση με 15 και 32%, αντιστοίχως. Αναφορικά με την έκπλυση του υτρίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.11*, είναι φανερό ότι ο βαθμός με το οποίο λαμβάνει χώρα, ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος έκπλυσης από 0.05 M (2%) σε 0.1 M (20%) και 0.2 M (51%). Από την άλλη, η απόδοση έκπλυσης του σιδήρου και του τιτανίου, διαπιστώνεται ότι είναι ιδιαίτερα χαμηλή, καθ' όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl.



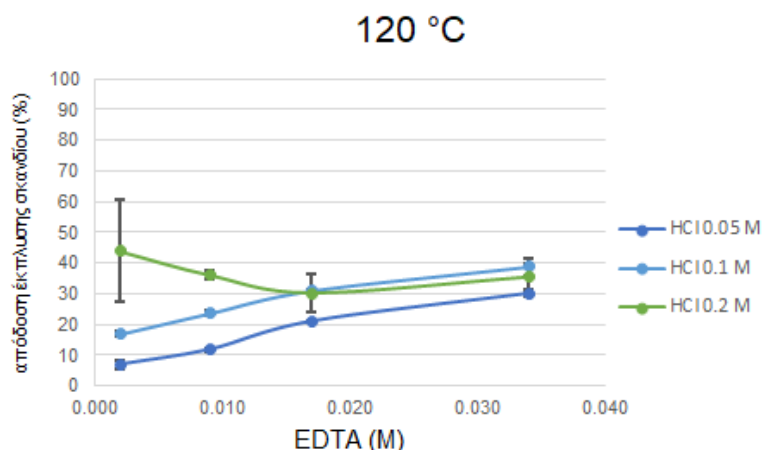
*Διάγραμμα 4.13: Απόδοση έκπλυσης μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl (θερμοκρασία 160 °C, χρόνος επεξεργασίας 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το *Διάγραμμα 4.13* προκύπτει ότι το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί με χρήση HCl συγκέντρωσης 0.05 M, ισούται με 33%. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μείωση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι για συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος 0.1 M, η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου είναι ίση με 27%, ποσοστό που δε μεταβάλλεται για συγκέντρωση διαλύματος HCl 0.2 M. Αναφορικά με την έκπλυση του υτρίου, από τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο *Διάγραμμα 4.13*, είναι φανερό ότι ο βαθμός με το οποίο λαμβάνει χώρα, ενισχύεται με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος έκπλυσης από 0.05 M (2%) σε 0.1 M (6%) και 0.2 M (39%). Από την άλλη, η απόδοση έκπλυσης του σιδήρου και του τιτανίου, διαπιστώνεται ότι είναι ιδιαίτερα χαμηλή, καθ' όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl.

Συνοψίζοντας, συνάγεται ότι η υψηλότερη απόδοση έκπλυσης του σκανδίου (32%) και υτρίου (51%), επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία 140 °C και χρόνο επεξεργασίας 1 h, σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 0.2 M. 4.5 Επίδραση συγκέντρωσης EDTA.

#### 4.5 Επίδραση συγκέντρωσης EDTA- απόδοση έκπλυσης

Στην παρούσα σειρά δοκιμών, εξετάζεται η επίδραση του EDTA στην απόδοση και επιλεκτικότητα έκπλυσης των σπάνιων γαιών, σε θερμοκρασία 120 και 140 °C και χρόνο επεξεργασίας 1 h. Προστίθενται στο διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, συγκέντρωσης 0.05, 0.1 και 0.2 M, ποσότητες EDTA που ισούνται με 0.002, 0.009, 0.017 και 0.034 M. Ο λόγος στερεού/υγρού είναι ίσος με 1/20.

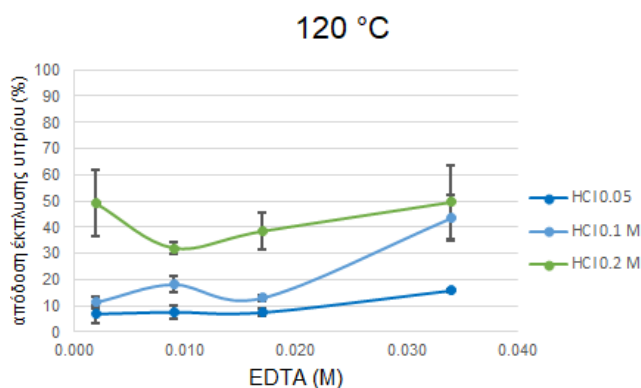


Διάγραμμα 4.14: Απόδοση έκπλυσης σκανδίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Από το Διάγραμμα 4.14 προκύπτει σε θερμοκρασία 120 °C και με χρήση υδροχλωρικού οξέος μοριακότητας 0.05, 0.1 και 0.2 M, παρουσία EDTA συγκέντρωσης 0.002 M, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί, ισούται με 7, 17 και 44%, αντίστοιχα. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο διάλυμα HCl τόσο χαμηλής, όσο και ενδιάμεσης μοριακότητας, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης EDTA επιφέρει σχεδόν γραμμική αύξηση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου.

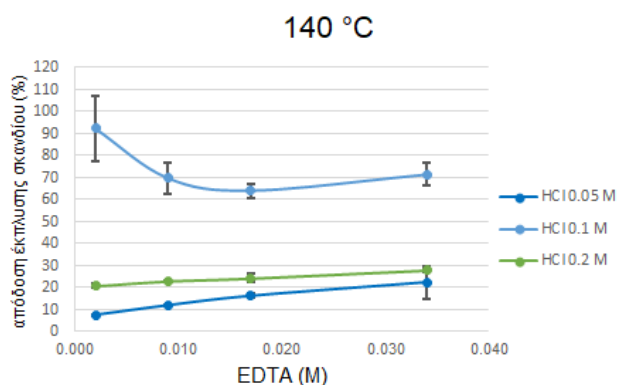
Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι η προσθήκη EDTA 0.009 και 0.017 M, αυξάνει την απόδοση έκπλυσης του σκανδίου σε 12 και 21% σε διάλυμα HCl 0.05 M, ενώ σε HCl συγκέντρωσης 0.1 M, σε 24 και 31%. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl ίση με 0.2 M, η προσθήκη EDTA δεν οδηγεί σε μια ξεκάθαρη τάση βελτίωσης της απόδοσης έκπλυσης του σκανδίου στο διάλυμα, η οποία δεν ξεπερνά το 36%. Τέλος, τα αποτελέσματα της διεξαγωγής δοκιμών έκπλυσης με μεγαλύτερη ποσότητα EDTA καταδεικνύουν αύξηση της απόδοσης έκπλυσης για τις μικρότερες συγκεντρώσεις HCl των διαλυμάτων.

Έτσι, διαπιστώνεται ότι για συγκέντρωση EDTA ίση με 0.034 M, η απόδοση της διεργασίας για το διάλυμα HCl μοριακότητας 0.05 M ισούται με 30% και με 39%, για το διάλυμα συγκέντρωσης 0.1 M σε HCl.



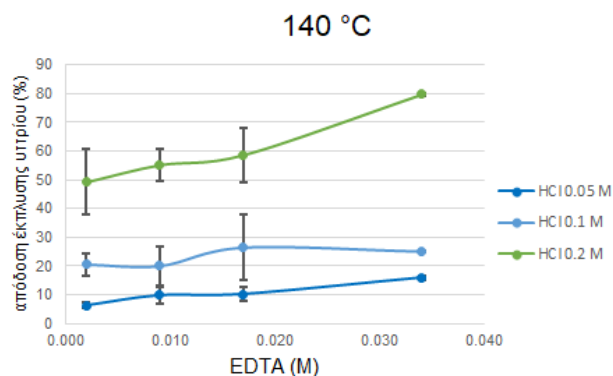
*Διάγραμμα 4.15: Απόδοση έκπλυσης ουρικού με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 120 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το Διάγραμμα 4.15 παρατηρείται ότι για θερμοκρασία 120 °C, η υψηλότερη συγκέντρωση (0.034 M) EDTA που δοκιμάστηκε, οδήγησε σε σημαντική βελτίωση του βαθμού διαχωρισμού του μετάλλου και για τις τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις του HCl. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι το ποσοστό του ουρικού που έχει εκπλυθεί στο διάλυμα HCl, συγκέντρωσης 0.05 M, είναι ίσο με 16%. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος σε 0.1 M HCl, η απόδοση της έκπλυσης παρουσιάζει θεαματική αύξηση και ισούται με 44%. Για το διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0.2 M, η αύξηση δεν είναι αρκετή έντονη, με αποτέλεσμα η απόδοση της διεργασίας για το ύπτιο να μη ξεπερνά το 49%.



*Διάγραμμα 4.16: Απόδοση έκπλυσης σκανδίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)*

Από το Διάγραμμα 4.16 προκύπτει ότι σε θερμοκρασία 140 °C και στη χαμηλότερη συγκέντρωση (0.05 M) διαλύματος HCl, η απόδοση έκπλυσης του ουρικού αυξάνεται γραμμικά με την προσθήκη EDTA, δίχως να ξεπερνά για την υψηλότερη συγκέντρωση (0.034 M), ποσοστό ίσο με 22%. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl σε 0.1 M, η προσθήκη EDTA δεν οδηγεί σε ξεκάθαρη τάση βελτίωσης της απόδοσης διεργασίας ως προς το σκάνδιο. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος HCl ίση με 0.2 M, το ποσοστό του σκανδίου που έχει εκπλυθεί παρουσιάζει γραμμική αυξητική τάση με τη προσθήκη EDTA. Ειδικότερα, για την υψηλότερη συγκέντρωση (0.034 M), η απόδοση έκπλυσης του σκανδίου ανέρχεται σε 28%.



Διάγραμμα 4.17: Απόδοση έκπλυσης υτρίου με χρήση διαλύματος HCl συναρτήσει της συγκέντρωσης EDTA (συγκέντρωση οξέος 0.05; 0.1; 0.2 M, θερμοκρασία 140 °C, χρόνος επαφής 1 h, λόγος στερεού/υγρού 1/20)

Από το Διάγραμμα 4.17 προκύπτει σε θερμοκρασία 140 °C και στα διαλύματα HCl με τις μικρότερες συγκεντρώσεις (0.05 και 0.1 M), η προσθήκη EDTA δεν επιφέρει ουσιαστική βελτίωση της απόδοσης έκπλυσης του υτρίου. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl ίση με 0.2 M, φαίνεται πως εμφανίζει ένα είδος συνέργειας με το EDTA, το οποίο ιδιαίτερα για την υψηλότερη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε, ενισχύει το βαθμό διαχωρισμού του μετάλλου EDTA. Πιο συγκεκριμένα, στο διάλυμα που έχει προστεθεί EDTA σε συγκέντρωση 0.034 M, η απόδοση έκπλυσης του υτρίου ανέρχεται σε ποσοστό 80%, ενώ στις μικρότερες συγκεντρώσεις διαλύματος HCl (0.05 και 0.1 M), δεν ξεπερνά το 16 και 25%.

#### 4.6. Θερμοβαρυμετρική ανάλυση, TGA

Για την διεξαγωγή των τεχνικών αναλύσεων (TGA, XRD, SEM-EDS) του στερεού υπολείμματος μετά την επεξεργασία, επιλέχθηκαν τέσσερα αντιπροσωπευτικά δείγματα. Στο πρώτο ζεύγος, ερευνήθηκε η επίδραση της χρήσης διαλύματος HCl ήπιας συγκέντρωσης, ίση με 0.1 M, σε θερμοκρασία 120 και 140 °C και διάρκεια έκπλυσης 1 h. Στο δεύτερο ζεύγος, εξετάστηκε η ενίσχυση με EDTA συγκέντρωσης 0.034 M, της υδροθερμικής επεξεργασίας, διάρκειας 1 h, που έλαβε χώρα σε θερμοκρασία 120 και 140 °C, με χρήση 0.1 M HCl.

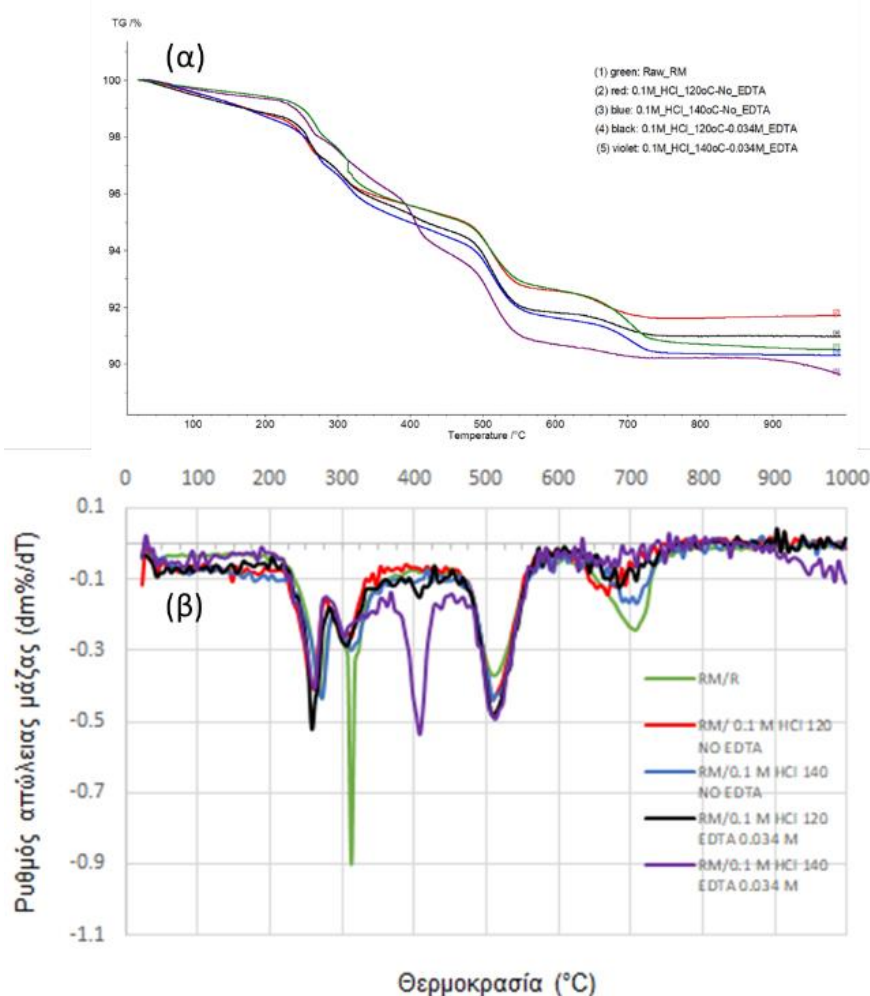
Πίνακας 4.2: Συνθήκες έκπλυσης από όπου λήφθηκαν τα επεξεργασμένα δείγματα προς ανάλυση

Συνθήκες/απόδοση έκπλυσης (%)	Sc	Y
0.1 M HCl 120 °C	17	13
0.1 M HCl 140 °C	15	20
0.1 M HCl 120 °C EDTA 0.034 M	39	44
0.1 M HCl 140 °C EDTA 0.034 M	71	25

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση του ακατέργαστου και επεξεργασμένου μέσω υδροθερμικής έκπλυσης, δείγματος EI, παριστάνεται στο Διάγραμμα 4.17. Το ανεπεξέργαστο υλικό παρουσίασε μικρή απώλεια μάζας, ίση με 9.5% μεταξύ 20 και 1000 °C. Η απώλεια μάζας του αρχικού δείγματος EI αποδόθηκε στην αποσύνθεση υδροξειδίων σε θερμοκρασιακό εύρος 300 και 600 °C, με την αφυδάτωση του γιββσίτη να λαμβάνει κυρίως χώρα. Σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 800 °C, αποσυντίθεται το ανθρακικό ασβέστιο απελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης χαμηλά ποσοστά μεταβολής μάζας, παρουσίασαν τα δείγματα μετά από υδροθερμική επεξεργασία απουσία EDTA, που ισούνται με 8.31 και 9.70%, σε θερμο-



κρασία 120 και 140 °C, αντίστοιχα (Liliou et al., 2021). Ομοίως σε χαμηλά επίπεδα, κυμάνθηκαν τα αποτελέσματα της απώλειας μάζας των δειγμάτων EI, μετά από υδροθερμική επεξεργασία με EDTA, ίση με 9.04% και 10.43%, σε θερμοκρασία 120 και 140 °C, αντίστοιχα. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο ότι ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ήταν πολύ σταθερός και δεν αποσυντίθεται καθ' όλο το εύρος θερμοκρασιών. Το πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε μεταξύ 145 και 330 °C (απώλεια μάζας 4%) και αποδίδεται στην απώλεια χημικά προσροφημένου νερού. Το δεύτερο στάδιο μεταξύ 340 και 530 °C (απώλεια μάζας 3%) συσχετίζεται με την αποσύνθεση και μετασχηματισμό άμορφων ορυκτών. Σημειώθηκε επίσης απώλεια μάζας, σε ποσοστό ίσο με 2%, πάνω από τους 600 °C, εξαιτίας της αποσύνθεσης αργιλοπυριτικών ορυκτών και της αποδόμησης του ασβεστίτη προς παραγωγή  $\text{CO}_2$  (Liliou et al., 2021).



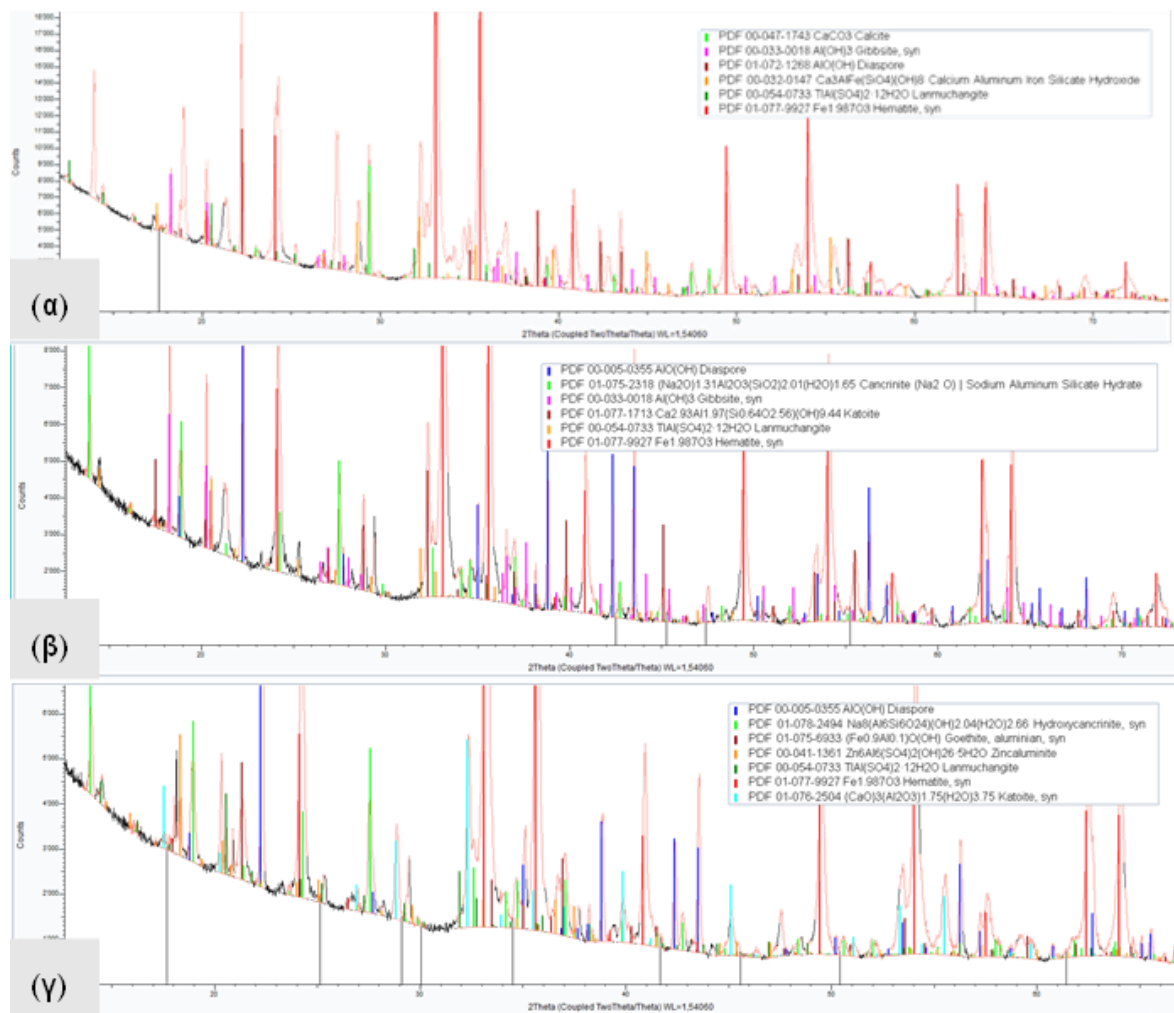
Διάγραμμα 4.18: (α) TGA (β) Καμπύλες DTG του ακατέργαστου και υδροθερμικά επεξεργασμένου, σε θερμοκρασία 120, 140 °C και διάλυμα HCl 0.1 M, δείγματος EI με προσθήκη και χωρίς EDTA

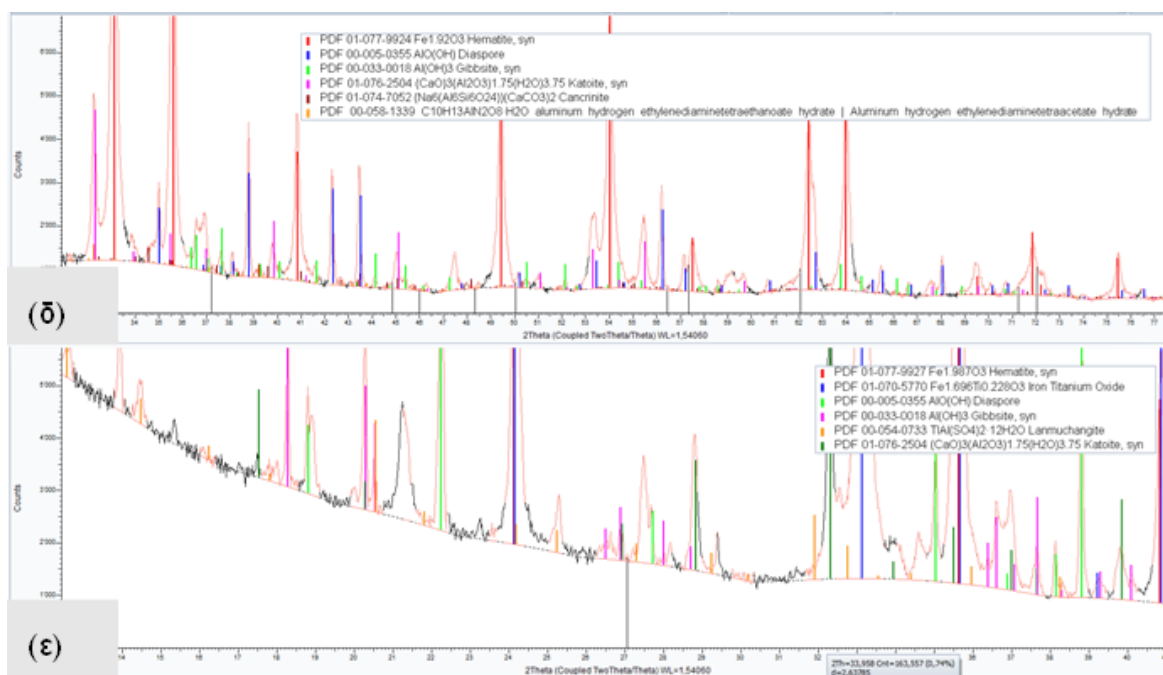
#### 4.7 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, XRD

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD των δειγμάτων EI παριστάνονται στα Διάγραμμα 4.19. Το ακτινόγραμμα που προκύπτει από την ορυκτολογική ανάλυση της ακατέργαστης EI κατέδειξε την παρουσία αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ), διασπόρου ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), γιββσίτη ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), ένυδρου κανκρινίτη ( $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{NaOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ), λανμουχανγκίτη ( $\text{TiAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) και υδροξειδίων του ασβεστίου, πυριτίου, του αλουμινίου και του σιδήρου, ( $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_8$ ). Υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις του αρχικού υλικού με το δείγμα EI που επεξεργάζεται με διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0.1 M σε θερμοκρασία 120



°C. Παρατηρείται ότι από τις κρυσταλλικές φάσεις του υπολείμματος που παρέμειναν μετά την έκπλυση, απουσιάζει ο ασβεστίτης, ενώ προστίθεται ο κατοΐτης ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ ). Αυτό οφείλεται κυρίως στην αντίδραση του ασβεστίτη με το οξύ, που έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωσή του ([www.geology.com](http://www.geology.com)). Οι ορυκτές φάσεις του σιδήρου και του αλουμινίου, όπως ο αιματίτης, το διάσπορο και ο γιββσίτης, δεν μεταβλήθηκαν μετά την έκπλυση της ΕΙ σε ήπια θερμοκρασία (140 °C), όπως επιβεβαιώνεται και από τη χαμηλή απόδοση έκπλυσης του μετάλλου (Davris et al., 2016). Όταν η έκπλυση με διάλυμα HCl ίδιας μοριακότητας λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία επεξεργασίας (140 °C), προστίθενται στις εναπομείνουσες κρυσταλλικές φάσεις, ο γκαϊπίτης και ο ψευδαργυροαλουμινίτης ( $\text{Zn}_6\text{Al}_6(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{26} \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ ). Μετά την υδροθερμική επεξεργασία παρουσία EDTA 0.034 M σε θερμοκρασία 120 °C, στο στερεό δείγμα που παραμένει μετά την έκπλυση της ΕΙ με διάλυμα HCl, διακρίνονται νέες ορυκτές φάσεις, μεταξύ των οποίων οξείδια του σιδήρου και του τιτανίου, αλλά και άλας ένυδρου αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού τρινατρίου ( $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{AlN}_2\text{Na}_3\text{O}_8 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ). Με αύξηση της θερμοκρασίας, δεν παρατηρείται μεταβολή στα ορυκτά του υπολείμματος σε σχέση με τη χαμηλότερη θερμοκρασία.

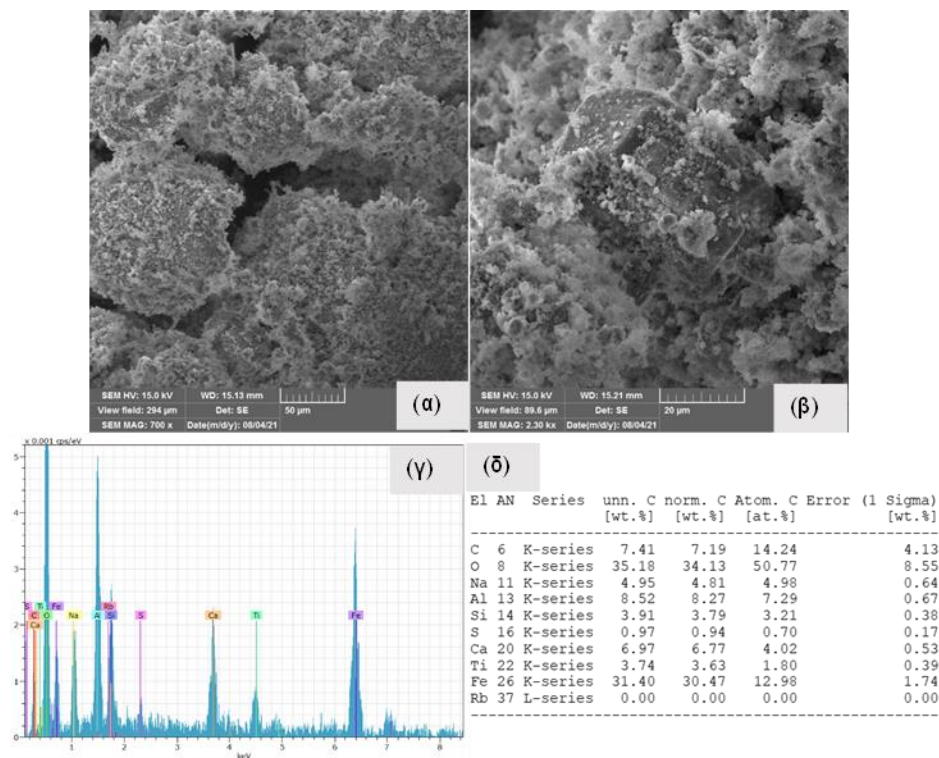




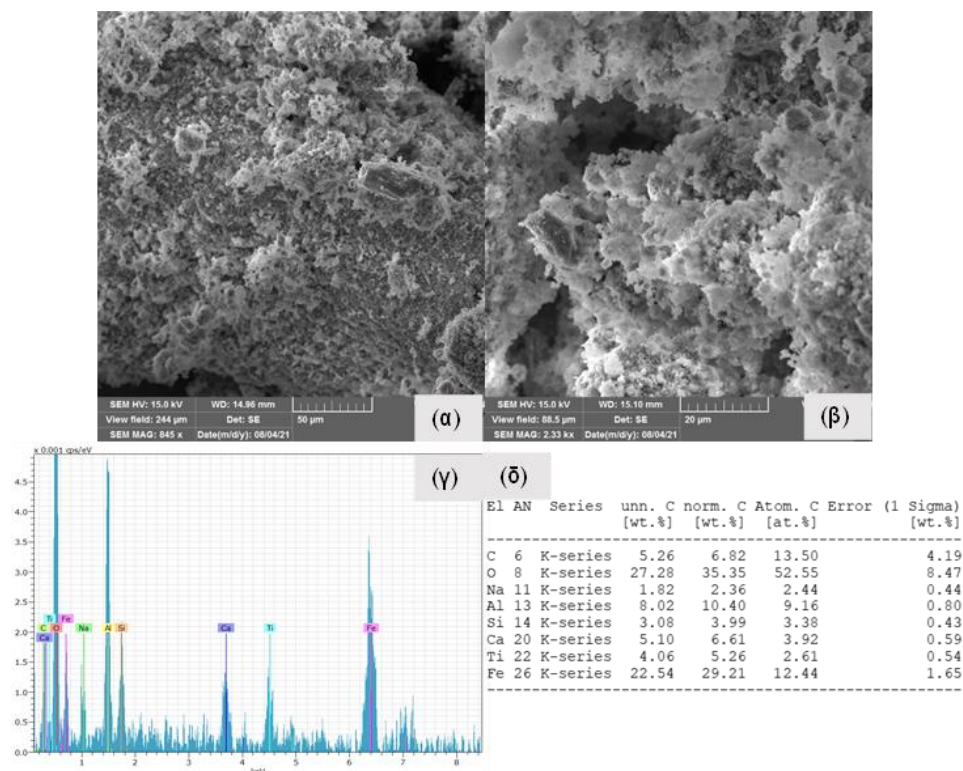
Διάγραμμα 4.19: Ακτινόγραμμα XRD που αφορά (α) ακατέργαστο και υδροθερμικά επεξεργασμένο δείγμα EI με (β) HCl 0.1 M 120 °C (γ) HCl 0.1 M 140 °C (δ) HCl 0.1 M 120 °C 0.034 M EDTA (ε) HCl 0.1 M 140 °C 0.034 M EDTA

## 4.8 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM

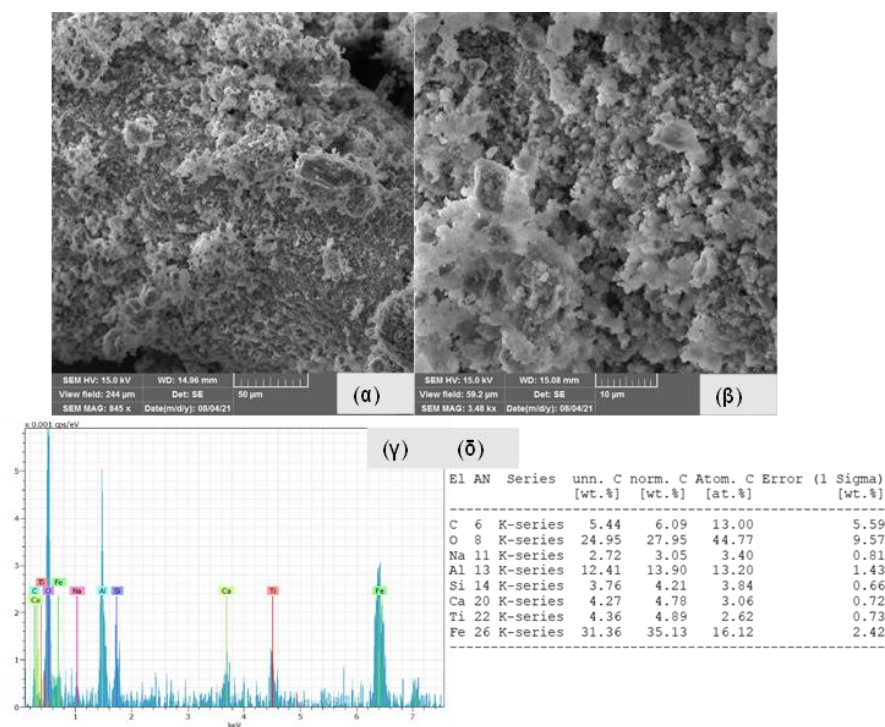
Η μορφολογία της επιφάνειας του ακατέργαστου και υδροθερμικά επεξεργασμένου δείγματος EI, όπως προέκυψε με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), παρουσιάζεται στις εικόνες 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 και 4.5. Τα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας της μικροδομής της EI, παρουσιάζονται συμπαγή, λεία και τοπικά χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων, ετερογενή στο σχήμα [Εικόνα 4.1 - (α) και (β)]. Η ανάλυση SEM-EDS καταδεικνύει την παρουσία κυρίως του σιδήρου, αλουμινίου, ασβεστίου, νατρίου, πυριτίου και τιτανίου [Εικόνα 4.1 - (γ) και (δ)]. Μετά από την υδροθερμική επεξεργασία της EI, με χρήση ή χωρίς EDTA σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0.1 M και θερμοκρασία 120 και 140 °C, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην επιφάνεια της EI, οι οποίες προκλήθηκαν εξαιτίας του πιθανού κατακερματισμού της εξωτερικής στρώσης του υλικού [Εικόνες 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 - (α) και (β)]. Η μορφή των κόκκων παρουσιάζεται περισσότερο τραχιά και ανομοιογενής, ενώ διακρίνονται τοπικά ασυνέχειες, μικροί πόροι, αλλά και συμπλέγματα σωματιδίων σε τμήματα της επιφάνειας του στερεού, ως αποτέλεσμα της έκπλυσης με οξύ των μεταλλικών και μη φάσεων του υλικού. Τα αποτελέσματα του SEM-EDS [Εικόνες 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 - (γ) και (δ)], επιβεβαιώνουν το χαμηλό βαθμό διαχωρισμού του σιδήρου, του ασβεστίου, του τιτανίου και των υπόλοιπων κύριων μετάλλων από το επεξεργασμένο δείγμα. Η περιορισμένη διάλυση του σιδήρου σε αντιδιαστολή με τα υψηλά ποσοστά ανάκτησης σκανδίου και υτρίου, πιθανώς ενισχύει την υπόθεση περί εκρόφησης των σπάνιων γαιών που είναι παρόντα στο εξωτερικό στρώμα των σωματιδίων (Liliou et al., 2021).



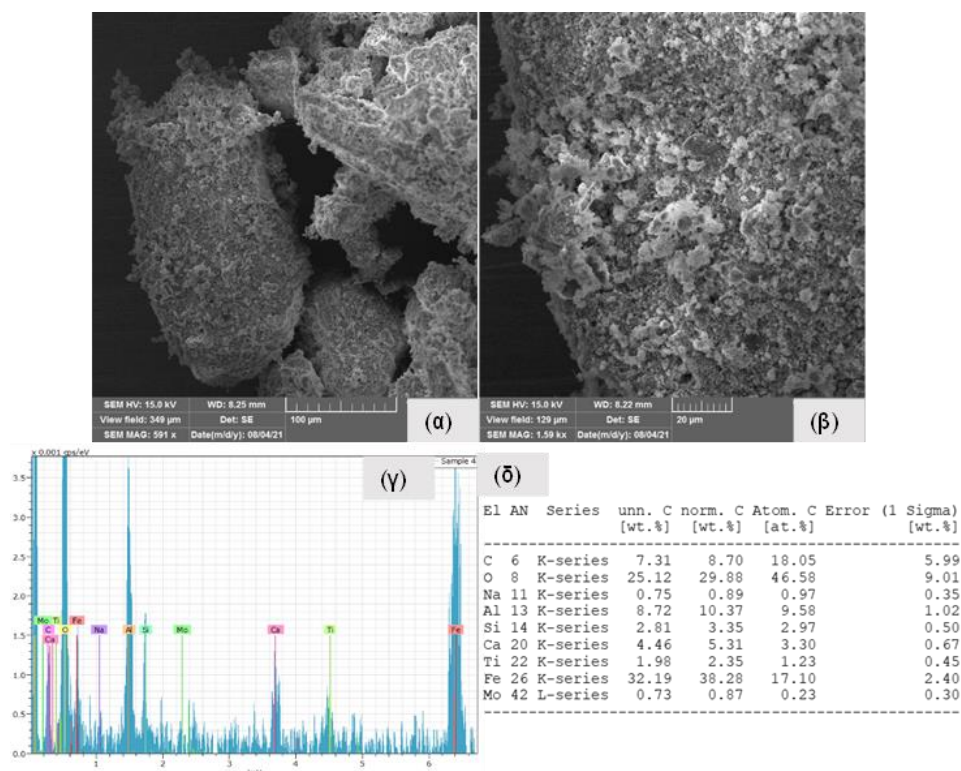
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI πριν την επεξεργασία με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)]



Εικόνα 4.2: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 120 °C με 0.1 M HCl, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)]

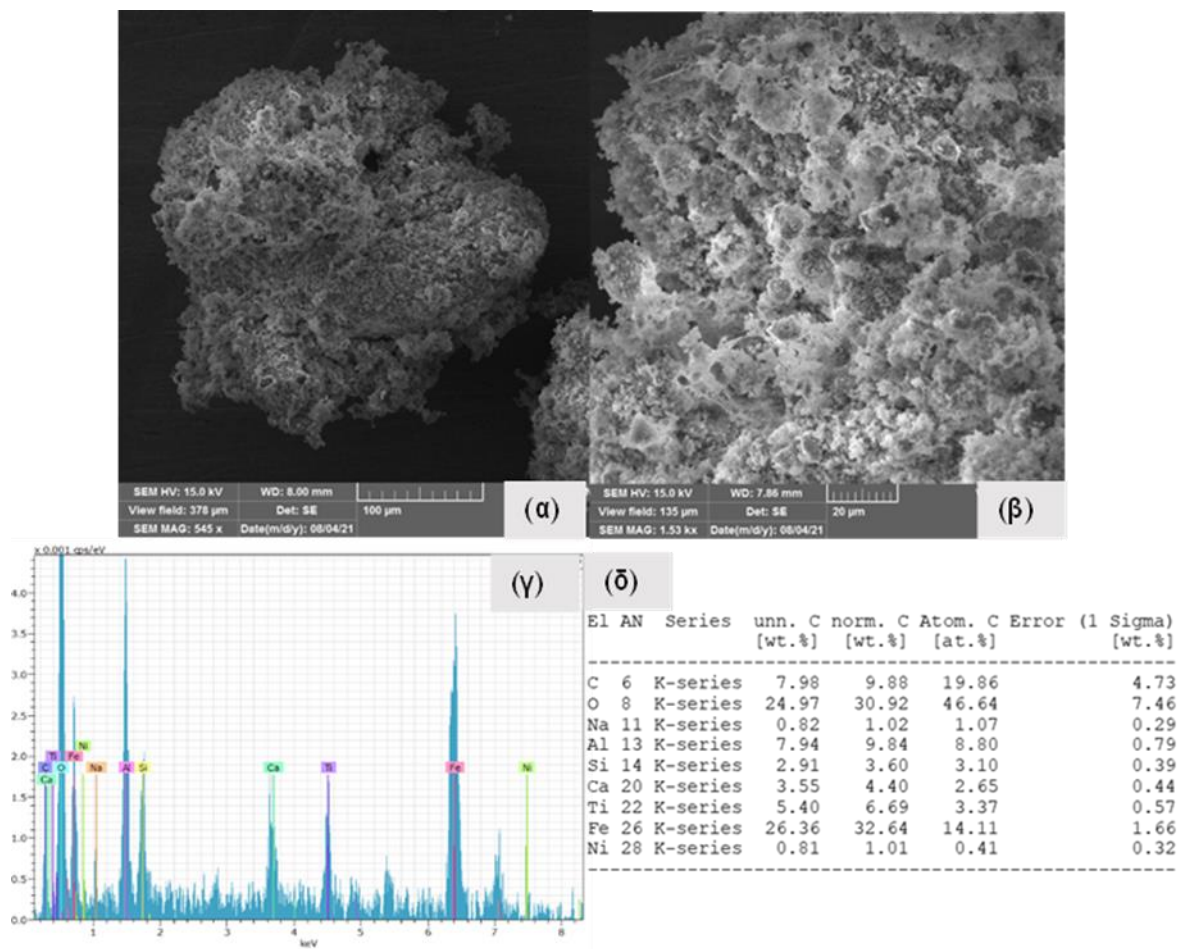


Εικόνα 4.3: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 140 °C με 0.1 M HCl, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)]



Εικόνα 4.4: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 120 °C με 0.1 M HCl και EDTA 0.034 M, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)]





Εικόνα 4.5: Απεικόνιση [(α) και (β)] της επιφάνειας του δείγματος EI μετά την επεξεργασία σε 140 °C με 0.1 M HCl και EDTA 0.034 M, με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS [(γ) και (δ)]

## Κεφάλαιο 5 - Συμπεράσματα και προτάσεις

### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η ανάκτηση του σκανδίου και του υτρίου, που περιέχονται σε EI, με έκπλυση αυτής σε υδροθερμικές συνθήκες, οι οποίες επιτευχθήκαν με χρήση υδροχλωρικού (HCl), θειικού (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) και νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>) εντός αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

- Διαπιστώθηκε ότι η ανάκτηση σκανδίου και υτρίου με υδροθερμική έκπλυση της ερυθράς ιλύος, είναι εφικτή.
- Η μεμονωμένη χρήση υδατικών διαλυμάτων ανόργανων οξέων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και HNO<sub>3</sub>) σε επαφή με το δείγμα, υπό πίεση και σε υποκρίσιμες συνθήκες θερμοκρασίας, χαρακτηρίζεται ευεργετική για το διαχωρισμό των σπάνιων γαιών από το δείγμα, μιας και η ανεπιθύμητη έκπλυση του σιδήρου και του τιτανίου είναι αμελητέα. Συμπεραίνεται πως η επιλογή του οξέος είναι κρίσιμη για τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης, καθώς διαπιστώθηκε ότι η απόδοση έκπλυσης των μετάλλων μεταβάλλεται σημαντικά με χρήση διαφορετικού διαλύματος.
- Διαπιστώθηκε επίσης ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου οξέος και του ποσοστού σκανδίου και υτρίου που έχει εκπλυθεί στο διάλυμα μετά την επεξεργασία.
- Η διεξαγωγή των πειραμάτων έκπλυσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες κατέδειξε ότι η απόδοση της ανάκτησης των μετάλλων δεν ενισχύεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Τα πειράματα διερεύνησης της κινητικής, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή του χρόνου επεξεργασίας επηρεάζει ελάχιστα το ποσοστό του υτρίου που έχει εκπλυθεί. Το ίδιο δεν συμβαίνει και για το σκάνδιο, που σύντομα (1 h) μεταβαίνει στη μορφή του οξειδίου και κατακρημνίζεται.
- Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη EDTA δεν επέφερε την αναμενόμενη βελτίωση της επιλεκτικής ανάκτησης σκανδίου και υτρίου, που επιτυγχάνεται μεμονωμένα με διάλυμα HCl.

### 5.2 Προτάσεις

Τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα μπορούσαν να αποτελέσουν αφετηρία για την εκπόνηση περαιτέρω ερευνητικών εργασιών. Ως προτάσεις για μελλοντική έρευνα, παρατίθενται οι εξής:

- Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης του στερεού υπολείμματος μετά την υδροθερμική επεξεργασία της EI, ως ανόργανη πρώτη ύλη και συστατικό δομικών υλικών στον κατασκευαστικό κλάδο
- Επιπλέον χρήσιμο θα ήταν, να ακολουθήσει μετά την έκπλυση των σπάνιων γαιών, ο διαχωρισμός τους από τα υπόλοιπα μέταλλα που είναι παρόντα στο διάλυμα, με χρήση διαλυτών που επιτρέπουν τη συμπλοκοποίηση και επιλεκτική τους ρόφηση με χρήση για παράδειγμα ιονικών υγρών, όπως Cyanex272, Cyanex923, τεταρτοταγές αμμωνιακό άλας (Aliquat 336), αλλά και μια πληθώρα από ρητίνες.

- Τέλος, θα ήταν ωφέλιμο να διεξαχθούν δοκιμές όξινης έκπλυσης της ΕΙ, σε υπερ-κρίσιμες συνθήκες, μιας και αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο επεξεργασίας αποβλήτων με υψηλές αποδόσεις



# Βιβλιογραφία

## Ξενόγλωσση

Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P. E., & Markopoulos, C. (2008). Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 579-586.

Akcil, A., Akhmadiyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, & Meshram, P. (2018). Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: Focus on scandium. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(3), 145-151.

Balomenos, E., Gianopoulou, I., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2011). A novel red mud treatment process: process design and preliminary results. *Travaux ICSOBA*, 36(40), 255-

Binnemans, K., Pontikes, Y., Jones, P. T., Van Gerven, T., & Blanpain, B. (2013). Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review. In *Proceedings of the 3rd international slag valorisation symposium: the transition to sustainable materials management* (pp. 191-205). Slag Valorisation Symposium. Binnemans, K. *et al.* (2013) 'Recovery of Rare Earths From Industrial Waste Residues: a Concise Review', *3rd International Slag Valorisation Symposium*, pp. 191-205.

Bonomi, C., Alexandri, A., Vind, J., Panagiotopoulou, A., Tsakiridis, P., & Panias, D. (2018). Scandium and titanium recovery from bauxite residue by direct leaching with a Brønsted acidic ionic liquid. *Metals*, 8(10), 834.

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), 365-386.

Borra, C. R., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching. *Minerals Engineering*, 92, 151-159.

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 28-37.

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2019). Recovery of rare earths from bauxite residue (Red Mud). In *Critical Materials: Underlying Causes and Sustainable Mitigation Strategies* (pp. 343-356).

Bumba, J., Diamantopoulos, A., Solcova, O., Giannis, A., 2021 'HYDROTHERMAL LEACHING OF SCANDIUM FROM RED MUD', *7<sup>th</sup> International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management, Chania, Crete, 27-30 July*

Bunaciu, A. A., Gabriela Udriștioiu, E., & Aboul-Enein, H. Y. (2015). *Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*.

Davris, P., Balomenos, E., Panias, D., & Paspaliaris, I. (2016). Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 164, 125-135.

Ebnesajjad, S. (2011). Surface and material characterization techniques. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation* (pp. 31-48). William Andrew Publishing.

Evans, K. (2016). The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), 316-331.

Gamaletsos, P. N., Godelitsas, A., Filippidis, A., & Pontikes, Y. (2019). The rare earth

elements potential of Greek bauxite active mines in the light of a sustainable REE demand. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5(1), 20-47.

Hind, A. R., Bhargava, S. K., & Grocott, S. C. (1999). The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 146(1-3), 359-374.

Khairul, M. A., Zanganeh, J., & Moghtaderi, B. (2019). The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 483-498.

Kumar, S., Kumar, R., & Bandopadhyay, A. (2006). Innovative methodologies for the utilisation of wastes from metallurgical and allied industries. *Resources, Conservation and Recycling*, 48(4), 301-314.

Liliou, A. M., Saru, M. L., Veksha, A., Lisak, G., & Giannis, A. (2021). Selective leaching of scandium and yttrium from red mud induced by hydrothermal treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.

Liu, Y., & Naidu, R. (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste management*, 34(12), 2662-2673.

Makanyire, T., Sanchez-Segado, S., & Jha, A. (2016). Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Advances in Manufacturing*, 4(1), 33-46.

Mukiza, E., Zhang, L., Liu, X., & Zhang, N. (2019). Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review. *Resources, conservation and recycling*, 141, 187-199.

Narayanan, R. P., Palantavida, S., Emmert, M. H., & Kazantzis, N. K. (2021). A regiocentric economic sensitivity analysis for scandium recovery from red mud. *Materials Today: Proceedings*, 41, 577-582.

Narayanan, R. P., Kazantzis, N. K., & Emmert, M. H. (2019). Process for scandium recovery from Jamaican bauxite residue: A probabilistic economic assessment. *Materials Today: Proceedings*, 9, 578-586.

Olesik, J. W. (1991). Elemental analysis using icp-oes and icp/ms. *Analytical Chemistry*, 63(1), 12A-21A.

Borra, C. R., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, 76, 20-27.

Rivera, R. M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2018). Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. *Minerals Engineering*, 119, 82-92.

Swain, B., Akcil, A., & Lee, J. C. (2020). Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1-51.

Tsakanika, L. V., Ochsenkühn-Petropoulou, M. T., & Mendrinos, L. N. (2004). Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reversed-phase HPLC. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 379(5), 796-802.

Salman, A. D., Juzsakova, T., Rédey, Á., Le, P. C., Nguyen, X. C., Domokos, E., ... & Nguyen, D. D. (2021). Enhancing the Recovery of Rare Earth Elements from Red Mud. *Chemical Engineering & Technology*.

Wang, L., Sun, N., Tang, H., & Sun, W. (2019). A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis. *Minerals*, 9(6), 362.

Wang, M., & Liu, X. (2020). Applications of red mud as an environmental remediation material: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 124420.

Wang, S., Jin, H., Deng, Y., & Xiao, Y. (2020). Comprehensive utilization status of red

mud in China: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 125136.

Yang, J., Han, Q., Zhou, J., & Yuan, C. (2015). The influence of environmental management practices and supply chain integration on technological innovation performance—Evidence from China's manufacturing industry. *Sustainability*, 7(11), 15342-15361.

Zhang, N., Li, H. X., & Liu, X. M. (2016). Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review. *Rare Metals*, 35(12), 887-900.

Zhang, W., Koivula, R., Wiikinkoski, E., Xu, J., Hietala, S., Lehto, J., & Harjula, R. (2017). Efficient and selective recovery of trace scandium by inorganic titanium phosphate ion-exchangers from leachates of waste bauxite residue. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 3103-3114.

Zhanheng, C. H. E. N. (2011). Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of rare earths*, 29(1), 1-6.

Zhou, K., Teng, C., Zhang, X., Peng, C., & Chen, W. (2018). Enhanced selective leaching of scandium from red mud. *Hydrometallurgy*, 182, 57-63.

## **Διαδικτυακή**

'The Guardian' (2010). Available at: <https://www.theguardian.com/world/2010/oct/05/hungary-sludge-disaster-state-of-emergency> (Accessed: 10 September 2021).

*www.statista.com* (2021). Available at: <https://www.statista.com/> (Accessed: 17 September 2021).

*www.statista.com* (2021). Available at: <https://www.statista.com/> (Accessed: 17 September 2021).

*Wikipedia*. Available at: [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Ajka\\_accident\\_22b5430527\\_b.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Ajka_accident_22b5430527_b.jpg) (Accessed: 26 August 2021).

*Wikipedia*. from [https://en.wikipedia.org/wiki/File:Ajka\\_accident\\_22b5430527\\_b.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Ajka_accident_22b5430527_b.jpg) (Retrieved: 26 August 2021).

*www.alhellas.com* Available at: <https://www.alhellas.com/> (Accessed: 8 September 2021).

*www.eurare.org* (2017). Available at: <http://www.eurare.org/countries/mediterranean/Bauxites.html> (Accessed: 17 September 2021).

*www.european-aluminium.eu*. Available at: <https://www.european-aluminium.eu/> (Accessed : 19 September 2021).

*www.geology.com* Available at: <https://geology.com/minerals/acid-test.shtml> (Accessed: 29 September 2021).

[www.mininggreece](https://www.mininggreece.com/) Available at: <https://www.mininggreece.com/mining-greece/minerals/bauxite/> (Accessed: 17 September 2021).

*www.rsc.org* Available at: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium> (Accessed: 18 September 2021).

*www.toptionlab.com*. Available at: <https://www.toptionlab.com/Hydrothermal-synthesis-reactor/100ml-teflon-lined-hydrothermal-reactor.html> (Accessed: 6 September 2021).

## **Ελληνική**

Άννα-Μαρία Λίλιου, "Επιλεκτική ανάκτηση σκανδίου, τιτανίου και υτρίου από ερυθρά ιλύ", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2020 <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.86878>

Παναγιωτάτος, Γ. (2020). Προσδιορισμός και ανάκτηση σκανδίου από βιομηχανικό παρα-προϊόν επεξεργασίας βωξίτη.