



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΟΞΥ ΚΑΙ
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΚΑΙ ΥΤΤΡΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΜΠΑΛΤΖΑΚΗΣ

Χανιά, Μάρτιος 2024



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΘΕΙΙΚΟ ΟΞΥ ΚΑΙ
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΛΕΚΤΙΚΗ
ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΚΑΝΔΙΟΥ ΚΑΙ ΥΤΤΡΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΜΠΑΛΤΖΑΚΗΣ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Γιαννής, Επίκουρος Καθηγητής (Επιβλέπων)

Παναγιωτοπούλου Παρασκευή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

Γεντεκάκης Ιωάννης, Καθηγητής

"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 ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Απόστολο Γιαννή χάριν της υποστήριξης του και των υποδείξεων του ολοκληρώθηκε η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στην κ. Saru Maria Liliana, για τη συνδρομή της στην χημική ανάλυση των δειγμάτων σε ICP-MS ICP-MS του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης εδαφών του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά και τους φίλους μου για τη στήριξη και την συνεισφορά τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Ευχαριστώ θερμά για όλες τις γνώσεις και εμπειρίες που απέκτησα και ανυπομονώ να συνεχίσω επάξια το επαγγελματικό και εκπαιδευτικό μου ταξίδι.

Περίληψη

Η Ερυθρά Ιλύς αποτελεί παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής αλουμινίου, από την επεξεργασία του βωξίτη. Αποτελεί ζήτημα και πρόκληση η συλλογή και η επεξεργασία της τεράστιας ποσότητας ερυθράς ιλύος που παράγεται καθώς εμπεριέχονται σε αυτήν μέταλλα τα οποία έχουν σημαντική τεχνολογική και οικονομική αξία, τα οποία ονομάζονται σπάνιες γαίες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επιλεκτική εκχύλιση των σπάνιων γαιών, συγκεκριμένα του σκανδίου και του υτρίου με την χρήση υδατικών διαλυμάτων θειικού οξέος καθώς και οργανικών οξέων (κιτρικό - οξικό οξύ) χρησιμοποιώντας εργαστηριακά διαλύματα καθώς και υλικά φυσικής προέλευσης από λεμόνι και ξύδι ως πηγές κιτρικού και οξικού οξέος αντίστοιχα. Τα πειράματα διεξήχθησαν με μία θερμική μέθοδο επεξεργασίας σε υδατόλουτρο 70 °C. Όλα τα δείγματα είχαν λόγο στερεού/υγρού ίσο με 1 gr ερυθράς ιλύος προς 40 mL υδατικού διαλύματος. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα με θειικό οξύ μοριακής συγκέντρωσης 1 M και 0.5 M για 1, 2, 4, 24, 48 ώρες αντίστοιχα. Στην συνέχεια επιλέχθηκε χρόνος θερμικής επεξεργασίας 2 ωρών στο υδατόλουτρο, όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα αναμίξεων σε διαφορετικό ποσοστό ανάμιξης θειικού οξέος με οργανικά οξέα αλλά και πειράματα ανάμιξης μεταξύ οργανικών οξέων εργαστηριακής και φυσικής προέλευσης. Από τα πειράματα προέκυψε το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης σκανδίου 91% και υτρίου 94% με την χρήση υδατικού διαλύματος θειικού οξέος 1 M με χρόνο επεξεργασίας 1 h όσο αφορά το σκάνδιο, ενώ για το ύτριο 48 h. Με την χρήση κιτρικού και οξικού οξέος τα αποτελέσματα όσον αφορά την επιλεκτικότητα ως προς το ύτριο και το σκάνδιο ήταν αρκετά καλύτερα σε σύγκριση με το θειικό οξύ παρουσιάζοντας όμως αρκετά μικρότερο βαθμό εκχύλισης των σπάνιων γαιών, με υψηλότερο ποσοστό εκχύλισης 40% στο υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος. Στα υδατικά διαλύματα στα οποία έγινε ανάμιξη των οργανικών οξέων και θειικού οξέος, προέκυψαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ειδικά για ποσοστό ανάμιξης 50%-50% και 75%-25% (θειικού οξέος - οργανικό οξύ) στον βαθμό εκχύλισης σπάνιων γαιών, με βαθμό επιλεκτικότητας τους σε σύγκριση με την επεξεργασία υδατικού διαλύματος θειικού οξέος. Τα εργαστηριακά οργανικά οξέα είχαν μικρή διαφορά ποσοστού ανάκτησης σκανδίου και υτρίου σε σύγκριση με τα οργανικά οξέα φυσικής προέλευσης. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι μπορεί να υπάρξει μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος χρησιμοποιώντας φιλικά ως προς το περιβάλλον και οικονομικά προϊόντα όπως το ξύδι και το λεμόνι, ελαττώνοντας την χρήση επικίνδυνων και βλαβερών χημικών ουσιών.

Abstract

The Red Mud is a byproduct of the aluminum production industry, derived from the processing of bauxite. The collection and processing of the enormous quantity of red mud produced pose both an issue and a challenge, as it contains metals with significant technological and economic value known as rare earth elements. This present thesis focuses on the selective extraction of rare earth elements, specifically scandium and yttrium, using sulfuric acid aqueous solutions and organic acids (citric and oxalic acid). Laboratory solutions, as well as natural materials such as lemon and vinegar, were employed as sources of citric and acetic acid, respectively. Experiments were conducted using a thermal processing method in a water bath at 70 °C. All samples had a solid/liquid ratio of 1 g of red mud to 40 mL of aqueous solution. Initially, experiments were carried out with sulfuric acid at molecular concentrations of 1M and 0.5M for 1, 2, 4, 24, and 48 hours, respectively. Subsequently, a thermal processing time of 2 hours in a water bath was chosen, and experiments involved mixing different ratios of sulfuric acid with organic acids, as well as mixing organic acids of both laboratory and natural origin. The results showed the highest recovery percentages for scandium (91%) and yttrium (94%) using a 1 M sulfuric acid aqueous solution with a processing time of 1 hour for scandium and 48 hours for yttrium. When citric and acetic acids were used, the selectivity regarding yttrium and scandium was significantly better compared to sulfuric acid, although they exhibited a lower extraction rate of rare earth elements, with a higher extraction rate of 40% in the citric acid aqueous solution. In the aqueous solutions where organic acids and sulfuric acid were mixed, satisfactory results were obtained, especially for mixing ratios of 50%-50% and 75%-25% (sulfuric acid-organic acid) in terms of rare earth element leaching efficiency. Laboratory organic acids showed a slightly higher recovery percentage of scandium and yttrium compared to organic acids of natural origin. These results suggest a potential reduction in environmental impact by using environmentally friendly and low-cost products such as vinegar and lemon, thereby decreasing the use of hazardous and harmful chemical substances.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Ευχαριστίες | 4 |
| Περίληψη..... | 5 |
| Abstract..... | 6 |
| Κατάλογος Εικόνων..... | 9 |
| Κατάλογος Διαγραμμάτων..... | 10 |
| Κατάλογος Πινάκων | 11 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 12 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | 13 |
| 2.1 Στάδια παραγωγής καταλοίπων βωξίτη | 13 |
| 2.1.1 Βωξίτης | 13 |
| 2.2 Μέθοδος Bayer | 16 |
| 2.3 Ερυθρά ιλύς..... | 17 |
| 2.3.1 Ερυθρά ιλύς και κατάλοιπα βωξίτη | 17 |
| 2.3.2 Χρήσεις ερυθράς ιλύς..... | 19 |
| 2.4 Σπάνιες γαίες..... | 21 |
| 2.4.1 Ορισμός σπάνιων γαιών..... | 21 |
| 2.4.2 Ζήτηση τιμές και Χρήσεις Σπάνιων γαιών | 23 |
| 2.4.3 Ανακύκλωση και δευτερογενής πηγές Σπάνιων Γαιών..... | 25 |
| 2.5 Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη | 27 |
| 2.5.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σπάνιες Γαίες..... | 27 |
| 2.5.2 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών- Σκανδίου με συμβατική εκχύλιση..... | 27 |
| 2.5.3 Επιλεκτική εκχύλιση | 28 |
| 2.5.4 Σκάνδιο | 31 |
| 2.5.5 Ύτριο..... | 32 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ..... | 33 |
| 3.1 Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος..... | 33 |
| 3.1.2 Μέτρηση pH | 35 |
| 3.1.3 Ολική χώνευση για τον προσδιορισμό των μετάλλων | 35 |
| 3.2 Πειραματική διαδικασία | 36 |
| 3.2.1 Απόδοση εκχύλισης και επιλεκτικότητα | 37 |
| 3.3 Πειραματική διάταξη..... | 38 |
| 3.3.1 Επίδραση του χρόνου με το θειικό οξύ. | 38 |
| 3.3.2 Επίδραση θειικού οξέος σε συνδυασμό με χυμό λεμονιού | 38 |

| | |
|---|----|
| 3.3.3 Επίδραση θειικού οξέος με ξύδι..... | 39 |
| 3.3.4 Επίδραση εργαστηριακού οξικού οξέος με ξύδι | 40 |
| 3.3.5 Επίδραση κιτρικού οξέος με οξικό οξύ..... | 40 |
| 3.3.6 Επίδραση κιτρικού οξέος με θειικό οξύ. | 41 |
| 3.6 Αναλυτικές μέθοδοι | 41 |
| 3.6.1 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, XRD..... | 41 |
| 3.6.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM-EDS | 43 |
| 3.6.3 Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS... | 44 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ..... | 48 |
| 4.1 Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος..... | 48 |
| 4.2 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, XRD | 48 |
| 4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM | 49 |
| 4.4 Μετρήσεις pH υδατικών διαλυμάτων | 50 |
| 4.5 Επίδραση πειραμάτων κινητικής - απόδοση εκχύλισης..... | 52 |
| 4.6 Επίδραση θειικού οξέος σε συνδυασμό με χυμό λεμονιού – απόδοση εκχύλισης. | 54 |
| 4.7 Επίδραση θειικού οξέος(1 M, 0.5 M) σε συνδυασμό με ξύδι – απόδοση εκχύλισης..... | 56 |
| 4.8 Επίδραση εργαστηριακού οξικού οξέος(1 M, 0.5 M) με ξύδι – απόδοση εκχύλισης..... | 58 |
| 4.9 Επίδραση κιτρικού οξέος (0.2 M) με οξικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης. .. | 60 |
| 4.10 Επίδραση κιτρικού οξέος (0.2 M) με θειικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης | 61 |
| 4.11 Επίδραση οξικού οξέος (1 M) με θειικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης..... | 63 |
| 4.12 Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (1 M και 0.5 M) πειραμάτων κινητικής | 64 |
| 4.13 Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος 0.2 M – θειικό οξύ (1 M, 0.5 M), λεμόνι - θειικό οξύ (1 M, 0.5 M)..... | 65 |
| 4.14 Βαθμός επιλεκτικότητας οξικού οξέος (1 M, 0.5 M) και ξυδιού σε συνδυασμό με θειικό οξύ (1 M, 0.5 M) και κιτρικό οξύ (0.2 M) | 68 |
| 4.15 Συζήτηση και σύγκριση αποτελεσμάτων | 71 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ | 75 |
| 5.1 Συμπεράσματα | 75 |
| 5.2 Προτάσεις | 75 |
| Βιβλιογραφία | 76 |
| Ξενόγλωσση | 76 |
| Ελληνική..... | 77 |
| Διαδικτυακή..... | 77 |

Κατάλογος Εικόνων

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1. Τύποι Βωξίτη ανά τον κόσμο (Borra, et al. 2016). | 13 |
| Εικόνα 2. Αφυδατωμένη ερυθρά ιλύ. | 18 |
| Εικόνα 3. Απόρριψη καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στην Τζαμάικα (Evans 2016) | 18 |
| Εικόνα 4. Απόθεση καταλοίπων βωξίτη. | 19 |
| Εικόνα 5. Χρήση ερυθράς ιλύς για κατασκευή και επιδιόρθωση οδικών δικτύων. | 21 |
| Εικόνα 6. Χρήση ερυθράς ιλύς για κατασκευή οικοδομικών υλικών. | 21 |
| Εικόνα 7. Κατανομή σπάνιων γαιών παγκοσμίως. | 22 |
| Εικόνα 8. Απεικόνιση σπάνιων γαιών. | 23 |
| Εικόνα 9. Εφαρμογές σπάνιων γαιών. | 24 |
| Εικόνα 10. Φούρνος ξήρανσης. | 34 |
| Εικόνα 11. Ζυγός ακριβείας. | 34 |
| Εικόνα 12. Όργανο μέτρησης οξύτητας. | 35 |
| Εικόνα 13. Σύστημα μέτρησης της περίθλασης των ακτίνων Χ (Bunaciu et al., 2015) | 42 |
| Εικόνα 14. Autosampler ASX-500 | 46 |
| Εικόνα 15. ICP-MS 7500cx | 46 |
| Εικόνα 16. Μορφολογία της επιφάνειας του υλικού με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με την ανάλυση SEM-EDS. | 49 |

Κατάλογος Διαγραμμάτων

| | |
|--|----|
| Διάγραμμα 1. Κύριοι παραγωγή Βωξίτη ανά τον κόσμο (www.statista.com/productionofbauxite) | 14 |
| Διάγραμμα 2. Εγχώρια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2009-2018 (www.statista.com, 2021) | 15 |
| Διάγραμμα 3. Στάδια μεθόδου Bayer..... | 17 |
| Διάγραμμα 4. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη : αριστερά χημική, δεξιά ορυκτολογική (Klauber, Gräfe et al. 2011). | 20 |
| Διάγραμμα 5. Γράφημα μεταβολής τιμών REEs 2006-2016 (Dushyantha, 2020) | 24 |
| Διάγραμμα 6. Γράφημα κατανομής χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ..... | 26 |
| Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος. | 48 |
| Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα pH των υδατικών διαλυμάτων(A-K). | 51 |
| Διάγραμμα 9. Απόδοση εκχύλισης μετάλλων με την χρήση διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4 , 1 M), t=2h..... | 52 |
| Διάγραμμα 10. Απόδοση εκχύλισης με την χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) μοριακότητας 0.5 M..... | 53 |
| Διάγραμμα 11. Απόδοση εκχύλισης με συνδυασμό θειικού οξέος (H_2SO_4) 1 M με χυμό λεμονιού, t=2h. | 54 |
| Διάγραμμα 12. Απόδοση εκχύλισης με συνδυασμό θειικού οξέος (H_2SO_4) 0.5 M με χυμό λεμονιού, t=2h. | 55 |
| Διάγραμμα 13. Απόδοση εκχύλισης συνδυασμού θειικού οξέος (H_2SO_4 1 M) με ξύδι, t=2h..... | 56 |
| Διάγραμμα 14. Απόδοση εκχύλισης συνδυασμού θειικού οξέος (H_2SO_4 0.5 M) με ξύδι, t=2h..... | 57 |
| Διάγραμμα 15. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος εργαστηριακού οξικού οξέος (1 M) με ξύδι, t=2h..... | 58 |
| Διάγραμμα 16. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος εργαστηριακού οξικού οξέος (0.5 M) με ξύδι, t=2h. | 59 |
| Διάγραμμα 17. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος οξικού οξέος (1 M) με κιτρικό οξύ (0.2 M)..... | 60 |
| Διάγραμμα 18. Απόδοση εκχύλισης κιτρικού οξέος 0.2 M με θειικό οξύ (H_2SO_4) 1 M, t=2h..... | 61 |
| Διάγραμμα 19. Απόδοση εκχύλισης κιτρικού οξέος 0.2 M με θειικό οξύ (H_2SO_4) 0.5 M, t=2h..... | 62 |
| Διάγραμμα 20. Απόδοση εκχύλισης οξικού οξέος 1 M με θειικό οξύ (H_2SO_4) 1 M, t=2h. | 63 |
| Διάγραμμα 21. Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (H_2SO_4) 1 M συναρτήσει με τον χρόνο επεξεργασίας. | 64 |
| Διάγραμμα 22. Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (H_2SO_4) 0.5 M συναρτήσει με τον χρόνο επεξεργασίας..... | 64 |
| Διάγραμμα 23. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) – θειικού οξέος (H_2SO_4) (1 M) , t=2h..... | 65 |
| Διάγραμμα 24. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) – θειικού οξέος (H_2SO_4) (0.5 M), t=2h..... | 66 |
| Διάγραμμα 25. Βαθμός επιλεκτικότητας λεμονιού – θειικού οξέος (1 M), t=2h. | 66 |

| | |
|--|----|
| Διάγραμμα 26. Βαθμός επιλεκτικότητας λεμονιού – θειικού οξέος (H_2SO_4) (0.5 M), $t=2\text{h}$ | 67 |
| Διάγραμμα 27. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – θειικού οξέος (H_2SO_4) (1 M), $t=2\text{h}$ | 68 |
| Διάγραμμα 28. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – θειικού οξέος (0.5 M), $t=2\text{h}$ | 68 |
| Διάγραμμα 29. Βαθμός επιλεκτικότητας οξικού οξέος (1 M) – θειικού οξέος (1 M), $t=2\text{h}$ | 69 |
| Διάγραμμα 30. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – οξικού οξέος (1 M), $t=2\text{h}$ | 69 |
| Διάγραμμα 31. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – οξικού οξέος (0.5 M), $t=2\text{h}$ | 70 |
| Διάγραμμα 32. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) - οξικού οξέος (1 M), $t=2\text{h}$ | 70 |
| Διάγραμμα 33. Σύγκριση αποτελεσμάτων Κιτρικού οξέος – H_2SO_4 (1 M), $t=2\text{h}$ | 72 |
| Διάγραμμα 34. Σύγκριση αποτελεσμάτων λεμόνι - H_2SO_4 (1 M), $t=2\text{h}$ | 72 |
| Διάγραμμα 35. Σύγκριση αποτελεσμάτων Acetic acid (1M) - H_2SO_4 (1M) | 73 |
| Διάγραμμα 36. Σύγκριση αποτελεσμάτων ξύδι - H_2SO_4 (1 M), $t=2\text{h}$ | 74 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|--|----|
| Πίνακας 1. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος – χρονική διάρκεια | 38 |
| Πίνακας 2. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος – Χυμός λεμονιού | 39 |
| Πίνακας 3. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος - ξύδι..... | 39 |
| Πίνακας 4. Πειραματική διάταξη οξικού οξέος – ξύδι..... | 40 |
| Πίνακας 5. Πειραματική διάταξη κιτρικού οξέος – οξικού οξέος..... | 40 |
| Πίνακας 6. Πειραματική διάταξη κιτρικού οξέος – θειικού οξέος | 41 |
| Πίνακας 7. Περιεχόμενο σε μέταλλα του ακατέργαστου δείγματος ερυθράς ιλύος (Λίλιου, 2020). | 48 |

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν ποσότητες ορυκτών αλουμινίου, όπως ο γιββσίτης, ο βοεμίτης και ο διάσπορος, περιγράφονται με τον όρο βωξίτης. Ο βωξίτης αποτελεί ένα πέτρωμα σύνθεσης με ορυκτά συστατικά και εντοπίστηκε για πρώτη φορά στην πόλη Les Baux de Provence στη Νότια Γαλλία το 1821 από τον Pierre Berthier, έναν Γάλλο γεωλόγο. Ο βωξίτης αποτελεί σημαντική πηγή αλουμινίου, καθώς η αλούμινα παράγεται από τον βωξίτη ως πρώτη ύλη. Ο όρος "βωξίτης" (beauxite) προτάθηκε το 1845 από τον Dufrenoy και αργότερα, το 1885, ο Γάλλος Henri Sainte Claire Deville πρότεινε την ευρύτερη χρήση αυτού του όρου για να περιγράψει μεταλλεύματα τέτοιου τύπου.

Η εύρεση κρίσιμων μετάλλων, όπως οι Σπάνιες Γαίες, έχει γίνει θέμα μείζονος σημασίας τόσο στην Ευρώπη όσο και στην Αμερική. Αυτά τα μέταλλα έχουν ευρεία εφαρμογή στην προηγμένη τεχνολογία, καθώς χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μόνιμων μαγνητών, φθοριστικών λαμπτήρων, λέιζερ και άλλων τεχνολογικών εφαρμογών. Ωστόσο, έχουν προκύψει προβλήματα με τη διαθεσιμότητα των Σπάνιων Γαιών, καθώς η Κίνα κατέχει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής και συνεχώς μειώνει τις εξαγωγές της (Binnemans et al., 2013). Λόγω της έλλειψης Σπάνιων Γαιών, έχει γίνει προσπάθεια να βρεθούν εναλλακτικές πηγές. Τα κατάλοιπα βωξίτη αναδύονται ως μια σημαντική δευτερεύουσα πηγή Σπανίων Γαιών (Klauber et al., 2011). Οι παγκόσμιες αποθέσεις κατάλοιπων βωξίτη αποτελούν ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, καθώς περιέχουν περίπου 2,7 δισεκατομμύρια τόνους καταλοίπων, ενώ η ετήσια παραγωγή τους ανέρχεται σε περίπου 150 εκατομμύρια τόνους (Klauber, et al., 2011). Τα κατάλοιπα βωξίτη αξιοποιούνται σε περιορισμένο βαθμό κυρίως σε τσιμεντοβιομηχανία, στην αποκατάσταση εδαφών, στην κατασκευή δρόμων και για κατασκευή κεραμικών υλικών με σκοπό την μείωση του όγκου απόθεσής τους. Η ανάκτηση των Σπάνιων Γαιών και άλλων κύριων μετάλλων από τα κατάλοιπα βωξίτη είναι μια πιθανή λύση στο πρόβλημα που δημιουργείται κατά την απόθεση τους. Με βάση την προοπτική της κυκλικής και βιώσιμης ανάπτυξης, είναι δυνατό να επιτευχθεί μείωση των απορριμμάτων από τη μεταλλουργία και να γίνει αποτελεσματική εκμετάλλευσή τους με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων. Τα κύρια μέταλλα, καθώς και τα σπάνια μέταλλα που περιέχονται στα κατάλοιπα της εξόρυξης βωξίτη, μπορούν να ανακυκλωθούν μέσω μιας ευέλικτης και πολυεπίπεδης διαδικασίας που θα εξασφαλίζει τόσο την ολοκληρωμένη αξιοποίησή τους, όσο και την οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου. Λόγω της συνεχόμενης μείωσης της ποιότητας των μεταλλευμάτων, δημιουργείται η ανάγκη εύρεσης καινοτόμων μεταλλουργικών διεργασιών με στόχο την βέλτιστη εξαγωγή των μετάλλων ενδιαφέροντος.

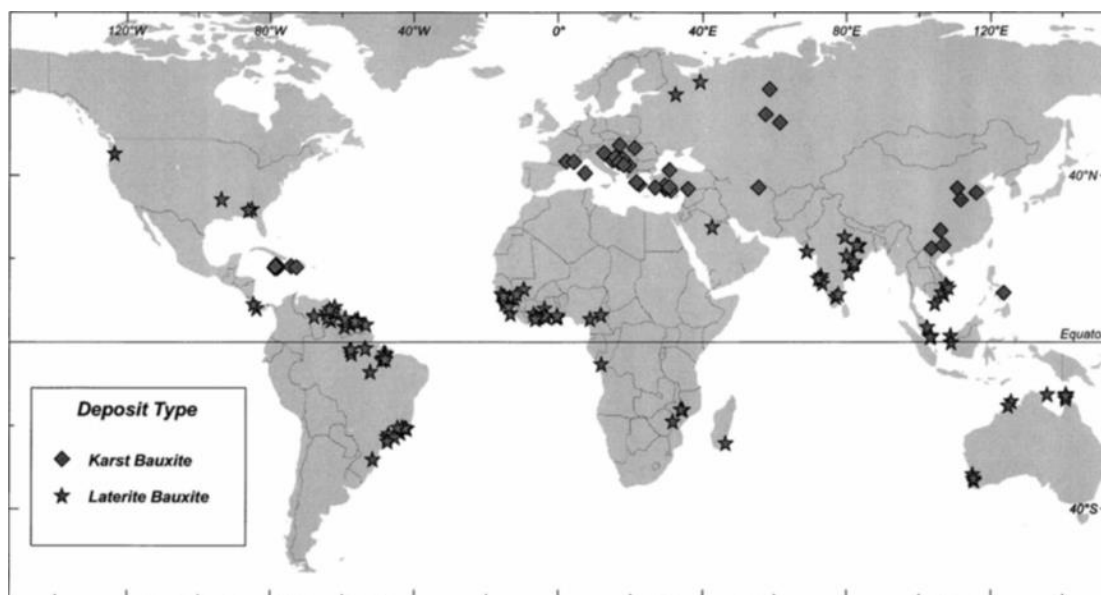
Στη παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μία προσπάθεια επιλεκτικής ανάκτησης του σκανδίου (Sc) και υτρίου (Y), εφαρμόζοντας μία μέθοδο θερμικής επεξεργασίας της ερυθράς ιλύς σε σταθερή θερμοκρασία υδατόλουτρου 70 °C. Ειδικότερα, μελετάται ο τρόπος που επιδρούν διάφοροι συνδυασμοί χημικών και φυσικών ενώσεων οξέων (Θειικό οξύ (H_2SO_4), Οξικό οξύ (Acetic acid), Κιτρικό οξύ (Citric acid), ξύδι, χυμός λεμονιού) στην ανάκτηση αυτών των σπάνιων γαιών. Το λεμόνι περιέχει κιτρικό οξύ (4%-8%), ενώ το ξύδι οξικό οξύ (4%-8%). Τέλος, μελετάται η επιλεκτικότητα κατά την ανάκτηση του σκανδίου και των υπόλοιπων Σπανίων Γαιών έναντι των βασικών μετάλλων των καταλοίπων βωξίτη (Σίδηρος, Τιτάνιο).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Στάδια παραγωγής καταλοίπων βωξίτη

2.1.1 Βωξίτης

Ο βωξίτης αντιπροσωπεύει την κύρια πηγή πρώτης ύλης για την παραγωγή αλουμινίου. Πρόκειται για ένα ιζηματογενές πέτρωμα και αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα κοιτάσματα αργιλίου. Αποτελεί ένα μείγμα υδροξειδίων του αλουμινίου και αποτελεί την κύρια πηγή παγκοσμίως για την παραγωγή αλουμινίου. Το συνολικό παγκόσμιο επίπεδο παραγωγής του βωξίτη εκτιμάται σε 259 εκατομμύρια τόνους έως το 2013. Όσον αφορά την Ελλάδα, η εγχώρια παραγωγή αποτελεί το 1,1% της παγκόσμιας παραγωγής βωξίτη, ενώ στην Ευρώπη συμβάλλει με το 52,4% της παραγωγής. Συμπερασματικά, η Ελλάδα έχει σημαντική παρουσία στην παγκόσμια παραγωγή βωξίτη, καθιστώντας την υπερδύναμη στην Ευρώπη (Klauber et al. 2011).

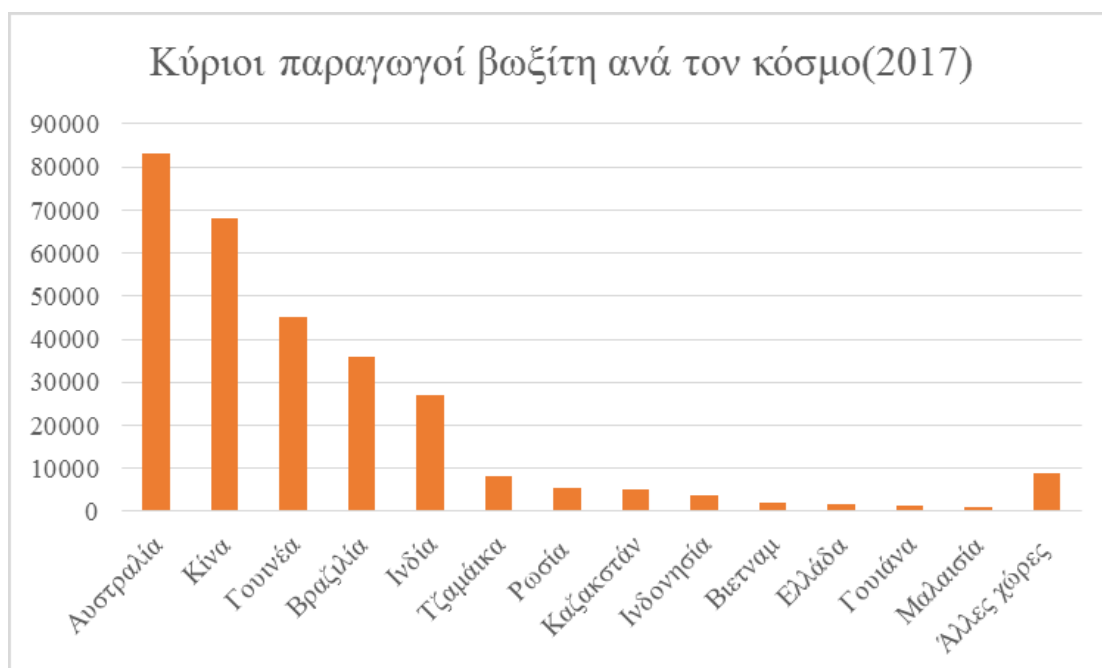


Εικόνα 1. Τύποι Βωξίτη ανά τον κόσμο (Borra, et al. 2016).

Οι βωξίτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή τους, τους λατεριτικούς και τους καρστικούς βωξίτες (Εικόνα 1). Οι λατεριτικοί βωξίτες συνήθως δημιουργούνται σε τροπικές περιοχές λόγω της επιφανειακής διάβρωσης των αργιλοπυριτικών πετρωμάτων. Αυτοί οι τύποι βωξίτη βρίσκονται σε χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Βενεζουέλα και το Βιετνάμ και αποτελούν περίπου το 80% των παγκόσμιων αποθεμάτων βωξίτη. Από την άλλη, οι καρστικοί βωξίτες δημιουργούνται κυρίως πάνω στην επιφάνεια ασβεστολιθικών πετρωμάτων και εντοπίζονται σε χώρες όπως η Ελλάδα, η Κίνα, η Ρωσία και η Τζαμάικα (Διάγραμμα 1). Οι καρστικοί βωξίτες αποτελούν το 12% των συνολικών αποθεμάτων βωξίτη και παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σπάνιων μετάλλων σε σύγκριση με τους λατεριτικούς βωξίτες (Borra, et al. 2016) (Binnemans, et al. 2015).

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου γίνεται βιομηχανικά μέσω δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο, χρησιμοποιείται η μέθοδος Bayer για να παραχθεί καθαρή αλούμινα. Αυτή η μέθοδος εμπλέκει την επεξεργασία του βωξίτη, όπου το στοιχείο του μεταλλεύματος υπόκειται σε διάφορες διεργασίες για την εξαγωγή αλουμινίου.

Στο δεύτερο στάδιο, χρησιμοποιείται η μέθοδος Hall-Héroult για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου μέσω ηλεκτρόλυσης. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το αλουμίνιο που έχει εξαχθεί από το προηγούμενο στάδιο (μέθοδος Bayer) χρησιμοποιείται ως ανόργανο θετικό ιόν και υπόκειται σε ηλεκτρολυτική αποσύνθεση με τη χρήση υψηλής θερμοκρασίας και ηλεκτρικού ρεύματος, παράγοντας καθαρό αλουμίνιο.



Διάγραμμα 1. Κύριοι παραγωγή Βωξίτη ανά τον κόσμο (www.statista.com/productionofbauxite)

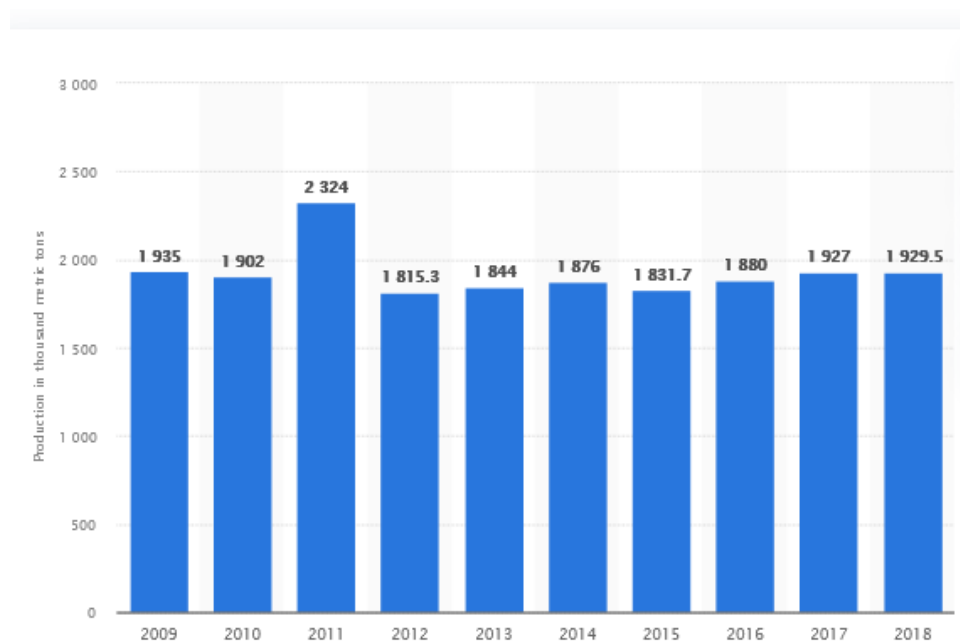
Στην Ελλάδα, οι περιοχές Παρνασσός-Γκιώνα-Ελικώνα, Μάρμαρα και Εύβοια αποτελούν τα κύρια σημεία εξόρυξης βωξίτη. Τα ελληνικά αποθέματα βωξίτη εκτιμώνται σε περίπου 130 εκατομμύρια τόνους. Η μέση χημική σύνθεση των ελληνικών δειγμάτων βωξίτη διαφέρει από αυτήν των κοιτασμάτων που προέρχονται από την Αφρική, τη Βόρεια Αμερική, την Ασία και την Ωκεανία.

Συγκεκριμένα, η χημική σύνθεση των ελληνικών βωξιτών περιλαμβάνει:

- Οξείδιο του αργίλου (Al_2O_3): 49-65%
- Οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3): 18-24%
- Διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2): 3-5%
- Οξείδιο του ασβεστίου (CaO): 0.5-1.0%
- Διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2): 2-2.5%

(Anagnostou, 2017; Binnemans et al., 2013; www.mininggreece).

Η συνολική συγκέντρωση των σπάνιων γαιών στους ελληνικούς βωξίτες κυμαίνεται από 192 έως 1109 ppm η οποία θεωρείται υψηλότερη σε σύγκριση με άλλες αποθέσεις (Gamaletsos et al., 2018). Από το 1925, η Ελλάδα άρχισε να εκμεταλλεύεται συστηματικά τα κοιτάσματα βωξίτη στην περιοχή του Παρνασσού, κατατάσσοντας την χώρα ως έναν από τους μεγαλύτερους παραγωγούς βωξίτη στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η Ελλάδα έχει ενεργή συμμετοχή στις εξαγωγές ορυκτών σε διεθνές επίπεδο. Από το 2009 έως το 2018 (Εικόνα 3), η ετήσια παραγωγή βωξίτη κυμαίνεται σε σταθερά επίπεδα κοντά στους 2,000 τόνους. Ο ρόλος της βιομηχανίας εξόρυξης βωξίτης, αλούμινας και αλουμινίου στην ελληνική οικονομία είναι σημαντικός. Παρέχει περίπου 40,000 θέσεις εργασίας και συνεισφέρει περίπου στο 1% του Ακαθάριστου Εγχώριου Προϊόντος (ΑΕΠ) της χώρας μέσω των εξαγωγών των προϊόντων αλουμινίου (www.statista.com, 2021).



Διάγραμμα 2. Εγχώρια παραγωγή βωξίτη σε χιλιάδες t κατά την περίοδο 2009-2018 (www.statista.com, 2021)

2.2 Μέθοδος Bayer

Η πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου πραγματοποιείται βιομηχανικά σε δύο στάδια, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους Bayer και Hall-Héroult. Το πρώτο στάδιο, με τη χρήση της μεθόδου Bayer, περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια:

1. Προπαρασκευή και εμπλουτισμός μεταλλεύματος βωξίτη: Ο βωξίτης ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) λειοτριβείται και εισάγεται σε αυτόκλειστους αντιδραστήρες μαζί με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου υπό υψηλή πίεση και θερμοκρασία. Οι ορυκτές ουσίες του αργιλίου διαλύονται, ενώ το αδιάλυτο στερεό διαχωρίζεται από το αργιλικό διάλυμα.
2. Εκχύλιση σε αυτόκλειστα με διάλυμα καυστικού νατρίου: Το αργιλικό διάλυμα υποβάλλεται σε εκχύλιση με καυστικό νάτριο, ώστε να απομονωθεί η αλούμινα από τις υπόλοιπες ουσίες.
3. Καταβύθιση ένυδρης αλούμινας: Με την ψύξη του διαλύματος, η ένυδρη αλούμινα καταβυθίζεται και απομονώνεται από το αργιλικό διάλυμα.
4. Θερμική διάσπαση ένυδρης αλούμινας σε Al_2O_3 : Η ένυδρη αλούμινα υποβάλλεται σε θερμική διάσπαση, όπου παράγεται άνυδρο οξείδιο του αλουμινίου, γνωστό και ως μεταλλουργική αλούμινα.

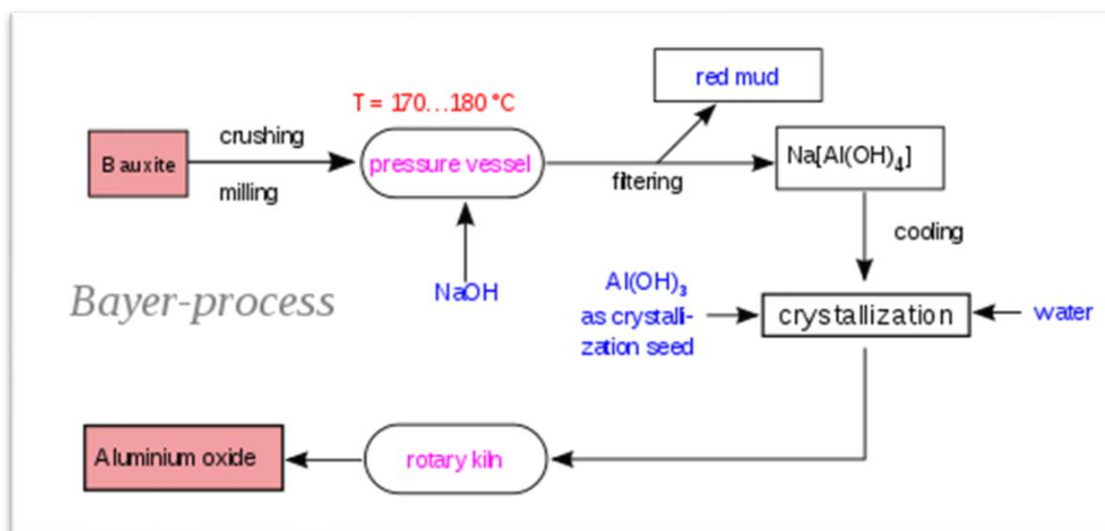
Το ρεύμα που διαχωρίζεται κατά τη διαδικασία, το οποίο περιλαμβάνει τα αδιάλυτα συστατικά και αναφέρεται ως ερυθρά ιλύς (red mud), αποτελεί ένα ιλυώδες αλκαλικό υπόλειμμα. Το υπόλειμμα αυτό απορρίπτεται μετά την πλύση. Στο δεύτερο στάδιο, με τη μέθοδο Hall-Héroult, το άνυδρο οξείδιο του αλουμινίου (μεταλλουργική αλούμινα) υποβάλλεται σε ηλεκτρόλυση, όπου παράγεται καθαρό αλουμίνιο. Αυτή η διαδικασία γίνεται με τη χρήση ειδικών ηλεκτροχημικών κυττάρων και απαιτεί υψηλή θερμοκρασία και ηλεκτρικό ρεύμα. Οι διαδικασίες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου από τον βωξίτη, ο οποίος αποτελεί τη βασική πηγή αλουμινίου στον κόσμο.

Η υδρομεταλλουργική μέθοδος εμπλουτισμού του βωξίτη προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, που έχουν συμβάλει στην ευρεία καθιέρωση της. Ορισμένα από αυτά τα πλεονεκτήματα είναι:

- Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση
- Απουσία πολύπλοκων διεργασιών
- Υψηλή απόδοση
- Περιβαλλοντική αειφορία

Η διαδικασία περιγράφεται στην παρακάτω διαγραμματική απεικόνιση

(Διάγραμμα 3).



Διάγραμμα 3. Στάδια μεθόδου Bayer

2.3 Ερυθρά ιλύς

2.3.1 Ερυθρά ιλύς και κατάλοιπα βωξίτη

Τα κατάλοιπα βωξίτη που προέρχονται από τη μέθοδο Bayer ως στερεό παραπροϊόν, είναι αλκαλικά λόγω της ύπαρξης του καυστικού νατρίου με τις τιμές του pH να λαμβάνουν τιμές μεταξύ 10 και 13 (Balomenos et al. 2013). Συνήθως, τα κατάλοιπα βωξίτη παράγονται σε αναλογία (κατά μέσο όρο) 1:1 κατά βάρος σε σχέση με την παραγόμενη αλούμινα. Υπολογίζεται πως ετησίως παράγονται περίπου 150 εκατομμύρια τόνοι καταλοίπων από τα 60 ενεργά εργοστάσια παραγωγής αλούμινας, ενώ παράλληλα μέχρι το 2015 τα παγκόσμια επίπεδα εναπόθεσης καταλοίπων βωξίτη κυμαίνονταν γύρω στους 4 δισεκατομμύρια τόνους (Evans 2016). Τις τελευταίες δεκαετίες έχει εξελιχθεί σε μεγάλο βαθμό η διαχείριση και ο τρόπος απόθεσης της ερυθράς ιλύος. Στο παρελθόν τα κατάλοιπα βωξίτη απορρίπτονταν απευθείας σε θάλασσες και λίμνες ή πραγματοποιείτο απόθεσή τους σε ειδικά διαμορφωμένες λεκάνες (Εικόνα 3). Εξαιτίας του αρνητικού αντικτύπου της διαδικασίας απόρριψης των καταλοίπων με αυτόν τον τρόπο στο περιβάλλον καθώς και στην οικολογική ισορροπία των υδάτινων δεκτών, διακόπηκε (Evans, 2016).



Εικόνα 2. Αφυδατωμένη ερυθρά ιλύ.



Εικόνα 3. Απόρριψη καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένη λεκάνη στην Τζαμάικα (Evans 2016)

Σήμερα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της ξηρής απόθεσης κατά την οποία επιτυγχάνεται η μείωση του όγκου των κατάλοιπων βωξίτη λόγω της απομάκρυνσης των υδάτων, ενώ ταυτόχρονα μειώνονται και οι απώλειες σε καυστικό νάτριο. Για τον διαχωρισμό των υγρών από τα στερεά χρησιμοποιείται η μέθοδος του φιλτραρίσματος με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων τυμπάνου ή φιλτροπρεσών. Με τη χρήση των φιλτροπρεσών μειώνεται η περιεκτικότητα του υγρού στα κατάλοιπα του βωξίτη σε ποσοστό μεγαλύτερο του 70% με αποτέλεσμα την πιο εύκολη απόθεση τους σε κατάλληλα διαμορφωμένους χώρους (Εικόνα 4) (Balomenos, Giannopoulou et al. 2013).

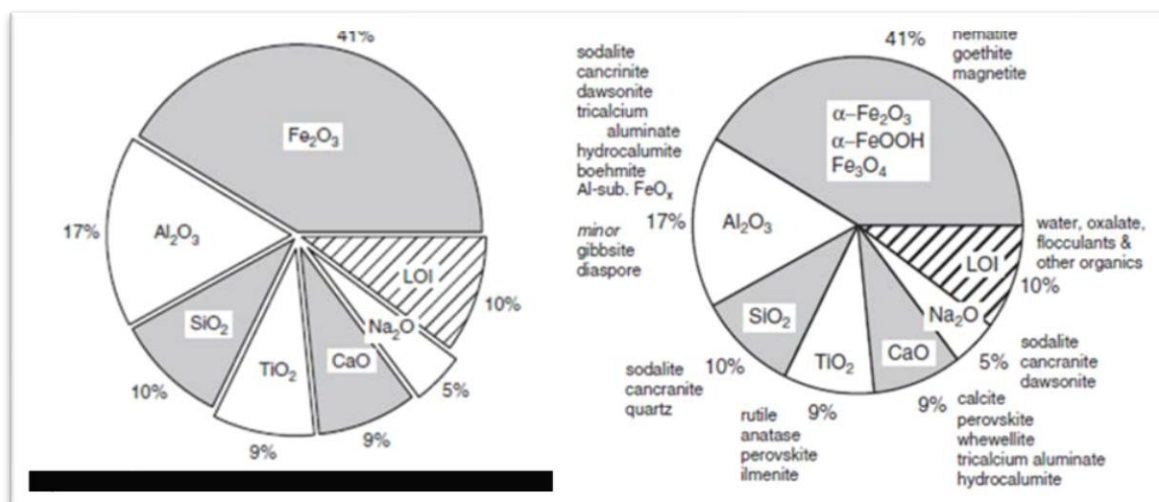


Εικόνα 4. Απόθεση καταλοίπων βωξίτη

Οι χώροι απόθεσης καταλοίπων βωξίτη καταλαμβάνουν μεγάλες εκτάσεις γης, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται κίνδυνος ρύπανσης υδάτων, αέρα και εδάφους. Στην Ελλάδα, ο όμιλος Μυτιληναίος Α.Ε (Αλουμίνιο της Ελλάδας) παράγει περίπου 750.000 τόνους καταλοίπων βωξίτη ετησίως. Τα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη σύμφωνα με τον κανονισμό 1357/2014 και την απόφαση 2014/955/ΕΕ έχουν χαρακτηρισθεί ως μη επικίνδυνα απόβλητα. Ο όμιλος Μυτιληναίος ήταν ο πρώτος στην Ευρώπη που εφάρμοσε τη μέθοδο της φιλτρόπρεσσας στις εγκαταστάσεις του και από το 2009 κάνει απόθεση των καταλοίπων βωξίτη σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους.

2.3.2 Χρήσεις ερυθράς ιλύς

Τα κατάλοιπα βωξίτη, θεωρούνται πολυμεταλλικό υλικό λόγω της σύστασής τους όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω διαγραμματική απεικόνιση (Διάγραμμα 4). Έχουν προταθεί μέσα από μελέτες, διεργασίες για την αξιοποίηση των καταλοίπων βωξίτη με παράλληλη ανάκτηση των χρήσιμων μετάλλων που περιέχουν αλλά δεν υλοποιήθηκαν κυρίως για οικονομικούς λόγους.



Διάγραμμα 4. Σύσταση καταλοίπων βωξίτη : αριστερά χημική, δεξιά ορυκτολογική (Klauber, Gräfe et al. 2011).

Μια ταξινόμηση των χρήσεων των αποβλήτων βωξίτη μπορεί να γίνει ως εξής:

1. Χρήσεις στον τομέα της οικοδομής και της χημείας:

- Χρήση σε αστικές και οικοδομικές κατασκευές
- Χρήση ως καταλύτες και απορροφητικά υλικά
- Χρήση σε κεραμικά, πλαστικά και χρωστικές ουσίες

2. Περιβαλλοντικές και γεωργικές εφαρμογές:

- Χρήση στην επεξεργασία αποβλήτων νερών και λυμάτων
- Χρήση στην επεξεργασία αποβλήτων αερίων
- Χρήση σε γεωργικές εφαρμογές

3. Μεταλλουργικές εφαρμογές:

- Ανάκτηση κύριων μετάλλων
- Παραγωγή χυτοσιδήρου και σκωρίας
- Ανάκτηση δευτερευόντων κρίσιμων μετάλλων, όπως σπάνιες γαίες, γάλλιο, βανάδιο, τιτάνιο κ.λπ.

Στη βιομηχανία, οι χρήσεις των αποβλήτων βωξίτη εκτιμώνται ότι ανέρχονται μεταξύ 2-4 εκατομμυρίων τόνων ετησίως. Οι κύριες χρήσεις περιλαμβάνουν, την κατασκευή τσιμέντου, τούβλων, δρόμων και την αποκατάσταση εδαφών.



Εικόνα 5. Χρήση ερυθράς ιλύς για κατασκευή και επιδιόρθωση οδικών δικτύων.



Εικόνα 6. Χρήση ερυθράς ιλύς για κατασκευή οικοδομικών υλικών.

2.4 Σπάνιες γαίες

2.4.1 Ορισμός σπάνιων γαιών

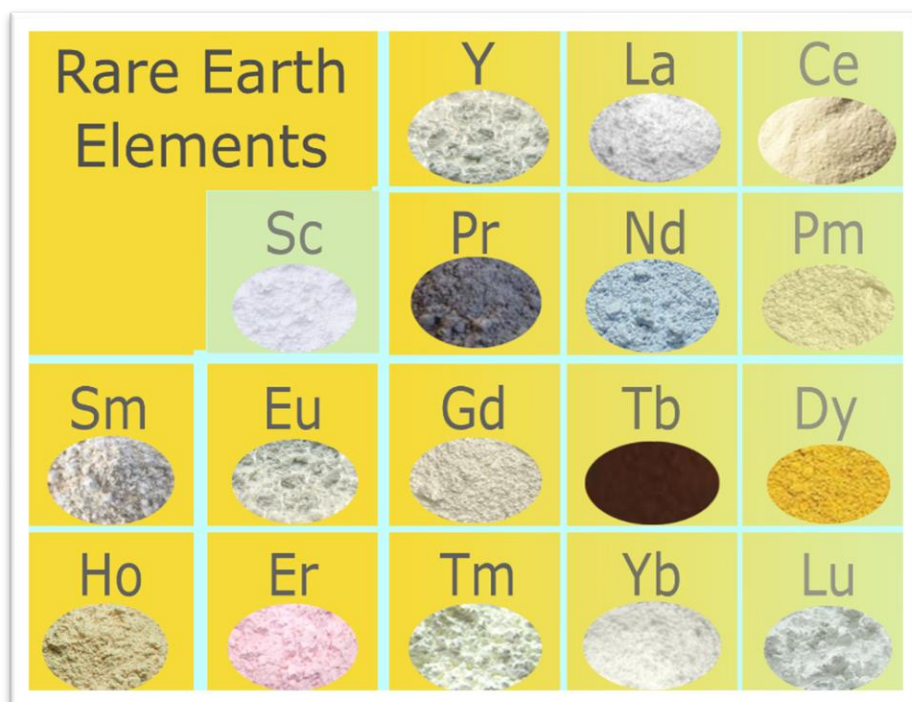
Τα 17 χημικά στοιχεία που αποτελούν τις Σπάνιες Γαίες ανήκουν στην ομάδα των λανθανιδίων (La-Lu) μαζί με το σκάνδιο (Sc) και το ύτριο (Y) (Habashi 2013). Αυτά τα στοιχεία διαχωρίζονται σε βαριές και ελαφριές κατηγορίες. Οι ελαφριές ξεκινούν από το λανθάνιο (La) και φτάνουν μέχρι το ευρώπιο (Eu), ενώ οι βαριές περιλαμβάνουν το γαδολίνιο (Gd) μέχρι το λουτέτιο (Lu), με το ύτριο (Y) να ανήκει και αυτό στις βαριές. Το σκάνδιο δεν ανήκει σε καμία από τις δύο κατηγορίες. Οι κύριοι ορυκτοί φορείς των Σπάνιων Γαιών είναι ο βαστανιζίτης και ο μοναζίτης. Αυτά τα ορυκτά εντοπίζονται κυρίως σε χώρες όπως η Κίνα, η Νορβηγία, οι ΗΠΑ, η Βραζιλία, η Ινδία και η Αυστραλία. Παρόλο που ονομάζονται "σπάνιες γαίες", αυτά τα στοιχεία δεν είναι τόσο σπάνια όσον αφορά την πληθώρα τους στο φλοιό της Γης. Ωστόσο, η ονομασία

αντικατοπτρίζει τις δυσκολίες που συνδέονται με την εξόρυξή τους. Παρά ταύτα, στην επιφάνεια της Γης ανακατανέμονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αφού υπάρχουν σχεδόν 200 γνωστά ορυκτά που συναντώνται σε ποσοστό μικρότερο από 0,01%.

Συνεπώς, η σπανιότητα των Σπάνιων Γαιών οφείλεται κυρίως στην περιορισμένη βιοδιαθεσιμότητά τους σε συγκεκριμένες περιοχές με μεγάλες συγκεντρώσεις. Αυτό σημαίνει ότι η εξόρυξη των Σπάνιων Γαιών απαιτεί ειδικές και αποδοτικές τεχνικές, καθώς και οικονομικούς πόρους για να γίνει βιώσιμη. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η γενική παρουσία των Σπάνιων Γαιών στο έδαφος είναι αρκετά διάσπαρτη και υπάρχουν αποθέματα σε περίπου 34 χώρες σε διάφορες περιοχές της Ασίας, της Ευρώπης, της Βόρειας και Νότιας Αμερικής, καθώς και της Αφρικής. Αυτό αντανακλά την γεωγραφική κατανομή και την ποικιλία των πηγών των Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμιο επίπεδο. (Εικόνα 7)



Εικόνα 7. Κατανομή σπάνιων γαιών παγκοσμίως.

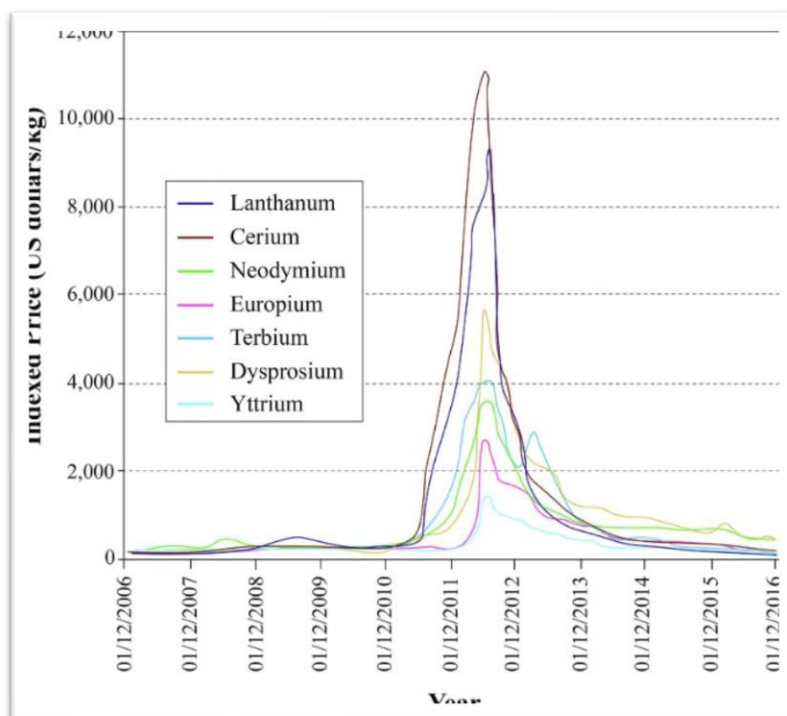


Εικόνα 8. Απεικόνιση σπάνιων γαιών.

2.4.2 Ζήτηση τιμές και Χρήσεις Σπάνιων γαιών

Παρατηρείται μια αυξητική τάση τα τελευταία χρόνια στην εκμετάλλευση των σπάνιων γαιών λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων. Αυτά τα μέταλλα ξεχωρίζουν για την υψηλή θερμική σταθερότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ισχυρό μαγνητισμό και δυνατή λάμψη. Η πρώτη τους εφαρμογή παρατηρήθηκε το 1890, όταν χρησιμοποιήθηκε το οξείδιο του λανθανίου ως εμπορικό καύσιμο. Στη συνέχεια, η χρήση των σπάνιων γαιών διευρύνθηκε σε πολλούς τομείς, όπως η βιομηχανία, η φαρμακοβιομηχανία, οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, τα ηλεκτρονικά συστήματα, η πράσινη τεχνολογία, οι τομείς έρευνας και ανάπτυξης καθώς και τα αμυντικά συστήματα.

Οι Σπάνιες Γαίες ευρέως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μόνιμων μαγνητών, λαμπτήρων φωσφόρου, μπαταριών NiMH, καταλυτών και άλλων προϊόντων. Η αυξημένη ζήτηση για αυτά τα στοιχεία έχει οδηγήσει σε διακυμάνσεις των τιμών τους στην αγορά, προκαλώντας προβλήματα για τις επιχειρήσεις που τα χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη (Διάγραμμα 5). Στον παρακάτω πίνακα απεικονίζονται οι ενδεικτικές τιμές, λόγω των συνεχόμενων διακυμάνσεων, των καθαρών REEs ανά 100 gr στοιχείου.



Διάγραμμα 5. Γράφημα μεταβολής τιμών REEs 2006-2016 (Dushyantha, 2020)



Εικόνα 9. Εφαρμογές σπάνιων γαιών

2.4.3 Ανακύκλωση και δευτερογενής πηγές Σπάνιων Γαιών

Οι σπάνιες γαίες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων όπως, υψηλή θερμική σταθερότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ισχυρός μαγνητισμός και δυνατή λάμψη. Η αυξανόμενη ζήτηση για αυτά τα μέταλλα οδήγησε στην αναζήτηση δευτερογενών πηγών. Αυτό προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, καθώς η αγορά των σπάνιων γαιών γίνεται πιο προσιτή και δεν απαιτούνται μεγάλες δαπάνες για την εξόρυξη και την ενέργεια. Η ανακύκλωση των σπάνιων γαιών από δευτερογενείς πηγές εξασφαλίζει τη συνεχή χρήση τους, την προστασία από την εξάντληση και την ικανοποίηση των αναγκών υλικών. Επιπλέον, η γνώση ότι οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών δεν είναι απεριόριστες μας επιτρέπει να τις χρησιμοποιούμε με πιο συνετό τρόπο, αποφεύγοντας την εξάντληση αυτών των πολύτιμων φυσικών πόρων (Dushyantha, 2020). Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανακύκλωση των σπάνιων γαιών μπορεί να γίνει είτε με τη μέθοδο του "κλειστού κυκλώματος" (closed-loop) είτε με τη μέθοδο του "ανοιχτού κυκλώματος" (open-loop). Στην πρώτη περίπτωση, τα ανακυκλωμένα χημικά στοιχεία χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για την παραγωγή παρόμοιων υλικών με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν. Αντίθετα στη δεύτερη περίπτωση, τα στοιχεία μπορούν να αξιοποιηθούν για οποιαδήποτε άλλη εφαρμογή.

Οι δευτερογενείς πηγές των REEs αναλύονται παρακάτω:

(Dushyantha, 2020)

- Ηλεκτρονικά απόβλητα - E-waste (electric and electronic - waste)

Τα απόβλητα που προέρχονται από ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές όπως, μπαταρίες, μαγνήτες και άλλα παρόμοια στοιχεία. Αυτά τα απόβλητα εμφανίζουν μια διαρκώς αυξανόμενη τάση παραγωγής.

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, τα ηλεκτρονικά απόβλητα (E-waste) αυξάνονται κάθε χρόνο κατά ποσοστό 3-5%. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των σπάνιων γαιών (REEs) στα ηλεκτρονικά απόβλητα είναι υψηλότερες από αυτές των συνηθισμένων φυσικών μετάλλων. Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρονικά απόβλητα (E-waste) αποτελούν μια δευτερογενή πηγή πολύτιμων μετάλλων, λόγω της συνδυασμένης υψηλής περιεκτικότητας REEs και της συνεχούς παραγωγής τους.

- Υπολείμματα ορυχείου

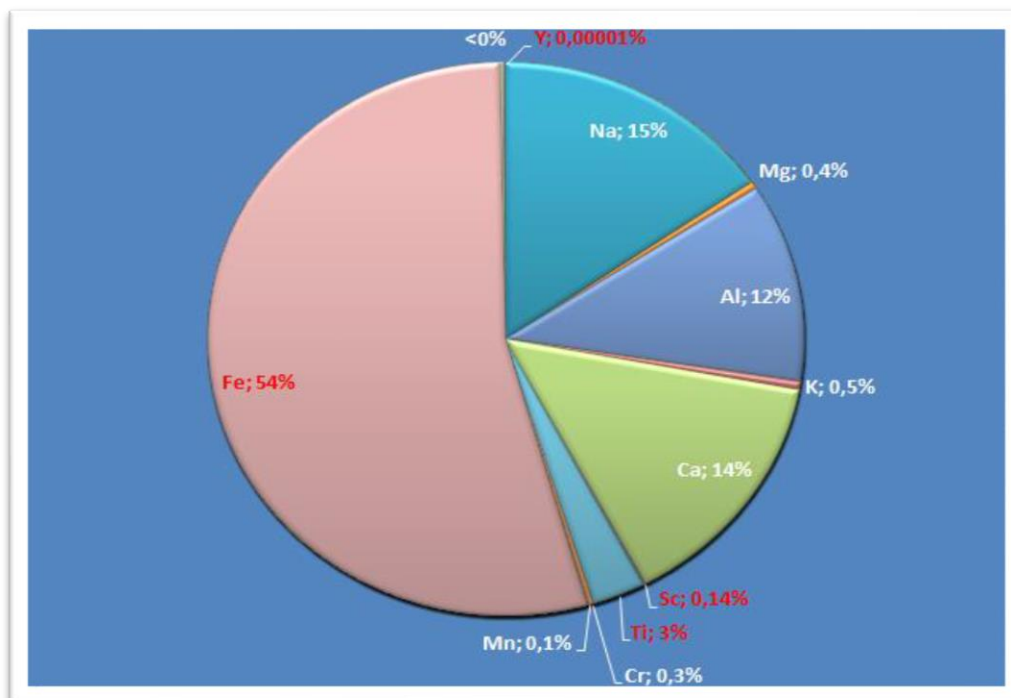
Ετησίως παράγονται περίπου 8 εκατομμύρια τόνοι υπολειμμάτων ορυχείου. Σε αυτήν την ποσότητα εκτιμάται ότι περιλαμβάνονται περίπου 15.000 τόνοι σπάνιων γαιών (REEs). Επιπλέον, λόγω των υφιστάμενων διαδικασιών εξόρυξης, υπολογίζεται ότι μεταξύ 50 και 100 εκατομμύρια τόνων υπολειμμάτων ορυχείου παραμένουν σε υγρή μορφή, σχηματίζοντας μικρές λίμνες εντός των ορυχείων (Peelman, 2018). Συνολικά, τα υπολείμματα των ορυχείων μπορούν να αποτελέσουν μια πηγή ανάκτησης των σπάνιων γαιών (REEs).

- Φωσφόγυψος (Phosphogypsum)

Ο φωσφόγυψος είναι ένα υποπροϊόν της επεξεργασίας φωσφορικών πετρωμάτων με χρήση οξέος για την παραγωγή φωσφορικού οξέος. Αυτό το κατάλοιπο περιέχει κυρίως θειικό ασβέστιο, καθώς και μικρές ποσότητες ουρανίου, θορίου και σπάνιων γαιών (REEs). Τα φωσφορικά πετρώματα περιέχουν τα σπάνια γαίω σε συνολικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,01% έως 0,1%. Τα τρία στοιχεία σπάνια γαιών που αποτελούν το 80% αυτών των συγκεντρώσεων είναι το Δημήτριο (Ce), το Λανθάνιο (La) και το Νεοδύμιο (Nd). Επομένως, ο φωσφόγυψος μπορεί να θεωρηθεί δευτερογενής πηγή σπάνιων γαιών, ειδικά για την ανάκτηση αυτών των τριών στοιχείων που βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

- Ερυθρά ιλύς

Η ερυθρά ιλύς περιέχει συνήθως σπάνιες γαίες (REEs) και άλλα στοιχεία όπως, ασβέστιο, νάτριο, ψευδάργυρο και γάλλιο. Αναφορικά με τις σπάνιες γαίες, το σκάνδιο είναι το σπάνιο στοιχείο που συναντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην ερυθρά ιλύ. Στην παρούσα μελέτη τα χημικά στοιχεία που εντοπίστηκαν στο υπό εξέταση υλικό απεικονίζονται στο Διάγραμμα 6 .



Διάγραμμα 6. Γράφημα κατανομής χημικών στοιχείων στην ερυθρά ιλύ.

2.5 Εκχύλιση Σπανίων Γαιών στα κατάλοιπα βωξίτη

2.5.1 Κατάλοιπα βωξίτη και Σπάνιες Γαίες

Τα κατάλοιπα του βωξίτη περιέχουν υψηλά επίπεδα οξειδίων του σιδήρου, καθώς και άλλων σημαντικών οξειδίων, όπως το οξείδιο του τιτανίου, του πυριτίου και του αργιλίου. Επιπλέον, τα κατάλοιπα βωξίτη περιέχουν διάφορα κυρίαρχα ορυκτά όπως, ο αιματίτης, ο διάσπορος, ο κανκρινίτης, ο γιββσίτης, ο κατοίτης και ο ασβεστίτης. Επιπλέον, τα κατάλοιπα εμπεριέχουν επίσης μια σημαντική ποσότητα σπάνιων γαιών, με ποσοστό περίπου 0,1% (Klauber et al. 2011). Με τη μέθοδο Bayer οι Σπάνιες Γαίες που περιέχονται στο βωξίτη καταλήγουν στα κατάλοιπα βωξίτη και εμπλουτίζονται σε αναλογία 1:2 (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1994). Η συνολική συγκέντρωση Σπάνιων Γαιών στα ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη εκτιμάται ότι ανέρχεται περίπου στα 800-1000 ppm (μέρος ανά εκατομμύριο), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 12. Συγκριτικά, στα κατάλοιπα βωξίτη που παράγονται στην Τζαμάικα, η συγκέντρωση φτάνει μέχρι τα 2500 ppm (Borra, Blanpain et al. 2016). Πρόσφατες μελέτες έχουν αναδείξει τη στενή σχέση του σκανδίου με τις φάσεις του σιδήρου στον βωξίτη και τα κατάλοιπά του. Το σκάνδιο βρίσκεται εγκλωβισμένο στις ορυκτολογικές φάσεις του σιδήρου, όπως ο γκαϊπίτης και ο αιματίτης. Σε μικρότερη ποσότητα, το σκάνδιο συναντάται και στις φάσεις του ζirkονίου. Μάλιστα, στον αιματίτη των καταλοίπων βωξίτη του Αλουμινίου της Ελλάδας βρέθηκαν μέχρι και 170 mg/kg σκανδίου (Vind, Malfliet et al. 2018). Αυτό υποδηλώνει ότι η επιλεκτική ανάκτηση του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη είναι δύσκολο να ξεπεράσει το 50% σε σχέση με τον σίδηρο (Vind, Malfliet et al. 2018) (Borra, Pontikes et al. 2015).

2.5.2 Εξαγωγή Σπανίων Γαιών- Σκανδίου με συμβατική εκχύλιση

Για την εξαγωγή των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένων των υδρομεταλλουργικών διεργασιών και του συνδυασμού πυρομεταλλουργικών και υδρομεταλλουργικών διεργασιών. Οι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν για τον εμπλουτισμό των καταλοίπων βωξίτη έχουν δείξει ότι η ανάκτηση των συμπυκνωμάτων σκανδίου είναι χαμηλή, με ποσοστό κάτω του 20%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι λεπτομερείς χημικές ιδιότητες των καταλοίπων βωξίτη μειώνουν την απόδοση κατά τη διεργασία του μαγνητικού διαχωρισμού (Borra, Pontikes et al. 2015).

Για την άμεση εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη έχουν μελετηθεί διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένων:

- Χρήση ανόργανων και οργανικών οξέων
- Χρήση ανθρακικών αλάτων αλκαλίων
- Βιοεκχύλιση
- Χρήση ιοντικών υγρών

Ωστόσο, η άμεση εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη με αυτές τις μεθόδους έχει αντιμετωπίσει ορισμένα προβλήματα, όπως η συνδιαλλαγή των μετάλλων που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις που μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στα επόμενα βήματα της διεργασίας (Fulford, Lever et al 1991). Επίσης, η παραγωγή μεγάλων όγκων απορριμμάτων αποτελεί πρόκληση. Είναι επίσης αναγκαίο να ληφθεί υπόψη η διάθεση των καταλοίπων βωξίτη που παράγονται, καθώς τα μέταλλα οικονομικής σημασίας βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Borra, Blanpain et al. 2016).

2.5.3 Επιλεκτική εκχύλιση

Στην επιλεκτική εκχύλιση των Σπανίων Γαιών, είναι κρίσιμος παράγοντας η παρουσία σιδήρου και άλλων κύριων μετάλλων στα κατάλοιπα βωξίτη, καθώς η διάλυση αυτών των μετάλλων μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην επόμενη διαδικασία εξευγενισμού και παραγωγής των Σπανίων Γαιών. Για την επιλεκτική εκχύλιση χρησιμοποιούνται αραιά ανόργανα οξέα, όπως το νιτρικό, το υδροχλωρικό και το θειικό οξύ, καθώς και οργανικά οξέα όπως το κιτρικό και οξικό οξύ. Σε πιο σπάνιες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται η βιοεκχύλιση ή η εκχύλιση με τη χρήση ιοντικών υγρών (Borra, Pontikes et al. 2015, Borra, Blanpain et al. 2016), (Davris, Balomenos et al. 2016). Οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί η εκχύλιση των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη με επιλεκτικό τρόπο, δηλαδή να εξαχθούν μόνο τα επιθυμητά μεταλλικά στοιχεία.

Σε περίπτωση που επιλέγεται η απευθείας εκχύλιση με χρήση οξέων, η επιλογή του συγκεκριμένου οξέος εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση και τη χημική σύνθεση των καταλοίπων βωξίτη που θα χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1996). Αρχικά, ο Fulford πραγματοποίησε έρευνα επί των καταλοίπων βωξίτη από την Τζαμάικα, χρησιμοποιώντας θειώδες οξύ (H_2SO_3) ή αέριο SO_2 ως μέσο εκχύλισης, τα οποία διαλύονται στον πολφό. Η χρήση του H_2SO_3 απέδειξε ότι μπορεί επιλεκτικά να εκχυλίσει τις Σπάνιες Γαίες από τα κατάλοιπα βωξίτη, ιδιαίτερα το ύτριο, ενώ έχει μικρότερη επίδραση στη διάλυση βασικών μετάλλων, όπως το σίδηρο. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε υπό όξινο pH και σε μέτριες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, η έρευνα δεν παρείχε δεδομένα για την ανάκτηση του σκανδίου από τα τζαμαϊκανά κατάλοιπα βωξίτη (Fulford, Lever et al. 1991). Η Ochsenkühn-Petropulu πραγματοποίησε έρευνα για την σύγκριση της αποτελεσματικότητας του νιτρικού, υδροχλωρικού και θειικού οξέος στην ανάκτηση Σπανίων Γαιών και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το νιτρικό οξύ είναι πιο αποτελεσματικό, ειδικά στην ανάκτηση του υτρίου και του σκανδίου λόγω της ικανοποιητικής επιλεκτικότητάς του έναντι της διάλυσης του σιδήρου στο διάλυμα. Η ανάκτηση του σκανδίου φθάνει το 80% και του υτρίου το 90%. Ωστόσο, η εκχύλιση με νιτρικό οξύ είναι λιγότερο αποδοτική για τις ελαφριές λανθανίδες, με ποσοστό ανάκτησης που κυμαίνεται μεταξύ 30% και 50% (Ochsenkühn-Petropulu, Lyberopulu et al. 1996). Επίσης, το αραιό νιτρικό οξύ έχει χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα στο εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Πραγματοποίησαν πολλαπλές εκχυλίσσεις χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ σε περιβαλλοντικές συνθήκες και με pH πολύ κοντά στο μηδέν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάκτηση του σκανδίου κυμαινόταν μεταξύ 50% και 70%. Μέσω τριών σταδίων εκχύλισης με χαμηλή αναλογία υγρού προς στερεό, η ανάκτηση του σκανδίου έφτασε το 70% με ποσοστό σιδήρου στο διάλυμα 3,5% (Ochsenkühn-Petropoulou, Hatzilyberis et al. 2002). Ωστόσο, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες νερού για την απομάκρυνση των νιτρικών ιόντων από τα κατάλοιπα, καθιστώντας τη χρήση νιτρικού οξέος μη οικονομική και μη βιώσιμη από περιβαλλοντική άποψη (Borra, Blanpain et al. 2016).

Στη συνέχεια, ο Borra διεξήγαγε μια μελέτη μεταξύ των τριών ανόργανων οξέων (υδροχλωρικού, θειικού και νιτρικού οξέος) σε ελληνικά κατάλοιπα βωξίτη, αρχικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις και στη συνέχεια σε υψηλότερες. Μετά από πολλαπλά πειράματα υπό διάφορες συνθήκες συγκέντρωσης οξέος, χρόνου παραμονής και αναλογίας υγρού προς στερεό, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ανάκτηση Σπανίων Γαιών ήταν υψηλότερη με τη χρήση υδροχλωρικού οξέος ως εκχυλιστικού μέσου σε σχέση με τα άλλα δύο οξέα.

Η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη ήταν περίπου 70-80%, ενώ ταυτόχρονα η διάλυση του σιδήρου έφτασε περίπου στο 60%, μειώνοντας την επιλεκτικότητα (Borra, Blanpain et al. 2016). Η μελέτη της Wang εργάστηκε επίσης με τα ίδια ανόργανα οξέα σε αυστραλιανά κατάλοιπα βωξίτη και εξέτασε την ανάκτηση των Σπανίων Γαιών, ιδιαίτερα του σκανδίου. Συμπέρανε ότι το θειικό οξύ είναι το καταλληλότερο εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση του σκανδίου, με ποσοστό ανάκτησης περίπου 47% και 7% διάλυση σιδήρου στο διάλυμα (Wang, Pranolo et al. 2011). Πέραν όμως από τη χρήση των ανόργανων οξέων για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οργανικά οξέα όπως το κιτρικό ($C_6H_8O_7$) και το οξικό (CH_3COOH) (Borra, Mermans et al. 2016). Στην περίπτωση αυτή, η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών βρίσκεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Παρόλα αυτά, η αποτελεσματικότητα της διεργασίας μπορεί να βελτιωθεί με την πραγματοποίηση της εκχύλισης σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Borra, Blanpain et al. 2016). Η βιοεκχύλιση αποτελεί έναν έξυπνο τρόπο έμμεσης χρήσης των οργανικών οξέων για την εξαγωγή μετάλλων ενδιαφέροντος από τα κατάλοιπα βωξίτη με τη χρήση μικροοργανισμών (Qu and Lian 2013). Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο είδη μικροοργανισμών, τα βακτήρια και οι μύκητες.

Ωστόσο, τα βακτήρια δεν είναι κατάλληλα για την εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη λόγω του υψηλού pH των καταλοίπων, το οποίο δεν επιτρέπει στα βακτήρια να επιβιώσουν. Από την άλλη πλευρά, οι μύκητες είναι ανθεκτικοί στο υψηλό pH των καταλοίπων και εκκρίνουν οργανικά οξέα, αμινοξέα και βιταμίνες υπό την παρουσία ενός οργανικού μέσου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα των καταλοίπων βωξίτη. Σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της βιοεκχύλισης, οι Σπάνιες Γαίες και τα ραδιενεργά στοιχεία εκχυλίστηκαν από τα κατάλοιπα βωξίτη χρησιμοποιώντας τον μύκητα RM-10 σε συνδυασμό με σακχαρόζη. Οι συγγραφείς της μελέτης Qu and Lian (2013) διαπίστωσαν ότι η εκχύλιση σε δύο στάδια παρουσίαζε καλύτερες ανακτήσεις σπάνιων γαιών σε σχέση με την εκχύλιση σε ένα στάδιο. Επιπλέον, σε μια άλλη έρευνα που χρησιμοποιήθηκε ο μύκητας *Aspergillus niger* για τη βιοεκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε δύο διαφορετικούς τύπους αντιδραστήρων. Τα

αποτελέσματα έδειξαν ότι στον πρώτο αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, η ανάκτηση σκανδίου ήταν περίπου 44% σε πυκνότητα πολφού 2%, ενώ στον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας η ανάκτηση ήταν μόλις περίπου 30% σε πυκνότητα πολφού 10% (Qu, Li et al. 2015). Η ανάκτηση των Σπανίων Γαιών από τα κατάλοιπα βωξίτη μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση ιοντικών υγρών. Στο πιλοτικό πρόγραμμα της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ), χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό υγρό HbetTF₂N για την ανάκτηση του σκανδίου. Η μέγιστη ανάκτηση σκανδίου που επιτεύχθηκε ήταν 45%, ενώ η ανάκτηση των υπολοίπων Σπανίων Γαιών κυμάνθηκε μεταξύ 70% και 80%, επιλεκτικά έναντι του σιδήρου, του τιτανίου και του πυριτίου, σε θερμοκρασία 150°C για 4 ώρες υπό αυτοκλείστου συνθηκών (Davris, Balomenos et al. 2016). Η ρωσική εταιρεία παραγωγής αλουμινίου Rusal έχει αναπτύξει μια διαδικασία εξαγωγής σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη, χρησιμοποιώντας όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO₃) για την εκχύλιση.

Η μέθοδος της ανθρακοποίησης συμβάλλει στην αύξηση της αποτελεσματικότητας κατά την επεξεργασία της ερυθράς ιλύος, τόσο με την άμεση ανάκτηση του σκανδίου, όσο και με τη μείωση των αποβλήτων που προκύπτουν από τη χρήση οξέων. Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι το θειικό οξύ είναι το καταλληλότερο εκχυλιστικό μέσο για την ανάκτηση του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη. Με τη χρήση θειικού οξέος, η ανάκτηση του σκανδίου αγγίζει το 47%, με τη διάλυση του 7% του σιδήρου στο διάλυμα. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση του σκανδίου από τα κατάλοιπα βωξίτη (Wang, Pranolo et al. 2011).

Εκτός από τη χρήση ανόργανων οξέων για την εξαγωγή καταλοίπων βωξίτης, είναι δυνατή επίσης η χρήση οργανικών οξέων, όπως το κιτρικό οξύ (C₆H₈O₇) και το οξικό οξύ (CH₃COOH) (Borra, Mermans et al, 2016). Ωστόσο, σε αυτήν την περίπτωση, η ανάκτηση των Σπάνιων Γαιών είναι πολύ χαμηλή. Παρ' όλα αυτά, η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μπορεί να βελτιωθεί με την εκχύλιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Borra, Blanpain et al., 2016). Μια έξυπνη προσέγγιση για τη χρήση των οργανικών οξέων είναι η βιοεκχύλιση, που περιλαμβάνει τη χρήση μικροοργανισμών για την εξαγωγή των μετάλλων ενδιαφέροντος από τα κατάλοιπα βωξίτης (Qu και Lian, 2013). Συνήθως, για τη βιοεκχύλιση των καταλοίπων βωξίτης χρησιμοποιούνται δύο είδη μικροοργανισμών: τα βακτήρια και οι μύκητες. Ωστόσο, τα βακτήρια δεν είναι κατάλληλα για την εκχύλιση λόγω του υψηλού pH των καταλοίπων, καθώς δεν μπορούν να επιβιώσουν σε αυτές τις συνθήκες. Αντίθετα, οι μύκητες είναι ανθεκτικοί στο υψηλό pH των καταλοίπων και εκκρίνουν οργανικά οξέα, αμινοξέα και βιταμίνες υπό την παρουσία ενός οργανικού μέσου. Αυτό συμβάλλει στη δημιουργία συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα των καταλοίπων βωξίτης.

Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της βιοεκχύλισης, οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν τον μύκητα RM-10 και προσθέτοντας σακχαρόζη. Κατά τη διερεύνηση αυτής της μεθόδου, παρατηρήθηκε ότι η εκχύλιση σε δύο στάδια οδηγούσε σε καλύτερες αποδόσεις των σπάνιων γαιών από ό,τι η εκχύλιση σε ένα στάδιο (Qu και Lian, 2013). Γίνεται φανερό, λοιπόν, ότι η εκχύλιση των καταλοίπων βωξίτη για την ανάκτηση των Σπάνιων Γαιών αποτελεί ένα κρίσιμο ζήτημα που έχει απασχολήσει κατά καιρούς τους ερευνητές. Σε αυτό οφείλεται τόσο η ανάγκη αξιοποίησης των καταλοίπων βωξίτη, ώστε να μειωθεί ο όγκος που απορρίπτεται ως απόρριμμα, όσο και η ανάγκη ανάκτησης των Σπάνιων Γαιών, καθώς συμβάλλουν στην ανάπτυξη της

πράσινης τεχνολογίας, μέσω πολλών εφαρμογών. Κρίνεται λοιπόν ζήτημα επιτακτικής ανάγκης, η εύρεση νέων καινοτόμων μεθόδων επεξεργασίας των καταλοίπων βωξίτη για την ανάκτηση και αξιοποίηση των Σπανίων Γαιών. Μία τέτοια μέθοδο αποτελεί και η εκχύλιση με θερμική επεξεργασία χρησιμοποιώντας φυσικά οξέα ανεξάρτητα η σε συνδυασμό με εργαστηριακά οξέα.

2.5.4 Σκάνδιο

Το στοιχείο του σκανδίου έχει μικρότερη ατομική μάζα σε σχέση με τις υπόλοιπες σπάνιες γαίες. Παρόλα αυτά, λόγω της παρόμοιας ηλεκτρονικής δομής του, κατατάσσεται στην ίδια κατηγορία χημικών στοιχείων μαζί με τις λανθάνιδες και το ύτριο. Οι χημικές ιδιότητες του σκανδίου παρουσιάζουν ομοιότητες με αυτές των σπάνιων γαιών, και αυτό το γεγονός συμβάλλει στην ταύτισή τους σε ορυκτά σχήματα. Οι κύριες ορυκτές μορφές που περιέχουν σημαντικές ποσότητες σκανδίου είναι ο θορβετίτης, ο γκαντολινίτης και ο ευξενίτης, αν και αυτά τα μεταλλεύματα είναι εξαιρετικά σπάνια. Το σκάνδιο απλώς διασπείρεται σε μικρές ποσότητες σε φυσικά ορυκτά σε όλο τον πλανήτη, ενώ οι πηγές μεταλλικών καταθέσεων είναι πολύπλοκες, καθιστώντας την εξόρυξη του δύσκολη. Θεωρείται ότι μια πηγή με περιεχόμενο 0,002 wt% - 0,005wt% σκανδίου είναι αξιοποιήσιμη. Το σκάνδιο κυρίως ανακτάται ως υποπροϊόν κατά την παραγωγή άλλων μετάλλων, όπως αλουμίνιο, τιτάνιο, νικέλιο, βολφράμιο, ταντάλιο, ουράνιο, νιόβιο και σπάνιες γαίες. Υπολογίζεται ότι η παγκόσμια παραγωγή σκανδίου είναι περίπου 10 τόνοι ετησίως.

Το σκάνδιο αποτελεί ένα εξαιρετικά σπάνιο και δαπανηρό μέταλλο, το οποίο διαθέτει μοναδικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Έχει ευρεία γκάμα εφαρμογών, με κύριους κλάδους να περιλαμβάνουν την ηλεκτρονική, την οπτική, την αυτοκινητοβιομηχανία, τις αερομεταφορές και την παραγωγή προηγμένων υλικών. Μια από τις ενδιαφέρουσες ιδιότητες του σκανδίου είναι η δυνατότητά του να τροποποιεί το μέγεθος της κρυσταλλικής δομής όταν αναμιγνύεται με συμβατικά μέταλλα. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται σκανδιοποίηση και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ελαφρών εξαρτημάτων με αυξημένη μηχανική αντοχή. (Evans, 2016). Η χρήση του σκανδίου σε κράματα αλουμινίου, όπως το Al-Sc, και στη σταθεροποιημένη με σκάνδιο ζirkονία, έχει αναδυθεί ως εξαιρετικά σημαντική. Η προσθήκη σκανδίου σε ποσοστό μεταξύ 0,35% και 0,40% κατά βάρος στα κράματα Al-Sc οδηγεί σε βελτιωμένες ιδιότητες, όπως υψηλή αντοχή, μικρό βάρος, καλή θερμική αντίσταση και μεγάλη ανθεκτικότητα στη φθορά.

Στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου, η σταθεροποιημένη με σκάνδιο ζirkονία χρησιμοποιείται ευρέως ως ηλεκτρολύτης υψηλής απόδοσης. Αυτός ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει εξαιρετικά αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα οξυγόνου, η οποία επιτρέπει τη μεταφορά οξυγόνου μέσα στην κυψέλη και βοηθά στην αποδοτική παραγωγή ενέργειας. (Zhang et al., 2016). Παρά τις ευρείες εφαρμογές του σκανδίου, η προσφορά του δεν είναι επαρκής για να ανταποκριθεί στη ζήτηση, καθώς η εξαγωγή του μετάλλου αποτελεί δύσκολη διαδικασία. Αυτό φαίνεται και από την υψηλή τιμή του σκανδίου. Για παράδειγμα, το σκάνδιο με καθαρότητα οξειδίου 99,9% κοστίζει 4200 δολάρια ανά κιλό, ενώ η τιμή του μεταλλικού σκανδίου ανέρχεται σε 15000 δολάρια ανά κιλό (Akci et al., 2018).

2.5.5 Ύτριο

Το ύτριο (Y) είναι ένα από τα στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των σπάνιων γαιών και θεωρείται ένα από τα πέντε κρισιμότερα, σε αναλογία με το νεοδύμιο, το ευρώπιο, το τέρβιο και το δυσπρόσιο. (Binnemans et al., 2013). Οι "κρίσιμες" πρώτες ύλες αναφέρονται στις πρώτες ύλες που είναι σημαντικές για την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) και ο εφοδιασμός τους είναι ασταθής λόγω της αυξανόμενης ζήτησης, του χαμηλού επιπέδου υποκατάστασης και των γεωπολιτικών συνθηκών. Η εξάρτηση από αυτές τις πρώτες ύλες μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στην οικονομία. (Zhang et al., 2016). Το ύτριο (Y) χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία LED, στις οθόνες υπολογιστών και στους αισθητήρες θερμοκρασίας. Η καθαρή μορφή του ύτριου με ποσοστό καθαρότητας 99,9% έχει μια εκτιμώμενη τιμή περίπου 35 \$ ανά κιλό. (Akci et al., 2018). Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι τιμές των σπάνιων γαιών, συμπεριλαμβανομένου του ύτριου, μπορεί να υπόκεινται σε σημαντικές μεταβολές λόγω πολλών παραγόντων, όπως η προσφορά, η ζήτηση και οι γεωπολιτικές συνθήκες. Η περιορισμένη διαθεσιμότητα των σπάνιων γαιών λόγω των δυσκολιών στην εξόρυξή τους καθιστά αναγκαία την αναζήτηση εναλλακτικών πηγών, με κύρια προτεραιότητα την αξιοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο, θα αναλυθεί το πειραματικό μέρος που εφαρμόστηκε με στόχο την ανάκτηση του σκανδίου και υτρίου από την επεξεργασία της ερυθράς ιλύος εφαρμόζοντας μια θερμική μέθοδος χρησιμοποιώντας χημικές και φυσικές ενώσεις. Αναφέρονται τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης, η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, αναλύοντας τα όργανα, τα χημικά και φυσικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και διάφορους παράγοντες που συντέλεσαν στα αποτελέσματα της πειραματικής εργασίας με την χρήση θερμικής μεθόδου επεξεργασίας. Σε συνδυασμό όλων των παραπάνω θα αναλυθούν και θα συζητηθούν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

3.1 Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος

Στο δείγμα της ερυθράς ιλύος έχει προηγηθεί μετά τη παραλαβή από το εργοστάσιο, προ επεξεργασία 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, ζυγίζεται αναγκαία ποσότητα ερυθράς ιλύς 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:

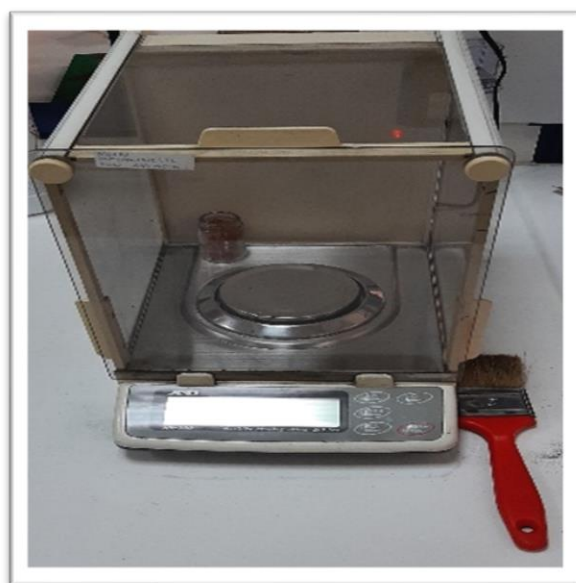
$$\%M = \left[\frac{W_i - W_f}{W_i} \right] \cdot 100$$

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



Εικόνα 10. Φούρνος ξήρανσης



Εικόνα 11. Ζυγός ακριβείας

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων εκχύλισης, η ερυθρά ιλύς φυλάσσεται εντός φούρνου ξήρανσης και μετά την λήψη αναγκαίας ποσότητας για τις δοκιμές, επανατοποθετείται για μετέπειτα χρήση. Το λειοτριβημένο δείγμα ερυθράς ιλύος που βρίσκεται εντός της αλουμινένιας κάψας, το οποίο μετά την ζύγιση με χρήση του ζυγού ακριβείας (Εικόνα 11), τοποθετείται στο ξηραντήρα (INNOVENS-Thermo Fisher Scientific) της Εικόνας 10.

3.1.2 Μέτρηση pH

Η μέτρηση του pH κάθε πειραματικής διάταξης έγινε χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό και δείγμα από την λάσπη. Συγκεκριμένα, σε Falcon tube τοποθετήθηκαν 1 g ερυθράς ιλύος και 40 ml υδατικού διαλύματος. Στην συνέχεια, το Falcon tube μετά την θερμική επεξεργασία υπέστη φυγοκέντρωση για 15 min. Έπειτα, με χρήση σύριγγας πάρθηκε το υπερκείμενο και πραγματοποιήθηκε διήθηση, με την βοήθεια φίλτρου σύριγγας. Τελικά, η τιμή του pH μετρήθηκε με χρήση πεχάμετρου, βουτώντας την άκρη του στο δείγμα υπερκείμενου και περιμένοντας να σταθεροποιηθεί η τιμή pH.



Εικόνα 12. Όργανο μέτρησης οξύτητας

3.1.3 Ολική χώνευση για τον προσδιορισμό των μετάλλων

Διεξήχθη στη συνέχεια ολική χώνευση της ερυθράς ιλύος, για να προσδιοριστεί το περιεχόμενο στα συγκεκριμένα μέταλλα: σίδηρος, τιτάνιο, σκάνδιο και ύτριο. Μετά την ανάμιξη σε πλαστικό φιαλίδιο με βιδωτό καπάκι, 0.3 g ερυθράς ιλύος 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 διάλυμα της ερυθράς ιλύος που προκύπτει, παραμένει για 1 h 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 ΕΙ Η ανωτέρω διαδικασία πραγματοποιείται 2 φορές για την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας μεταξύ των δοκιμών εκχύλισης (Λίλιου, 2020).

3.2 Πειραματική διαδικασία

Η εκχύλιση επιτυγχάνεται στα πειράματα μέσω θερμικής επεξεργασίας των δειγμάτων χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα καθώς και οργανικά φυσικά οξέα τα οποία συναντάμε στην καθημερινότητα. Η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει μηχανήματα με υδατόλουτρο το οποίο πληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι το σημείο ενδείξεως που αποτελεί μια χαραγή. Υπάρχει ρυθμιστής θερμοκρασίας και ταχύτητας ανάδευσης. Σε κάθε διάταξη πειραμάτων ζυγίζεται 1 g ερυθράς ιλύς που τοποθετείται σε falcon tube. Στην συνέχεια προστίθεται το οξύ ή ο συνδυασμός οξέων μέσω πουάρ μέχρι τα 40 mL.

Τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής : Θειικό οξύ (H_2SO_4), κιτρικό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), οξικό οξύ (CH_3COOH), λεμόνι και ξύδι τα οποία αποτελούν φυσικές πηγές κιτρικού και οξικού οξέος αντίστοιχα. Το λεμόνι και το ξύδι μειώνουν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα και είναι οικονομικά συμφέροντα σε σύγκριση με παρασκευάσματα χημικών εργαστηρίων. Κατά την διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί των παραπάνω οξέων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και χρόνους που θα αναλυθούν σε επόμενο κομμάτι της εργασίας. Στην συνέχεια τα falcon tubes τοποθετούνται σε υδατόλουτρο με θερμοκρασία νερού 70 °C και σταθερό ρυθμό ανάδευσης. Μετά το πέρας του υδατόλουτρου προκειμένου να διαχωριστεί το μίγμα σε υγρή και στερεά φάση ακολουθεί φυγκέντριση σε αντιδιαμετρική διάταξη σε μηχανήματα του Πολυτεχνείου Κρήτης για 10 min, 3000 rpm. Στην συνέχεια με την βοήθεια σύριγγας αναρροφάται 8 mL από την υπερκείμενη φάση τους οξέος, φιλτράρεται με nylon φίλτρο με διάμετρο πόρων 0.45 μm το οποίο προσαρτάται στην άκρη της σύριγγας και το φιλτραρισμένο υγρό τοποθετείται σε νέο πλαστικό φιαλίδιο. Το υπόλειμμα της στερεής φάσης δεν απορρίπτεται αλλά συλλέγεται για την χρήση μελλοντικών αναλύσεων. Έπειτα πραγματοποιείται μέτρηση της οξύτητας του διηθήματος που προέκυψε με την χρήση του φορητού πεχάμετρου Crison pH 25, όπου καταγράφεται η τιμή του pH για το κάθε δείγμα.

Τέλος τα δείγματα με το διηθημένο υγρό στο οποίο εμπεριέχονται τα διαλυτά μέταλλα της ερυθράς ιλύς αποστέλλεται για ανάλυση στο Εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών που διαθέτει το όργανο ICP-MS με στόχο την ανάλυση των περιεχόμενων ορυκτολογικών φάσεων, της επιφάνειας της ερυθράς ιλύος και της μεταβολής σε σχέση με το ανεπεξέργαστο υλικό. Σε επόμενο κεφάλαιο της εργασίας θα γίνει ανάλυση των παραπάνω τεχνικών αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.1 Απόδοση εκχύλισης και επιλεκτικότητα

Στην θερμική μέθοδο που εφαρμόστηκε στο πείραμα παραμένει σταθερή η θερμοκρασία του υδατόλουτρου καθώς και ο ρυθμός ανάδευσης. Στα δείγματα των δειγμάτων μεταβάλλονται κάποιοι παράμετροι όπως χρόνος ανάδευσης, μοριακή συγκέντρωση και ανάμιξη των οξέων κλπ. με στόχο την μελέτη της επίδρασης στην ανάκτηση σκανδίου, υτρίου, τιτανίου και σιδήρου από το διάλυμα ερυθράς ιλύος. Είναι πολύ σημαντικά τα αποτελέσματα που θα προκύψουν βάσει αυτών των κριτηρίων ώστε να εντοπιστούν οι βέλτιστες συνθήκες για την επιλεκτική εκχύλιση των σπάνιων γαιών με όσο το δυνατόν οικονομικότερο και φιλικότερο προς το περιβάλλον τρόπο. Για την εξαγωγή και την σύγκριση των αποτελεσμάτων είναι χρήσιμες οι δύο παρακάτω έννοιες :

- Απόδοση εκχύλισης (leaching efficiency)
- Επιλεκτικότητα (selectivity)

Αναλυτικότερα, η απόδοση εκχύλισης (leaching efficiency) του μετάλλου εκφράζεται επί τοις εκατό και ορίζεται με το ελληνικό σύμβολο η_x , ο δείκτης x παίρνει το όνομα του μετάλλου. Αντιστοιχεί στο ποσοστό εκχύλισης του μετάλλου σε σχέση με το περιεχόμενο αυτού στο αρχικό δείγμα ερυθράς ιλύς.

Η εύρεση της απόδοσης εκχύλισης της ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος στα μέταλλα που εξετάζονται πραγματοποιήθηκε με την ολική χώνευση και την χρήση της αναλυτικής μεθόδου ICP-MS όπου προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των στοιχείων σε μονάδες mg Στοιχείου/kg ερυθράς ιλύος. Με μορφή μαθηματικής σχέσης, ο βαθμός εκχύλισης δίδεται από το λόγο της συγκέντρωσης του στοιχείου στο διάλυμα μετά την επεξεργασία, προς τη συγκέντρωση του στο ξηρό φυσικό δείγμα ερυθράς ιλύς. 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 ερυθράς ιλύς στο διάλυμα, ως mg μετάλλου/kg ερυθράς ιλύος. Διαιρώντας με την συγκέντρωση στο αρχικό δείγμα, προκύπτει η απόδοση ή βαθμός ανάκτησης του μετάλλου (Διαμαντόπουλος, 2022).

Ως επιλεκτικότητα ή εκλεκτικότητα (selectivity) λόγω της θερμικής επεξεργασίας προς την ανάκτηση των σπάνιων γαιών, έναντι του σιδήρου και τιτανίου, ορίζεται ως το πηλίκο της απόδοσης εκχύλισης του σκάνδιου- η_{sc} και ύτρίου- η_Y , ως προς το βαθμό διαχωρισμού του σιδήρου και τιτανίου, η_{Ti} και η_{Fe} , αντίστοιχα. Η μαθηματική μορφή της επιλεκτικότητας περιγράφεται από το παρακάτω κλάσμα:

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

3.3 Πειραματική διάταξη

Όπως προαναφέρθηκε τα πειράματα με θερμική επεξεργασία πραγματοποιούνται με σταθερά την θερμοκρασία του υδατόλουτρου και τον ρυθμό ανάδευσης. Τα ανόργανα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία όξινων συνθηκών είναι το θειικό, νιτρικό, κιτρικό οξικό, χυμός λεμονιού και ξύδι που αποτελούν φυσικά οξέα. Στην πρώτη διάταξη πειραμάτων γίνεται προσθήκη μόνο θειικού οξέος σε δύο τιμές μοριακής συγκέντρωσης (1 M και 0.5 M) και μεταβάλλεται ο χρόνος παραμονής στο υδατόλουτρο. Πραγματοποιούνται μετρήσεις για 1, 2, 4, 24 και 48 h. Στην δεύτερη διάταξη πραγματοποιείται μίξη χυμού λεμονιού με θειικό οξύ μεταβάλλοντας την αναλογία ανάμιξης του υδατικού διαλύματος, αρχικά με 100% χυμό λεμονιού, εν συνεχεία 75% χυμό λεμονιού 25% θειικό οξύ, 50% χυμό λεμονιού 50% θειικό οξύ, 25% χυμό λεμονιού 75% θειικό οξύ και τέλος 100% θειικό οξύ. Τα δείγματα τοποθετούνται στο υδατόλουτρο για 2 h. Η ίδια διαδικασία όσον αφορά την αναλογία ανάμιξης ισχύει και για τους παρακάτω συνδυασμούς οξέων οι οποίοι είναι : ξύδι – θειικό οξύ, οξικό οξύ-ξύδι, κιτρικό οξύ – θειικό οξύ, οξικό οξύ – θειικό οξύ. Ο στόχος όπως έχει προαναφερθεί είναι η βέλτιστη επιλεκτικότητα από την εκχύλιση των σπάνιων γαιών εν σύγκριση με την διάλυση του σιδήρου και του τιτανίου. Η αναλογία ερυθράς ιλύος προς το εκάστοτε διάλυμα οξέος είναι 1/40 (g/mL).

3.3.1 Επίδραση του χρόνου με το θειικό οξύ.

Στο συγκεκριμένο πείραμα εξετάζεται η απόδοση εκχύλισης μέσω του θειικού οξέος για μοριακές συγκεντρώσεις 1 M και 0.5 M. Το μέγεθος που αλλάζει είναι η χρονική διάρκεια που τοποθετούνται τα δείγματα στο υδατόλουτρο. Οι χρονικές διάρκειες είναι: 1, 2, 4, 24 και 48 h.

Πίνακας 1. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος – χρονική διάρκεια

| ΟΞΕΑ | Μοριακή συγκέντρωση (M) | Χρονική διάρκεια (h) | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| H ₂ SO ₄ | 1 | 1, 2, 4, 24, 48 | 1/40 |
| H ₂ SO ₄ | 0.5 | 1, 2, 4, 24, 48 | 1/40 |

3.3.2 Επίδραση θειικού οξέος σε συνδυασμό με χυμό λεμονιού

Στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη το θειικό οξύ αναμειγνύεται με το χυμό λεμονιού μελετώντας την επίδραση τους στον βαθμό εκχύλισης και ξεχωριστά το καθένα από αυτά. Το πείραμα διεξήχθη με σταθερή την χρονική διάρκεια για 2 h, μεταβλητά μεγέθη είναι η ποσότητα ανάμιξης μεταξύ των δύο οξέων. Λεπτομερώς αυτά περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος – Χυμός λεμονιού

| ΟΞΕΑ | ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ H_2SO_4 (M) | Χρονική διάρκεια (h) | ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ(Χυμός λεμόνι – θειικό οξύ) | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|----------------------------------|--|----------------------------|---|-------------------------|
| H_2SO_4 – Χυμός λεμονιού | 1 | 2 | <ul style="list-style-type: none"> • 100% H_2SO_4 • 75%-25% • 50%-50% • 25%-75% • 100% Χυμός λεμονιού | 1/40 |
| H_2SO_4 – Χυμός λεμονιού | 0.5 | 2 | <ul style="list-style-type: none"> • 100% H_2SO_4 • 75%-25% • 50%-50% • 25%-75% • 100% Χυμός λεμονιού | 1/40 |

3.3.3 Επίδραση θειικού οξέος με ξύδι

Ως πρόσθετο οξύ χρησιμοποιήθηκε το ξύδι του οποίου η οξύτητα μπορεί να πλησιάσει και το 12%. Οι συνθήκες του πειράματος είναι όμοιες με το προηγούμενο πείραμα και αναλύονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3. Πειραματική διάταξη θειικού οξέος - ξύδι.

| ΟΞΕΑ | ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ H_2SO_4 (M) | Χρονική διάρκεια (h) | ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ(ξύδι – θειικό οξύ) | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|---------------------|--|----------------------------|---|-------------------------|
| H_2SO_4 – ξύδι | 1 | 2 | <ul style="list-style-type: none"> • 100% H_2SO_4 • 75%-25% • 50%-50% • 25%-75% • 100% Ξύδι | 1/40 |
| H_2SO_4 – ξύδι | 0.5 | 2 | <ul style="list-style-type: none"> • 100% H_2SO_4 • 75%-25% • 50%-50% • 25%-75% • 100% Ξύδι | 1/40 |

3.3.4 Επίδραση εργαστηριακού οξικού οξέος με ξύδι

Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιούνται δύο οξικά οξέα με μόνη διαφορά την προέλευση τους καθώς το ένα παράγεται με χημικές μεθόδους ενώ το ξύδι μέσα από φυσικές μεθόδους. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια με τα παραπάνω πειράματα και περιγράφεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4. Πειραματική διάταξη οξικού οξέος – ξύδι.

| ΟΞΕΑ | ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ οξικού οξέος , (M) | Χρονική διάρκεια (h) | ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ(Οξικό οξύ – Ξύδι) % | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|---------------------|---|----------------------------|--|-------------------------|
| Οξικό οξύ - Ξύδι | 1 | 2 | <ul style="list-style-type: none">• 100% Οξικό οξύ• 75%-25%• 50%-50%• 25%-75%• 100% Ξύδι | 1/40 |
| Οξικό οξύ – Ξύδι | 0.5 | 2 | <ul style="list-style-type: none">• 100% Οξικό οξύ• 75%-25%• 50%-50%• 25%-75%• 100% Ξύδι | 1/40 |

3.3.5 Επίδραση κιτρικού οξέος με οξικό οξύ.

Στο παρόν πείραμα χρησιμοποιήθηκε κιτρικό και οξικό οξύ. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τα παραπάνω πειράματα, αναλύεται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5. Πειραματική διάταξη κιτρικού οξέος – οξικού οξέος.

| ΟΞΕΑ | ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ οξικού οξέος , (M) | Χρονική διάρκεια (h) | ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ(Κιτρικό οξύ – Οξικό οξύ) % | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|-----------------------------|---|----------------------------|---|-------------------------|
| Κιτρικό οξύ-Οξικό οξύ | 0.2 M – 1M | 2 | <ul style="list-style-type: none">• 100% Κιτρικό οξύ• 75%-25%• 50%-50%• 25%-75%• 100% Οξικό οξύ | 1/40 |

3.3.6 Επίδραση κιτρικού οξέος με θειικό οξύ.

Στην προκειμένη περίπτωση τα δύο οξέα που χρησιμοποιούνται είναι το κιτρικό και το θειικό οξύ. Οι παράγοντες που διέπουν το πείραμα παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6. Πειραματική διάταξη κιτρικού οξέος – θειικού οξέος.

| ΟΞΕΑ | ΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ κιτρικού οξέος – H_2SO_4 , (M) | Χρονική διάρκεια (h) | ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΝΑΜΙΞΗΣ(Κιτρικό οξύ – H_2SO_4) % | Λόγος S/L (gr RM/mL) |
|----------------------------|--|----------------------------|---|-------------------------|
| Κιτρικό οξύ - H_2SO_4 | 0.2 - 1 | 2 | <ul style="list-style-type: none">• 100% Κιτρικό οξύ• 75%-25%• 50%-50%• 25%-75%• 100%, H_2SO_4 | 1/40 |
| Κιτρικό οξύ - H_2SO_4 | 0.2 - 0.5 | 2 | <ul style="list-style-type: none">• 100% Κιτρικό οξύ• 75%-25%• 50%-50%• 25%-75%• 100%, H_2SO_4 | 1/40 |

3.6 Αναλυτικές μέθοδοι

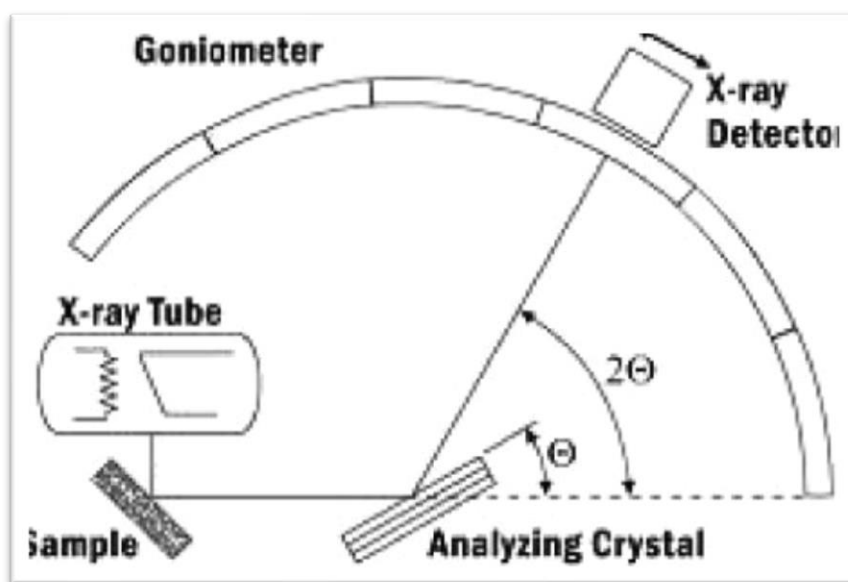
Σε αυτήν την θεματική ενότητα θα περιγραφούν οι αναλυτικοί μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο επεξεργασμένο αλλά και στο ανεπεξέργαστο δείγμα της ερυθράς ιλύος. Οι μέθοδοι αυτοί έχουν στόχο να εξάγουν συμπεράσματα σχετικά με :

- Παρουσία και μετασχηματισμό των ορυκτολογικών φάσεων της ερυθράς ιλύος, λόγω της θερμικής επεξεργασίας (Περιθλασιμετρία ακτίνων-X, XRD)
- Μορφολογία της επιφάνειας των σωματιδίων της ερυθράς ιλύς (Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM)
- Μέτρηση της συγκέντρωσης των χημικών ειδών στο υπόλειμμα της ερυθράς ιλύος και αποτίμηση της απόδοσης εκχύλισης των μετάλλων (Φασματομετρία Επαγωγικώς Συζευγμένου πλάσματος-ICP-MS)

3.6.1 Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, XRD

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction analysis - XRD) είναι μια τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κρυσταλλογραφίας των υλικών. Η τεχνική XRD βασίζεται στην ανάκλαση ακτίνων X από το δείγμα και τη μέτρηση των ανακλαστικών γωνιών. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, οι ακτίνες X περνούν μέσα από το δείγμα και ανακλώνται σε συγκεκριμένες γωνίες, ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του υλικού. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί ένα μοτίβο ανακλαστικών γωνιών, γνωστό

ως διάγραμμα περίθλασης, το οποίο αναλύεται για να προσδιοριστεί η κρυσταλλική δομή του υλικού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθούν πολλά διαφορετικά υλικά, όπως μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή, και ανόργανα άλατα, να προσδιοριστούν οι διαστάσεις των κρυστάλλων, η απόσταση μεταξύ των ατόμων και η κρυσταλλική δομή του υλικού. Συνολικά, η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X είναι μια ισχυρή τεχνική για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Η ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής μιας σειράς υλικών, από μικροκρυστάλλους σε κεραμικά έως στρώσεις στερεών υλικών. Η ανάλυση XRD μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μικροδομών και αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών ατόμων και μορίων στην κρυσταλλική δομή. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του μεγέθους κόκκων, της κρυσταλλικής παραμέτρου, της συμμετρίας και της ολίσθησης των κρυστάλλων. Επιπλέον μπορεί να ανιχνεύσει τις διαφορετικές φάσεις σε ένα δείγμα, καθώς και για τη μελέτη των διαδικασιών παραγωγής και της απόδοσης υλικών. Αποτελεί μια σημαντική τεχνική σε πολλούς τομείς, όπως η επιστήμη των υλικών, η γεωλογία.



Εικόνα 13. Σύστημα μέτρησης της περίθλασης των ακτίνων X (Bunaciu et al., 2015)

Η ανάλυση XRD έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές ανάλυσης. Μερικά από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα είναι τα εξής:

1. Αποκαλύπτει την δομή των υλικών: Η ανάλυση XRD μας επιτρέπει να δούμε τη δομή των υλικών σε μοριακό επίπεδο. Αυτό επιτρέπει στους επιστήμονες να κατανοήσουν τη σύσταση των υλικών και τις ιδιότητές τους.
2. Μεγάλο εύρος εφαρμογών: Η ανάλυση XRD εφαρμόζεται σε πολλούς τομείς, όπως η βιοχημεία, η φαρμακολογία, η γεωλογία, η αρχαιολογία και η μελέτη της τέχνης.

3. Υψηλή ανάλυση: Η ανάλυση XRD μπορεί να αναγνωρίσει δομικές αλλαγές στο επίπεδο του ατόμου, καθιστώντας την πολύ ευαίσθητη σε αλλαγές στη δομή των υλικών.
4. Μη καταστροφική ανάλυση: Η ανάλυση XRD δεν καταστρέφει το δείγμα κατά τη διαδικασία ανάλυσης, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δειγμάτων που είναι πολύτιμα ή δύσκολα να αποκτηθούν
5. Συγκρίσιμα αποτελέσματα
6. Συνδυασμός με άλλες τεχνικές: Η ανάλυση XRD μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές, όπως η σκαναρισμένη ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM) για την παρατήρηση της μορφολογίας των δειγμάτων, ή η μαγνητική μέτρηση για τη μελέτη της μαγνητικής συμπεριφοράς των υλικών.
7. Αξιόπιστα αποτελέσματα: Η ανάλυση XRD παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς βασίζεται σε ένα αξιόπιστο μαθηματικό μοντέλο για την ανάλυση των δεδομένων.
8. Εύκολη διαχείριση: Η ανάλυση XRD μπορεί να εκτελεστεί με χαμηλό κόστος και χωρίς να απαιτείται εξειδικευμένο προσωπικό. Οι περισσότερες συσκευές XRD είναι αυτόματες και η επεξεργασία των δεδομένων μπορεί να γίνει με τη χρήση ειδικού λογισμικού.

Όλα αυτά τα πλεονεκτήματα καθιστούν την ανάλυση XRD μια πολύτιμη τεχνική ανάλυσης για την κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. 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 $10^\circ - 30^\circ$.

3.6.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM-EDS

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την παρατήρηση μικροσκοπικών δομών και επιφανειών υλικών με μεγάλη ανάλυση και μεγέθυνση. Το SEM λειτουργεί με την παραγωγή ηλεκτρονικών δέσμεων και τη σάρωση αυτών των δέσμεων πάνω από την επιφάνεια του δείγματος, ενώ οι αλληλεπιδράσεις με το δείγμα παράγουν ένα σήμα που μετατρέπεται σε εικόνα με τη χρήση ενός υπολογιστή. Η συσκευή συνήθως συνοδεύεται από το υποσύστημα ανάλυσης ενεργειακών αποτυπωμάτων (EDS), το οποίο επιτρέπει την αναγνώριση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα. Η ανάλυση EDS χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό της σύνθεσης των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

Το SEM-EDS χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς, όπως η γεωλογία, η μεταλλουργία, η βιολογία και η επιστήμη των υλικών για την παρατήρηση και την ανάλυση μικροσκοπικών δομών. Η χρήση του μπορεί να παράσχει πληροφορίες για τη δομή και τις ιδιότητες των υλικών, την αναγνώριση ουσιών και στοιχείων, την ανίχνευση ελαττωματικών περιοχών, καθώς και την παρακολούθηση των αλλαγών στη δομή και τη σύνθεση των υλικών μετά από διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας. Οι κατηγορίες χρήσης του παρουσιάζονται παρακάτω :

- Στη γεωλογία, το χρησιμοποιείται για την ανάλυση της σύνθεσης των βράχων, των ορυκτών και των αποθέσεων, ενώ στη μεταλλουργία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της σύνθεσης των κραμάτων μετάλλων και την ανίχνευση ελαττωματικών περιοχών στο μέταλλο.
- Στη βιολογία, το SEM-EDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των δομών και των ιδιοτήτων των κυττάρων και των ιστών, καθώς και για τη μελέτη των μηχανισμών που βρίσκονται στη βάση διαφόρων βιολογικών διεργασιών.
- Στην επιστήμη των υλικών, χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ιδιοτήτων των υλικών και των δομών τους.
- Επιπλέον, το SEM-EDS μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση διαφόρων δειγμάτων, όπως σε πετρώματα, μέταλλα, πολυμερή, φαρμακευτικά προϊόντα και ακόμα και σε ιστούς και κύτταρα.

Το συγκεκριμένο μικροσκόπιο λειτουργεί με τη χρήση ηλεκτρονικών δεσμών αντί για φωτόνια, όπως στα οπτικά μικροσκόπια. Οι ηλεκτρονικές δέσμες σαρώνουν το δείγμα και παράγουν εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας του δείγματος. Στη συνέχεια, ο EDS αναλύει το φάσμα των ανιχνευμένων ακτινοβολιών X που παράγονται από το δείγμα και παρέχει πληροφορίες για τη σύνθεση του δείγματος. Το μικροσκόπιο SEM-EDS είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για την ανάλυση και την κατανόηση των διαφόρων υλικών και δειγμάτων σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της τεχνολογίας. 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.

3.6.3 Φασματομετρία μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS

Η τεχνική της ICP-MS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση του περιεχομένου στοιχείων σε μια ποικιλία δειγμάτων, όπως ορυκτά, βιολογικά δείγματα και περιβαλλοντικά δείγματα. Η ICP-MS είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική, η οποία μπορεί να μετρήσει τα στοιχεία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (σε μέρη ανά δισεκατομμύριο ή ακόμα και σε μέρη ανά τρισεκατομμύριο). Αυτό το καθιστά ιδανικό για την ανάλυση στοιχείων σε δείγματα που απαιτούν μεγάλη ακρίβεια. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS περιλαμβάνουν:

1. Υψηλή ευαισθησία: Η ICP-MS μπορεί να ανιχνεύσει τα στοιχεία σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, σε μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb) ή ακόμα και σε μέρη ανά τρισεκατομμύριο (ppt).
2. Υψηλή ακρίβεια: Η ICP-MS προσφέρει υψηλή ακρίβεια στις μετρήσεις των στοιχείων, καθώς μετρά τη μάζα των ιόντων των στοιχείων που περνούν από το μαγνητικό πεδίο.
3. Ευρεία κάλυψη στοιχείων: Η ICP-MS μπορεί να μετρήσει τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα.
4. Υψηλή ταχύτητα: Η ICP-MS είναι μια γρήγορη τεχνική και μπορεί να μετρήσει μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων σε σύντομο χρονικό διάστημα.

5. Ανιχνευτής μεγάλης αντίστασης: Η ICP-MS διαθέτει ανιχνευτή μεγάλης αντίστασης, ο οποίος μπορεί να ανιχνεύσει και να μετρήσει με επιτυχία ιόντα πολλαπλού φορτίου, βελτιώνοντας έτσι την ευαισθησία και την ακρίβεια της μέτρησης.
6. Ελάχιστο σφάλμα διακύμανσης: Η ICP-MS διαθέτει ελάχιστο σφάλμα διακύμανσης καθώς τα μέτρα που παίρνει είναι αρκετά σταθερά και ακριβή.
7. Δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλου όγκου δεδομένων: Η ICP-MS μπορεί να παράγει μεγάλο όγκο δεδομένων σε σύντομο χρονικό διάστημα και μπορεί να τα επεξεργαστεί με ακρίβεια και αποτελεσματικότητα.
8. Εφαρμογή σε πολλούς τομείς: Η ICP-MS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλούς τομείς όπως η ανάλυση τροφίμων, των πετρωμάτων, της κοσμηματολογίας, της ιατρικής και της περιβαλλοντικής επιστήμης.

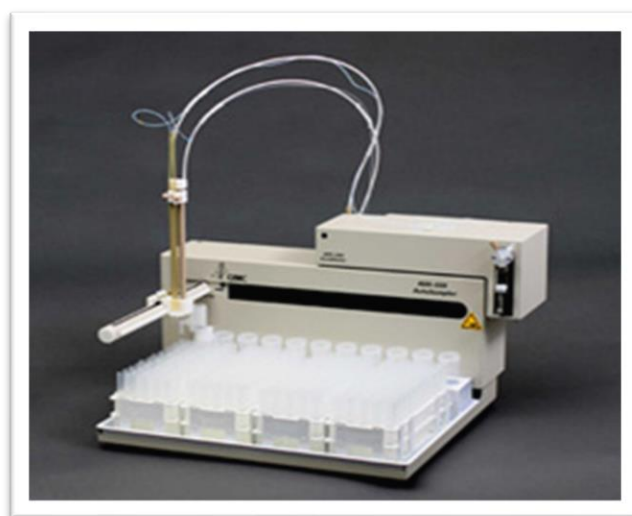
Παρόλα αυτά, υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα της τεχνικής ICP-MS, τα οποία περιλαμβάνουν:

1. Υψηλό κόστος: Η αγορά και η συντήρηση μιας συσκευής ICP-MS είναι συνήθως πολύ ακριβή.
2. Ανάγκη εκπαίδευσης του χρήστη: Η χρήση της τεχνικής ICP-MS απαιτεί εξειδικευμένη εκπαίδευση και γνώση του χρήστη.
3. Επίδραση μήτρας: Ορισμένες φορές η μήτρα του δείγματος μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα της ανάλυσης.
4. Περιορισμένη ευαισθησία σε ορισμένα στοιχεία: Η τεχνική ICP-MS δεν είναι ιδανική για την ανίχνευση ορισμένων στοιχείων, όπως το άνθρακα και το υδρογόνο.
5. Περιορισμένη ανάλυση μετάλλων βαρέων στοιχείων: Η τεχνική ICP-MS μπορεί να αναλύσει τα μέταλλα, αλλά όχι τα βαρέα μέταλλα, όπως το μόλυβδο.

Η ανάλυση για μέταλλα έγινε με τη χρήση του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με φασματομετρία μαζών (ICP-MS 7500cx coupled with Autosampler Series 3000, both by Agilent Technologies) (Εικόνα 15), αφού τα δείγματα προετοιμάστηκαν κατάλληλα, χρησιμοποιώντας την εκχύλιση με DI water (soil:water = 1:2) και μετά από διήθηση (0,45 μm Nylon membrane, Whatman), κατάλληλα αραιώση μέσα στο εύρος της καμπύλης βαθμονόμησης (1:10) και όξυνση με HNO_3 69% (Sigma-Aldrich, tracedetect grade) σε επίπεδο $\sim 2\%$ v/v ($\text{pH} < 2$). Γενικά, η έκφραση των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης (5 τουλάχιστον επίπεδα συγκέντρωσης, με συντελεστή συσχέτισης (r) της τάξης του 0,99) χρησιμοποιώντας πρότυπες ενώσεις κατάλληλης καθαρότητας (Merck). Τα όρια ανίχνευσης προέκυψαν από τις καμπύλες βαθμονόμησης με κατάλληλους μαθηματικούς υπολογισμούς (Chemstation Software by Agilent). Ο έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τον μεγάλο αριθμό δειγμάτων αλλά και το κόστος της ανάλυσης, βασίστηκε:

- Στον έλεγχο της καμπύλης βαθμονόμησης σε ένα τουλάχιστον επίπεδο συγκέντρωσης (με πρότυπες ενώσεις αναφοράς (Merck))
- Στην ανάλυση spiked δειγμάτων
- Στην ανάλυση διπλών δειγμάτων σε ποσοστό 10% των συνολικών, για κάθε ημέρα ανάλυσης

Τα αποτελέσματα κρίνονταν ικανοποιητικά όταν η σχετική τυπική απόκλιση (RSD%) ήταν σε αποδεκτά όρια ($RSD\% < 10\%$). Σε διαφορετική περίπτωση, γινόταν επανέλεγχος των κρίσιμων σημείων της ανάλυσης (προετοιμασία δείγματος, ανάλυση προτύπων & δειγμάτων), τυχόν διορθωτικές κινήσεις και εκ νέου ανάλυση της «προβληματικής» ομάδας δειγμάτων.



Εικόνα 14. Autosampler ASX-500



Εικόνα 15. ICP-MS 7500cx

Ένα τυπικό όργανο ICP-MS αποτελείται εν συντομία από τα ακόλουθα βασικά μέρη:

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός ερυθράς ιλύος

Το ποσοστό υγρασίας της ερυθράς ιλύος υπολογίστηκε στο 3%, με τη χρήση του φασματομέτρου μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος μετρήθηκε η περιεκτικότητα της στα μέταλλα Sc, Ti, Fe και Y. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν περιγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

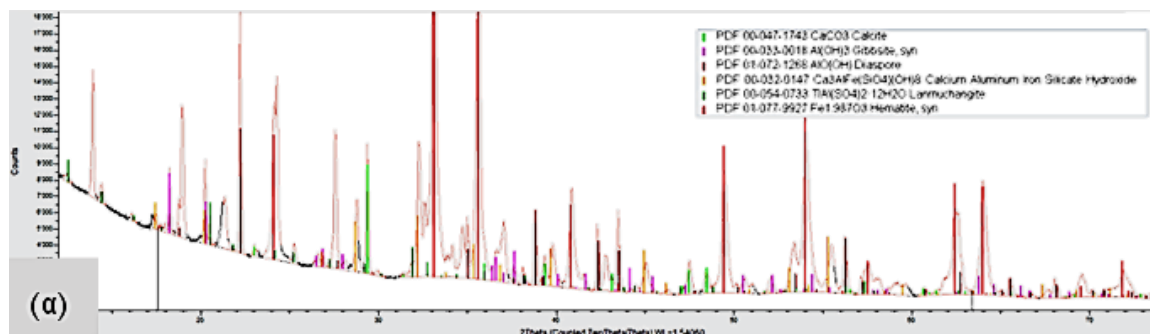
Πίνακας 7. Περιεχόμενο σε μέταλλα του ακατέργαστου δείγματος ερυθράς ιλύος (Λίλιου, 2020).

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

Από το Πίνακα 7, προκύπτει ότι η περιεκτικότητα της EI σε σπάνιες γαίες, συγκεκριμένα για σκάνδιο (85 ppm) και ύτριο (16 ppm) είναι μικρότερη εν συγκρίσει με τα πολύτιμα μέταλλα, σίδηρο (20% wt.) και τιτάνιο (0.5% wt.), η παρουσία των οποίων αποτελεί εμπόδιο για την επιλεκτική εκχύλιση των σπάνιων γαιών (Borra et al., 2016).

4.2 Ανάλυση περίθλασης ακτινών X, XRD

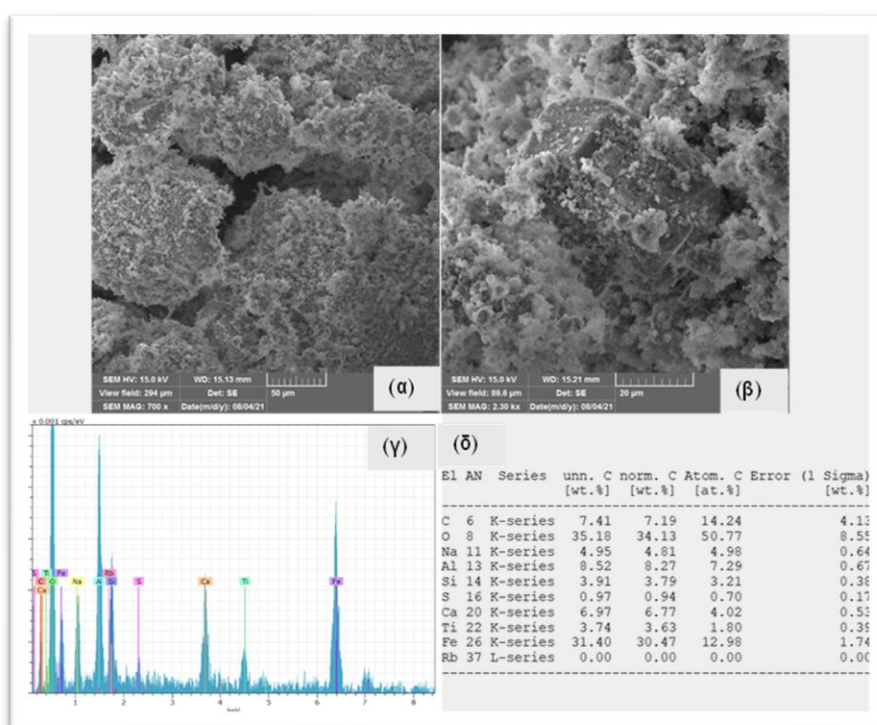
Από το Διάγραμμα 8 προκύπτουν τα αποτελέσματα της ανάλυσης XRD των δειγμάτων ερυθράς ιλύς σε ανεπεξέργαστη φάση. Στο Διάγραμμα παριστάνεται η ορυκτολογικά σύσταση κατά το οποίο προκύπτει η παρουσία αιματίτη (Fe_2O_3), ασβεσίτη (CaCO_3), διασπόρου ($\text{AlO}(\text{OH})$), γιββσίτη ($\text{Al}(\text{OH})_3$), ένυδρου κανκρινίτη ($\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{NaOH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), λανμουχανγκίτη ($\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) και υδροξειδίων του ασβεστίου, πυριτίου, του αλουμινίου και του σιδήρου ($\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)_4(\text{OH})_8$).



Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD ανεπεξέργαστης ερυθράς ιλύος.

4.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM

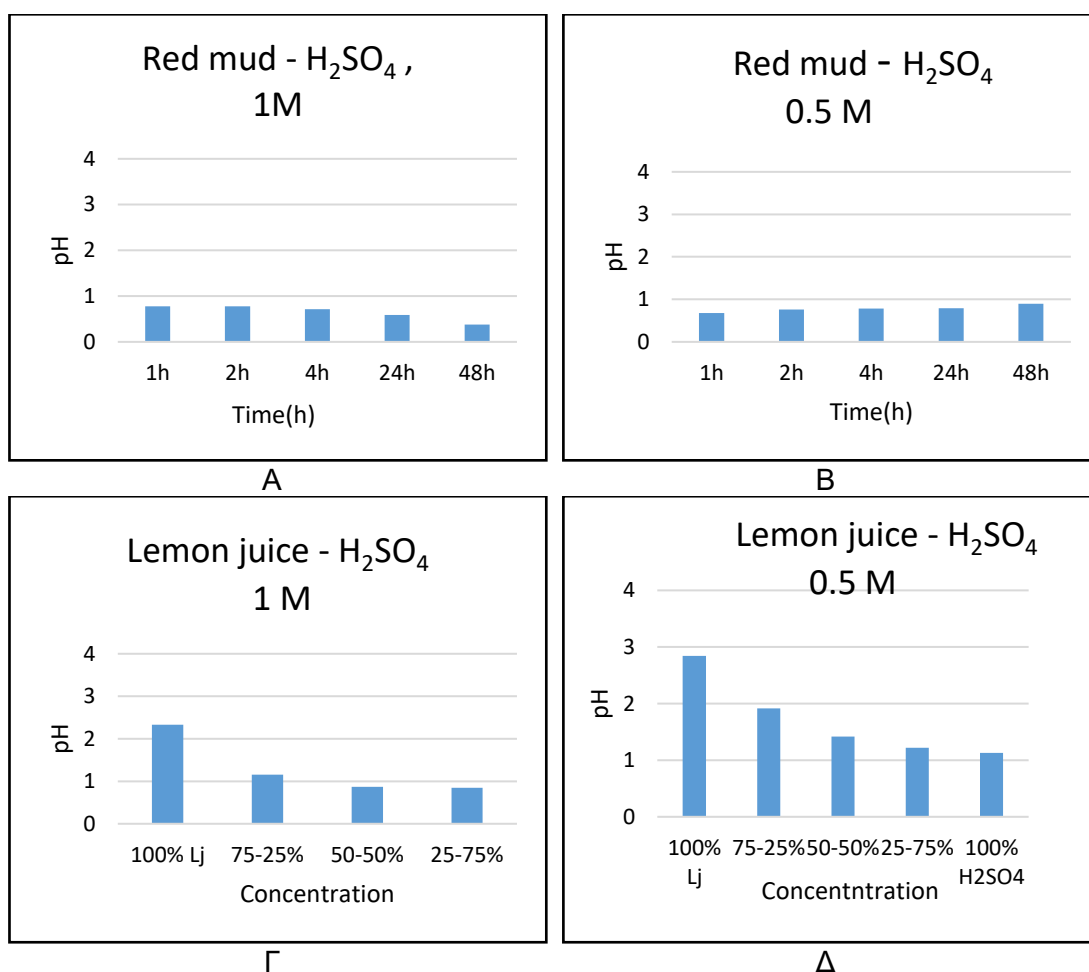
Παρακάτω στην Εικόνα 16, παρουσιάζεται η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού (α,β) καθώς και τα αποτελέσματα της ανάλυσης SEM-EDS (γ,δ). Τα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας της μικροδομής της ερυθράς ιλύος, παρουσιάζονται συμπαγή, λεία και παρουσιάζοντας τοπικά ομοιόμορφη κατανομή ετερογενών σωματιδίων. Από την ανάλυση SEM-EDS προκύπτει η παρουσία κυρίως του σιδήρου, αλουμινίου, ασβεστίου, νατρίου, πυριτίου και τιτανίου.

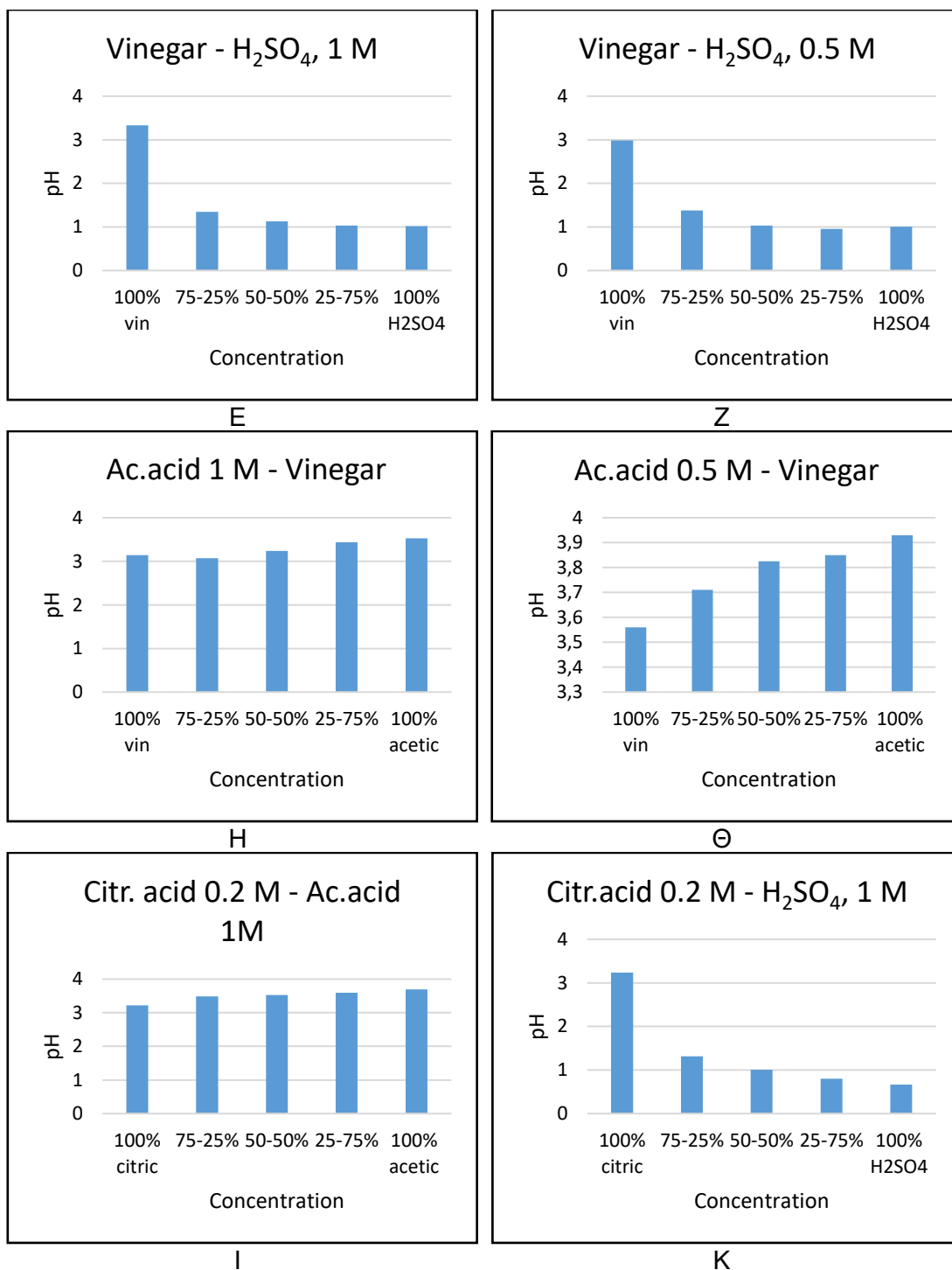


Εικόνα 16. Μορφολογία της επιφάνειας του υλικού με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε συνδυασμό με την ανάλυση SEM-EDS.

4.4 Μετρήσεις pH υδατικών διαλυμάτων

Από τα Διαγράμματα 7 (Α-Κ) διαπιστώνεται ότι το pH των διαλυμάτων έχει όξινες τιμές. Στα υδατικά διαλύματα θειικού οξέος παρατηρείται χαμηλότερη τιμή pH κοντά στο 1, σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα που περιέχουν οργανικά οξέα των οποίων οι τιμές κυμαίνονται από 2 έως 4. Το όξινο περιβάλλον διευκολύνει την εκχύλιση και ανάκτηση των μετάλλων καθώς και την καλύτερη δυνατή διαλυτοποίηση, αποτρέποντας την κατακρήμνιση τους. Η υψηλή συγκέντρωση ιόντων H^+ στο όξινο περιβάλλον βελτιώνει τη διαλυτοποίηση ουσιών.





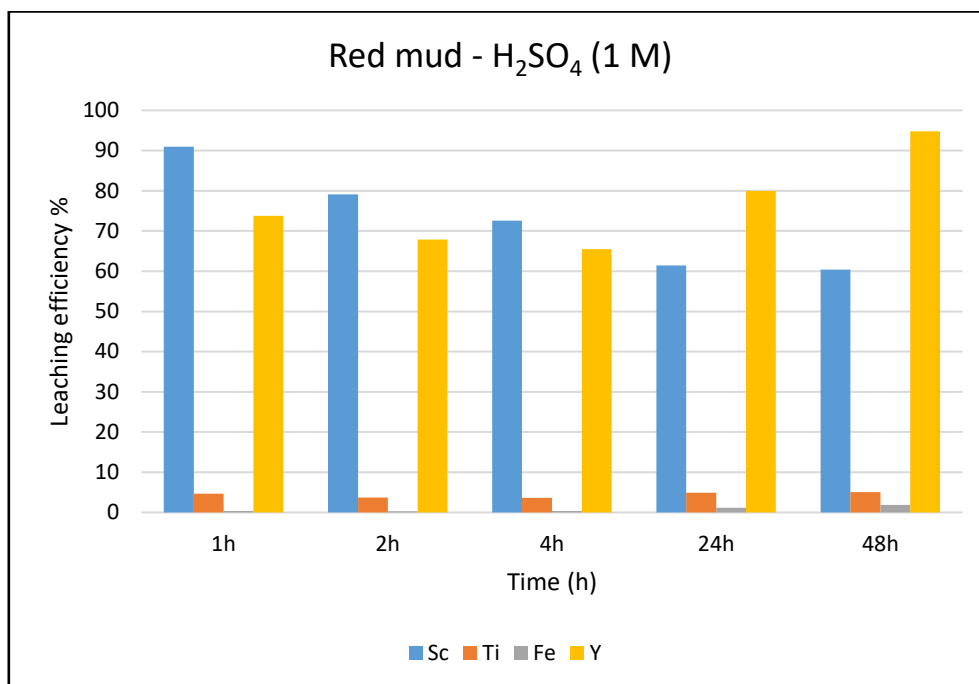
Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα pH των υδατικών διαλυμάτων(A-K).

4.5 Επίδραση πειραμάτων κινητικής - απόδοση εκχύλισης

Για την διερεύνηση της επίδρασης του χρόνου επεξεργασίας στην απόδοση εκχύλισης μετάλλων του δείγματος της ερυθράς ιλύς, χρησιμοποιήθηκε το θειικό οξύ (H_2SO_4) μοριακής συγκέντρωσης 1 M και 0.5 M, με λόγο στερεού προς υγρού 1 gr/40 mL. Οι χρόνοι κατά τους οποίους τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία είναι:

1 h, 2 h, 4 h, 24 h και 48 h.

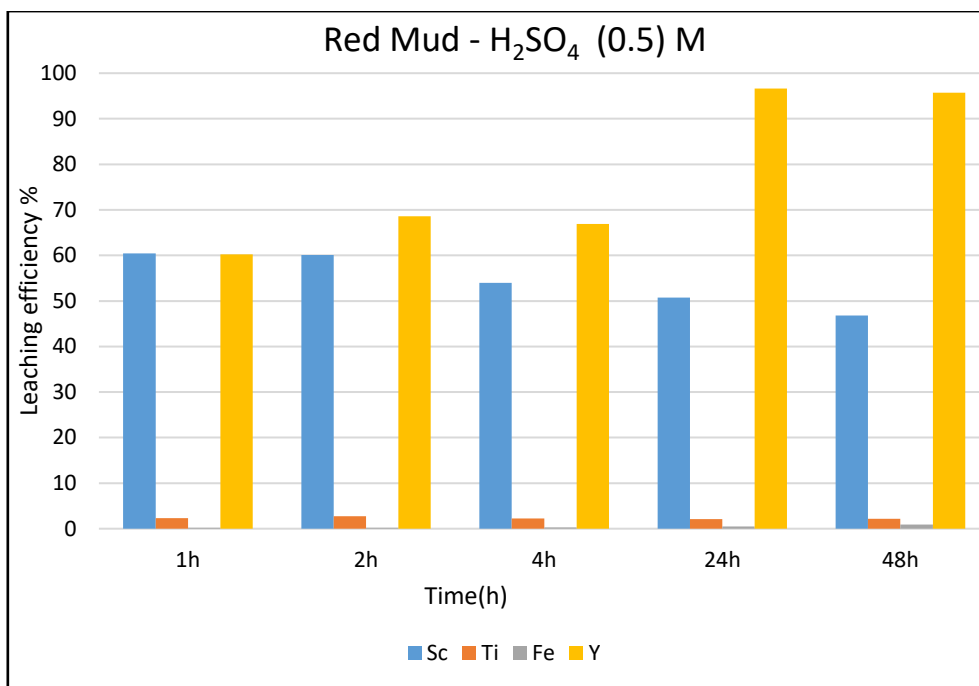
Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9 και 10.



Διάγραμμα 9. Απόδοση εκχύλισης μετάλλων με την χρήση διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4 , 1 M), $t=2\text{h}$.

Στο Διάγραμμα 9, όσον αφορά το σκάνδιο, η απόδοση εκχύλισης για χρόνο 1 h είναι 91%, αποτελώντας την υψηλότερη τιμή σε σύγκριση με τις άλλες χρονικές διάρκειες. Παρατηρείται σταδιακή μείωση της απόδοσης εκχύλισης με την αύξηση του χρόνου. Συγκεκριμένα, για χρόνο 2 h η απόδοση εκχύλισης είναι 79%, για 4 h είναι 71%, για 24 h μειώνεται στο 61%, ενώ για 48 h παρατηρείται ελάχιστη μείωση, καθώς η απόδοση εκχύλισης είναι 60.5%.

Όσον αφορά το ύτριο στο διάγραμμα 9 παρατηρείται μείωση της απόδοσης εκχύλισης του μέχρι τις 4 h, ενώ για τις χρονικές διάρκειες 24 h, 48 h παρατηρείται αύξηση. Συγκεκριμένα για χρόνο 1 h, η απόδοση εκχύλισης του υτρίου είναι 74% , στην συνέχεια μειώνεται στο 68% και 65,5 % για 2 h και 4 h αντίστοιχα. Στις 24 h αυξάνεται η απόδοση στο 80%, με την μέγιστη τιμή να εμφανίζεται στις 48 h με απόδοση εκχύλισης υτρίου 95%. Ο σίδηρος και το τιτάνιο παρουσιάζουν ιδιαίτερο χαμηλό βαθμό απόδοσης καθώς δεν ξεπερνά το 2% και το 5% αντίστοιχα.



Διάγραμμα 10. Απόδοση εκχύλισης με την χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) μοριακότητας 0.5 M.

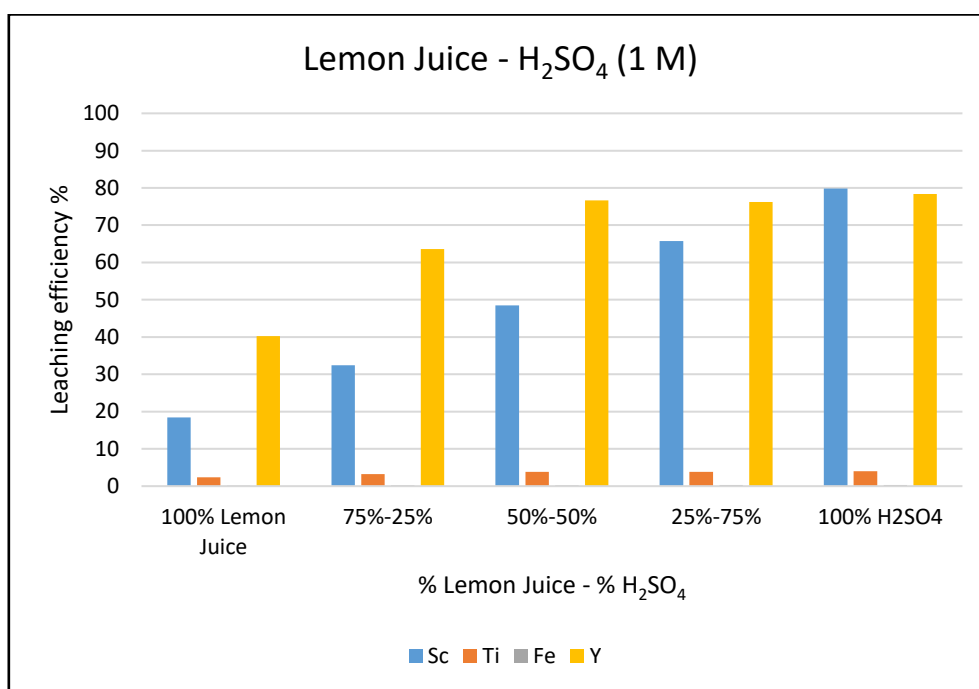
Στο Διάγραμμα 10 διαπιστώνεται ότι για χρόνο 1 h, η απόδοση εκχύλισης του σκανδίου είναι 60.5%, στις 2 h η απόδοση μειώνεται κατά 0.5%. Επίσης με την αύξηση του χρόνου η απόδοση μειώνεται στο 54%, 51%, 47% στις 4 h, 24 h, 48 h αντίστοιχα.

Όσον αφορά το ύτριο, η απόδοση εκχύλισης έχει ανοδική τάση με την αύξηση του χρόνου. Συγκεκριμένα για χρονική διάρκεια 1 h η απόδοση εκχύλισης είναι 60%, στις 2 h αυξάνεται στο 68.5%, ενώ στις 4 h υπάρχει μια αμελητέα μείωση στο 67%. Στην συνέχεια η απόδοση εκχύλισης του υτρίου αυξάνεται σημαντικά σε ποσοστό 97%, σχεδόν πλήρης εκχύλιση. Έπειτα για 48 h η απόδοση μειώνεται αμελητέα στο 96%. Οι αποδόσεις εκχύλισης του τιτανίου και του σιδήρου και οι μεταβολές τους κατά τις παραπάνω χρονικές διάρκειες παρουσιάζουν είναι αμελητέες.

Συνοψίζοντας, για τις δύο συγκεντρώσεις θειικού οξέος (1 M, 0.5 M), η απόδοση εκχύλισης του σκανδίου μειώνεται με την αύξηση του χρόνου, ενώ για το ύτριο, μετά τις 24 h, παρατηρείται αύξηση. Επιπλέον, η απόδοση εκχύλισης του σκανδίου για 1 h και 2 h είναι μεγαλύτερη για συγκέντρωση 1 M. Όσον αφορά το ύτριο, για τα χρονικά διαστήματα 1 h, 2 h και 4h, οι τιμές των αποδόσεων εκχύλισης είναι σχεδόν ίδιες, ενώ στις 24 h και 48 h η απόδοση εκχύλισης του υτρίου είναι ελάχιστα μεγαλύτερη για μοριακή συγκέντρωση 0.5 M. Η μείωση της απόδοσης εκχύλισης, κυρίως του σκανδίου με την αύξηση του χρόνου μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα όπως η έκλυση ανεπιθύμητων ουσιών από το ορυκτό ή διάλυση του διαλυτικού. Αντίθετα, η αύξηση της απόδοσης του υτρίου μετά από συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μπορεί να είναι λόγω της εξάλειψης ουσιών που προσκολλούνται στο ορυκτό.

4.6 Επίδραση θειικού οξέος σε συνδυασμό με χυμό λεμονιού – απόδοση εκχύλισης.

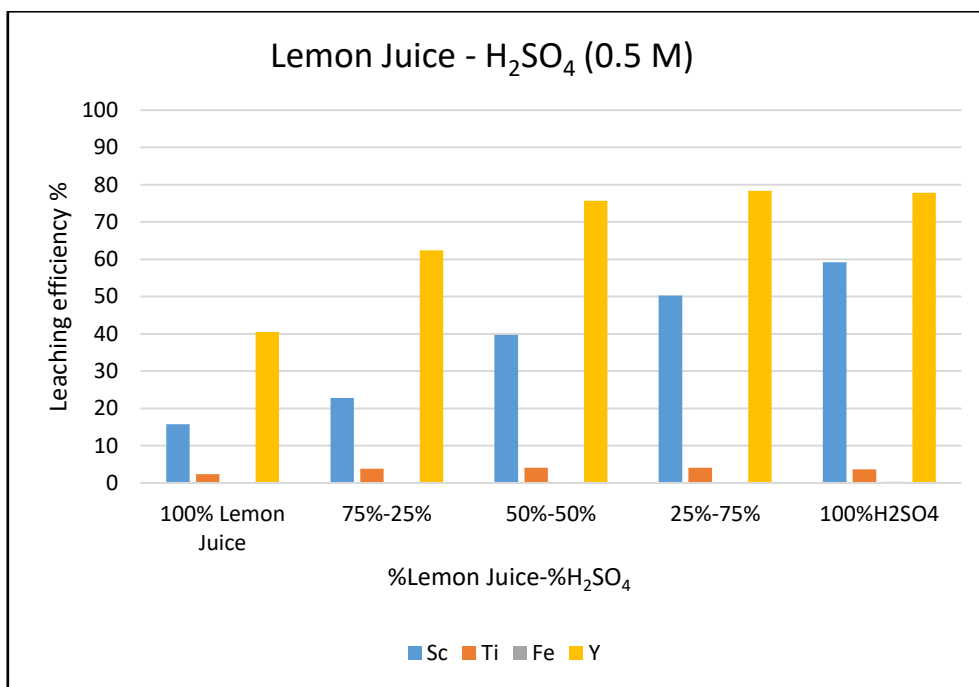
Στα παρακάτω Διαγράμματα 11 και 12, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αναφορικά με την απόδοση εκχύλισης μετάλλων, εφαρμόζοντας διάλυμα θειικού οξέος σε μοριακές συγκεντρώσεις 1 M και 0.5 M, σε συνδυασμό με χυμό από λεμόνι που περιέχει κιτρικό οξύ. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από θερμική επεξεργασία διάρκειας 2 ωρών.



Διάγραμμα 11. Απόδοση εκχύλισης με συνδυασμό θειικού οξέος (H₂SO₄) 1 M με χυμό λεμονιού, t=2h.

Στο Διάγραμμα 11, η απόδοση εκχύλισης τόσο για το σκάνδιο όσο και για το ύτριο παρουσιάζει σταδιακή αύξηση με την προσθήκη θειικού οξέος. Συγκεκριμένα, για 100% υδατικό διάλυμα με χυμό λεμονιού, η απόδοση εκχύλισης για το σκάνδιο είναι 18% και για το ύτριο 40%. Ωστόσο, με την προσθήκη θειικού οξέος, η απόδοση σκανδίου και υτρίου αυξάνεται στο 33% και 63% αντίστοιχα, για υδατικό διάλυμα που περιλαμβάνει 75% χυμό λεμονιού και 25% θειικό οξύ.

Ενώ αυξάνεται η συγκέντρωση του θειικού οξέος στο διάλυμα, αυξάνεται η απόδοση εκχύλισης, με τιμές 49%, 65%, με μέγιστη τιμή απόδοσης εκχύλισης ίση με 80%, για τα υδατικά διαλύματα που περιλαμβάνουν 50%-50%, 25%-75%, και τέλος 100% θειικό οξύ. Η απόδοση εκχύλισης του υτρίου σταθεροποιείται κοντά στο 80% μετά την ανάμιξη 50%-50%.



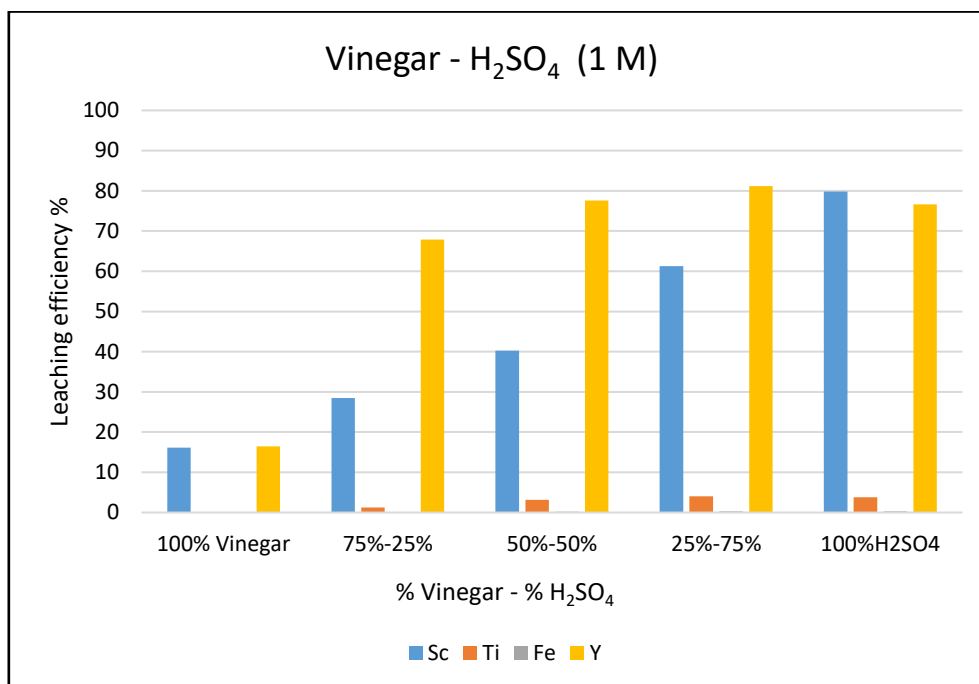
Διάγραμμα 12. Απόδοση εκχύλισης με συνδυασμό θειικού οξέος (H_2SO_4) 0.5 M με χυμό λεμονιού, $t=2\text{h}$.

Στο Διάγραμμα 12 διακρίνεται παρόμοια συμπεριφορά με την προσθήκη 1 M θειικού οξέος. Δηλαδή όσο αυξάνεται το ποσοστό ανάμιξης του H_2SO_4 αυξάνεται η απόδοση εκχύλισης, ωστόσο υπάρχει μια μικρή μείωση του ποσοστού εκχύλισης του σκανδίου σε σχέση με το υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 1 M, ενώ για το ύτριο οι αποδόσεις εκχύλισης είναι σχεδόν ίδιες. Το μέγιστο ποσοστό εκχύλισης υδατικού διαλύματος χυμού λεμονιού – θειικού οξέος είναι για ανάμιξη 25% χυμό λεμονιού και 75% θειικό οξύ, συγκεκριμένα 50% το ποσοστό εκχύλισης του σκανδίου και 78% του υτρίου.

Η προσθήκη θειικού οξέος επηρεάζει την οξύτητα του χυμού λεμονιού, στο οποίο περιέχεται κιτρικό οξύ, ενισχύοντας και την ικανότητά του να διαλύει μεταλλικά στοιχεία, δημιουργώντας ευνοϊκότερες συνθήκες για την απελευθέρωση των ιόντων των μετάλλων της ερυθράς ιλύος, βοηθώντας έτσι στην αύξηση της απόδοσης εκχύλισης.

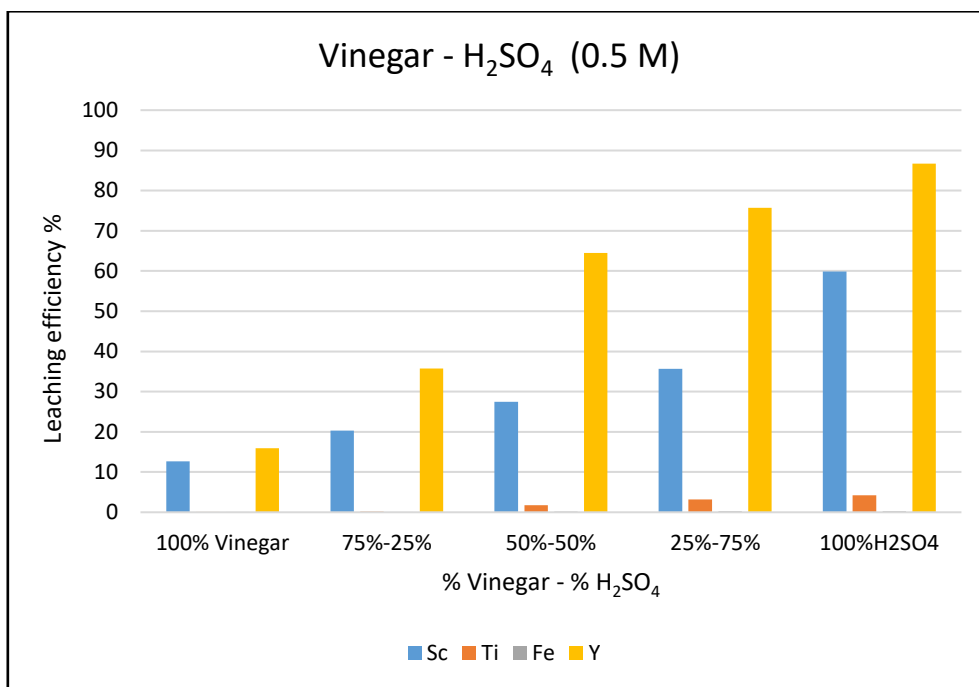
4.7 Επίδραση θειικού οξέος(1 M, 0.5 M) σε συνδυασμό με ξύδι – απόδοση εκχύλισης.

Στα παρακάτω Διαγράμματα 13 και 14 παρουσιάζονται τα ποσοστά εκχύλισης στα υδατικά διαλύματα θειικού οξέος για μοριακές συγκεντρώσεις 1 M και 0.5 M, σε συνδυασμό με ξύδι το οποίο περιέχει οξικό οξύ.



Διάγραμμα 13. Απόδοση εκχύλισης συνδυασμού θειικού οξέος (H₂SO₄ 1 M) με ξύδι, t=2h.

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 13, η απόδοση εκχύλισης τόσο για το σκάνδιο όσο και για το ύτριο, αυξάνεται με την προσθήκη θειικού οξέος. Με την παρουσία μόνο ξυδιού στο υδατικό διάλυμα, ο βαθμός εκχύλισης του σκανδίου είναι στο 12% ενώ για το ύτριο αντίστοιχα είναι 16%. Με ποσοστό ανάμιξης 75% ξύδι – 25% θειικό οξύ το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου αυξάνεται στο 28%, ενώ το ποσοστό του υτρίου αυξάνεται στο 68%. Με την ανάμιξη 50% ξύδι – 50% θειικό οξύ το ποσοστό εκχύλισης είναι 40% και του υτρίου 77%. Για την ανάμιξη 25% ξύδι – 75% θειικό οξύ, το ποσοστό εκχύλισης είναι 62% για το σκάνδιο και 81% για το ύτριο.



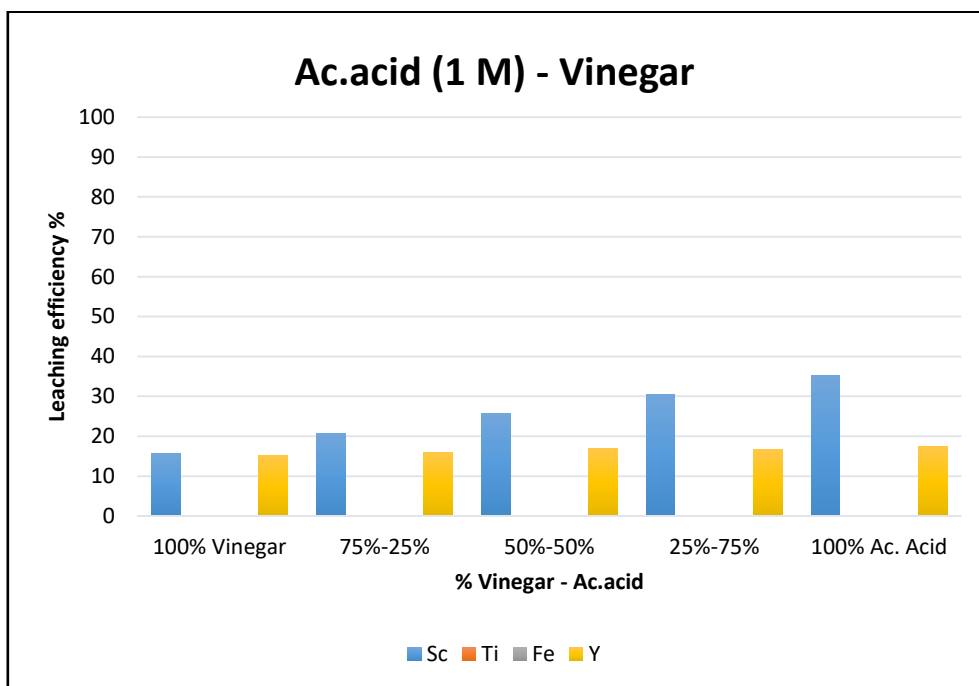
Διάγραμμα 14. Απόδοση εκχύλισης συνδυασμού θειικού οξέος (H₂SO₄ 0.5 M) με ξύδι, t=2h

Όμοια με το Διάγραμμα 13, η απόδοση εκχύλισης για το σκάνδιο και το ύτριο αυξάνεται με την προσθήκη θειικού οξέος 0.5 M στο υδατικό διάλυμα. Σε σύγκριση με την προσθήκη θειικού οξέος 1 M, παρατηρείται μικρότερο ποσοστό εκχύλισης στα υδατικά διαλύματα ανάμιξης ξυδιού - θειικού οξέος 0.5 M. Οι μέγιστες τιμές του ποσοστού εκχύλισης για το σκάνδιο και το ύτριο, αντιστοιχούν στο υδατικό διάλυμα με μίξη 25% ξύδι – 75% θειικό οξύ, πιο συγκεκριμένα το ποσοστό εκχύλισης για το σκάνδιο είναι 36% και για το ύτριο 75%.

Το θειικό οξύ όμοια με τα πειράματα με τον χυμό λεμονιού, αυξάνει την οξύτητα του ξυδιού στο οποίο περιέχεται οξικό οξύ. Με την προσθήκη του θειικού οξέος στο υδατικό διάλυμα επιτυγχάνονται μεγαλύτερες αποδόσεις εκχύλισης σκανδίου και υτρίου.

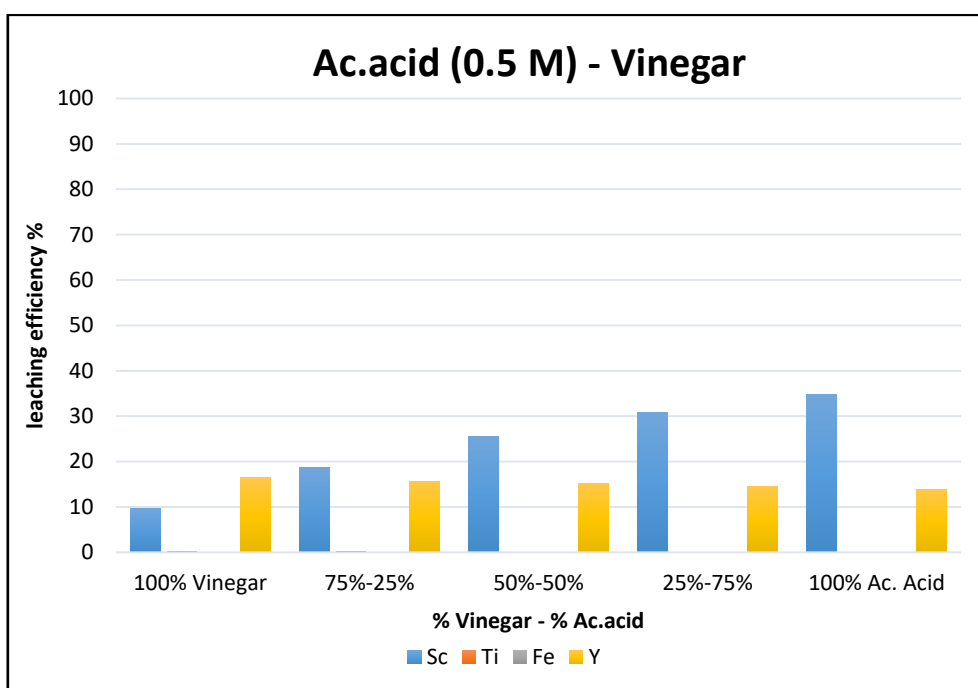
4.8 Επίδραση εργαστηριακού οξικού οξέος(1 M, 0.5 M) με ξύδι – απόδοση εκχύλισης.

Στο Διάγραμμα 15 είναι διακριτό πως δεν εμφανίζονται ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά απόδοσης εκχύλισης καθώς το μέγιστο ποσοστό απόδοσης πραγματοποιείται με την προσθήκη 100% οξικού οξέος το οποίο η απόδοση είναι 35% για το σκάνδιο και 17.4% για το ύτριο. Για ανάμιξη 25% ξύδι – 75% οξικό οξύ, η απόδοση είναι 30% και για το ύτριο 17%. Το οξικό οξύ που περιέχεται στο ξύδι αντιδρά με το οξικό οξύ εργαστηρίου 1 M καθώς προστίθεται στο υδατικό διάλυμα αυξάνοντας σταδιακά αλλά όχι σε πολύ μεγάλο βαθμό την απόδοση κυρίως του σκανδίου. Το ύτριο δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες μεταβολές στην απόδοση εκχύλισης.



Διάγραμμα 15. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος εργαστηριακού οξικού οξέος (1 M) με ξύδι, t=2h.

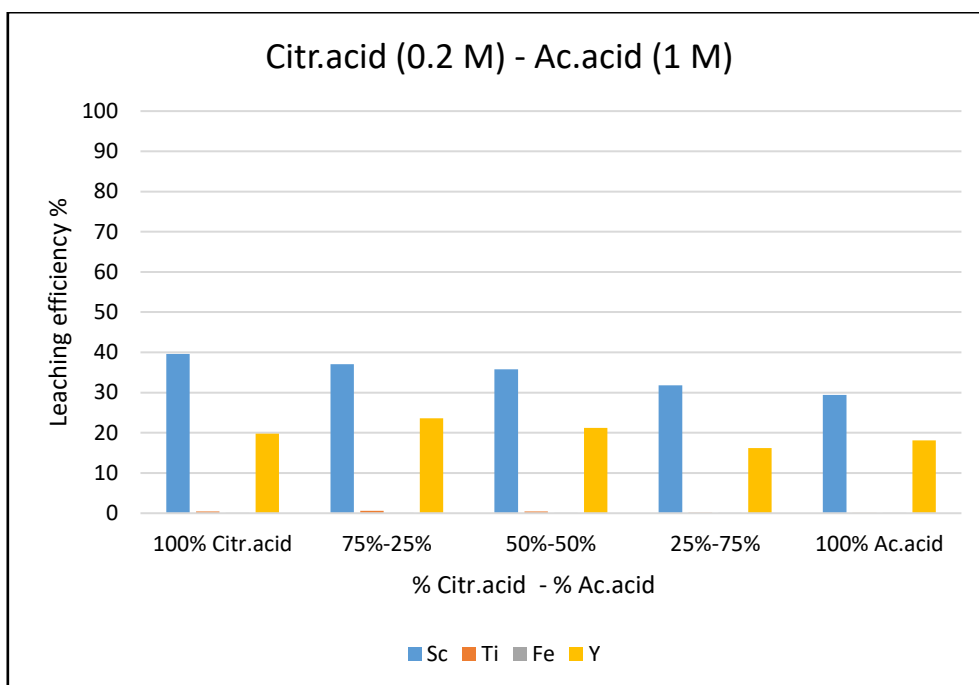
Οι αποδόσεις εκχύλισης που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 16 έχουν την ίδια συμπεριφορά με το Διάγραμμα 15 και τα ποσοστά εκχύλισης είναι παρόμοια. Στο υδατικό διάλυμα 100% οξικού οξέος, το ποσοστό εκχύλισης του σκανδίου είναι 34% και του υτρίου 13%, παρουσιάζοντας ελάχιστη διαφορά με το υδατικό διάλυμα ανάμιξης 25% ξυδιού – 75% οξικού οξέος, όπου το ποσοστό εκχύλισης είναι 31% για το σκάνδιο και 13% για το ύτριο. Διαπιστώνεται ότι το οξικό οξύ έχει καλύτερη επίδραση στην απόδοση εκχύλισης του σκανδίου σε σύγκριση με το ύτριο. Τόσο στο ξύδι όσο και στο οξικό οξύ παρατηρούνται χαμηλά ποσοστά εκχύλισης σκανδίου και υτρίου.



Διάγραμμα 16. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος εργαστηριακού οξικού οξέος (0.5 M) με ξύδι, t=2h.

4.9 Επίδραση κιτρικού οξέος (0.2 M) με οξικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης.

Από το Διάγραμμα 17 προκύπτει ότι η απόδοση εκχύλισης σκανδίου και υτρίου, παρουσία κιτρικού οξέος στο διάλυμα είναι ελαφρώς μεγαλύτερη εν συγκρίσει του οξικού οξέος. Συγκεκριμένα η απόδοση εκχύλισης, ανέρχεται σε 40% για το σκάνδιο και 20% για το ύτριο με τη χρήση 100% κιτρικού οξέος στο υδατικό διάλυμα, ενώ είναι 30% και 18% αντίστοιχα με τη χρήση 100% οξικού οξέος. Η ανάμειξη κιτρικού και οξικού οξέος δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στα ποσοστά εκχύλισης του σκανδίου και του υτρίου.

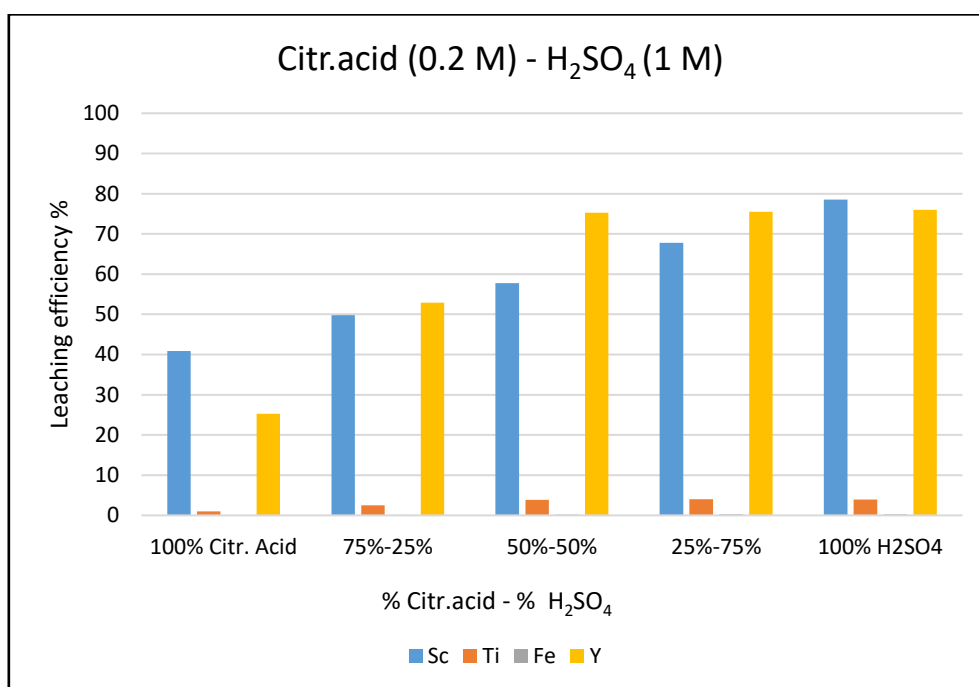


Διάγραμμα 17. Απόδοση εκχύλισης διαλύματος οξικού οξέος (1 M) με κιτρικό οξύ (0.2 M).

4.10 Επίδραση κιτρικού οξέος (0.2 M) με θειικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης

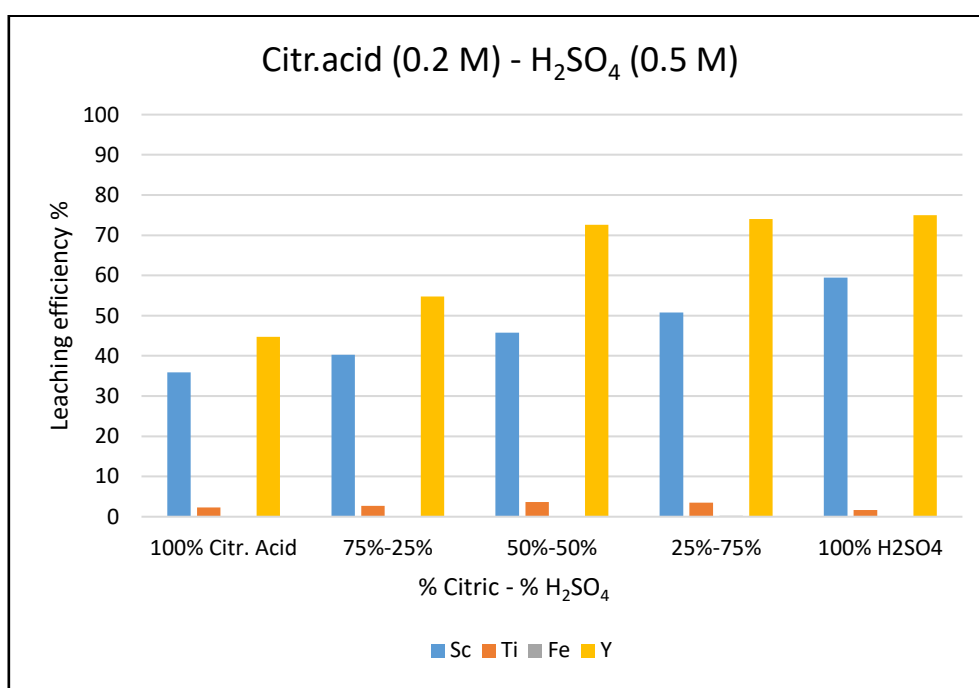
Στο Διάγραμμα 18 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται και η προσθήκη θειικού οξέος στο υδατικό διάλυμα τόσο αυξάνεται και το ποσοστό εκχύλισης σκανδίου και υτρίου. Για ανάμιξη 75% κιτρικού οξέος – 25% θειικού οξέος, το ποσοστό εκχύλισης του σκανδίου είναι 50% και 52% του υτρίου. Για ανάμειξη 50% κιτρικού οξέος και 50% θειικού οξέος το ποσοστό εκχύλισης για το σκάνδιο είναι 58% και για το ύτριο 74%.

Τέλος, για ποσοστό ανάμιξης 25% κιτρικό οξύ – 75% θειικό οξύ, η απόδοση εκχύλισης για το σκάνδιο είναι 68% και για το ύτριο 75%, το οποίο και το μέγιστο ποσοστό εκχύλισης μεταξύ της ανάμιξης κιτρικού και θειικού οξέος.



Διάγραμμα 18. Απόδοση εκχύλισης κιτρικού οξέος 0.2 M με θειικό οξύ (H_2SO_4) 1 M, $t=2h$.

Στο Διάγραμμα 19 τα αποτελέσματα έχουν την ίδια συμπεριφορά με το διάγραμμα 18. Λόγω της μείωσης της μοριακής συγκέντρωσης του διαλύματος θειικού οξέος η οποία είναι 0.5 M, μειώνεται η απόδοση εκχύλισης για το σκάνδιο. Ομοίως, η απόδοση εκχύλισης υτρίου έχει παρόμοια αποτελέσματα.

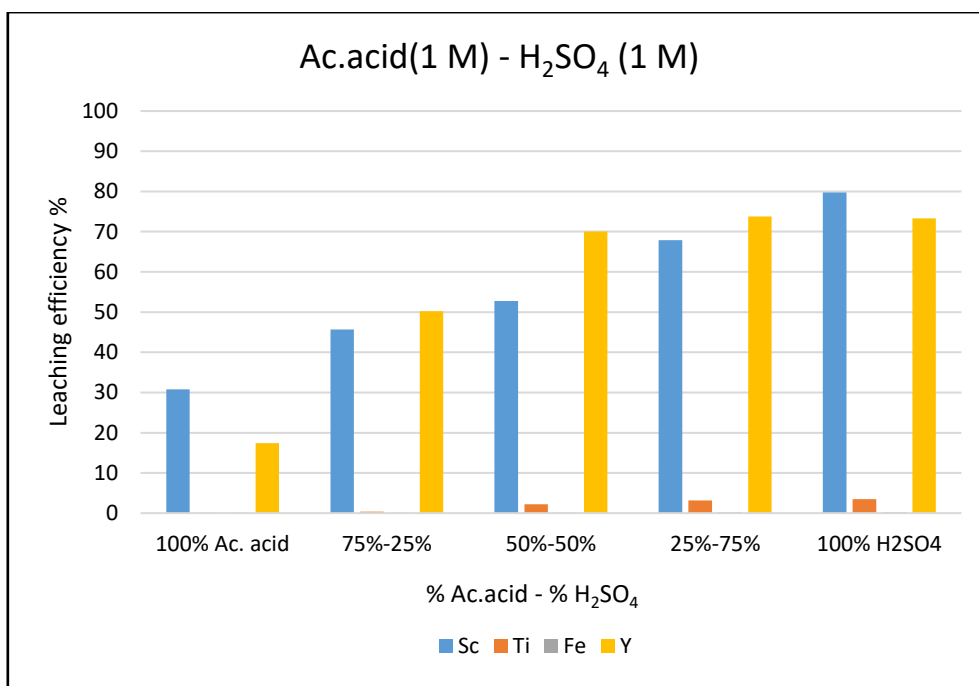


Διάγραμμα 19. Απόδοση εκχύλισης κιτρικού οξέος 0.2 M με θειικό οξύ (H₂SO₄) 0.5 M, t=2h.

Ενισχύοντας την οξύτητα του κιτρικού οξέος με την προσθήκη θειικού οξέος, αυξάνεται η απόδοση εκχύλισης του σκανδίου και του υτρίου, σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα που περιέχουν χυμό λεμονιού και θειικό οξύ. Αυτό οφείλεται στην χαμηλότερη περιεκτικότητα κιτρικού οξέος που περιέχεται στον χυμό λεμονιού.

4.11 Επίδραση οξικού οξέος (1 M) με θειικό οξύ (1 M) – απόδοση εκχύλισης.

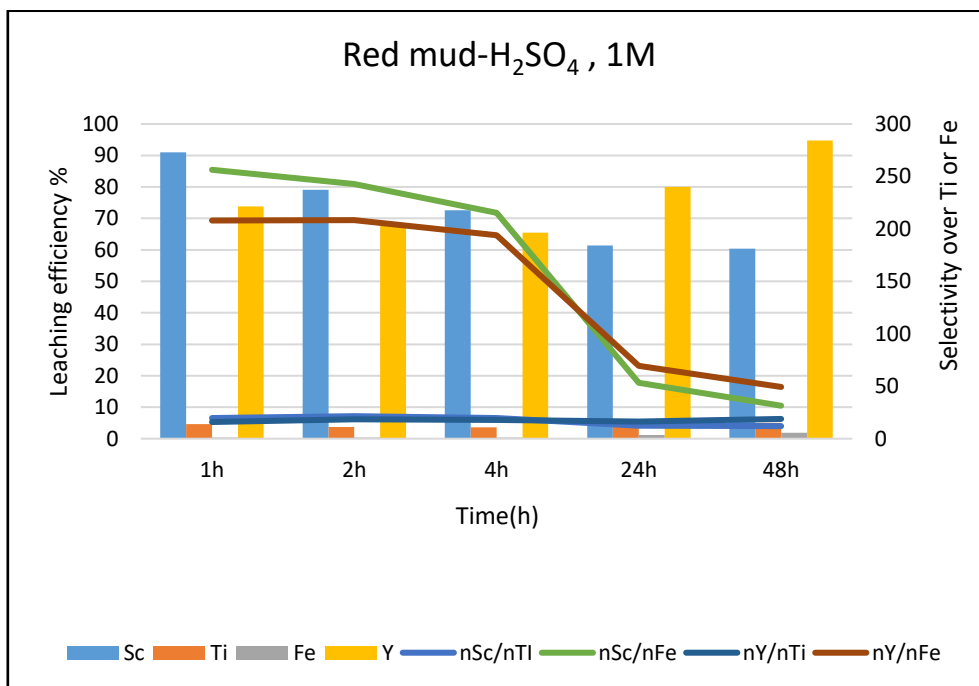
Στο Διάγραμμα 20 αυξάνεται η απόδοση εκχύλισης σκανδίου και υτρίου όσο αυξάνεται η παρουσία θειικού οξέος στο διάλυμα. Επίσης με την προσθήκη 25%, 50% και 75% θειικού οξέος στο οξικό οξύ παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό εκχύλισης του υτρίου σε σύγκριση με το σκάνδιο. Το θειικό οξύ ενισχύει την απόδοση εκχύλισης σκανδίου και υτρίου, που συνεπάγεται από την αύξηση της οξύτητας του υδατικού διαλύματος που περιέχει οξικό οξύ.



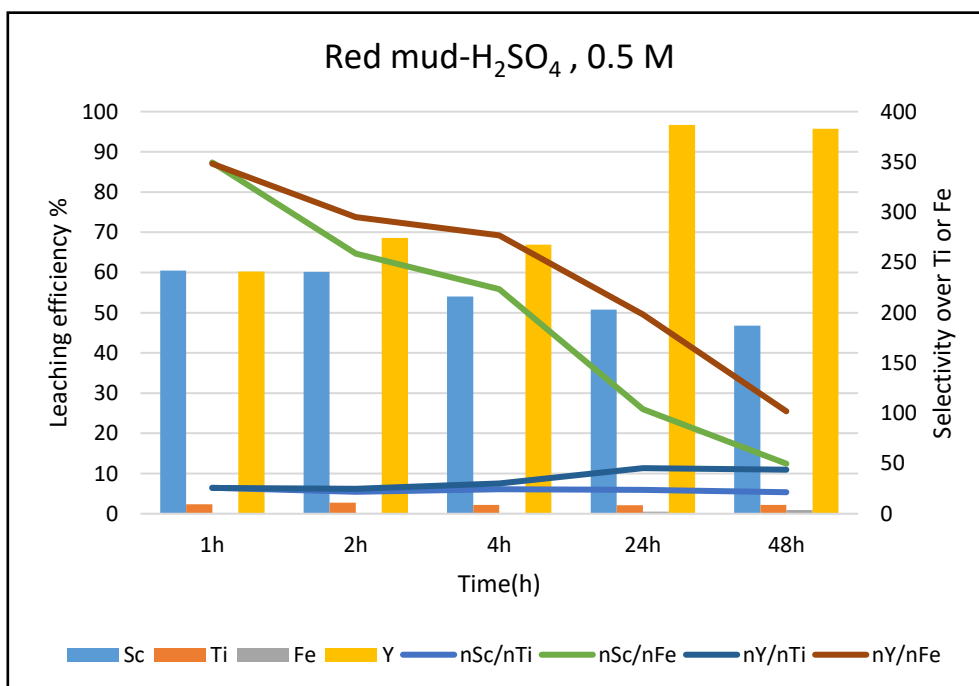
Διάγραμμα 20. Απόδοση εκχύλισης οξικού οξέος 1 M με θειικό οξύ (H₂SO₄) 1 M, t=2h.

4.12 Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (1 M και 0.5 M) πειραμάτων κινητικής

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι βαθμοί επιλεκτικότητας για τα πειράματα κινητικής θειικού οξέος 1 M και 0.5 M.



Διάγραμμα 21. Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (H₂SO₄) 1 M συναρτήσει με τον χρόνο επεξεργασίας.

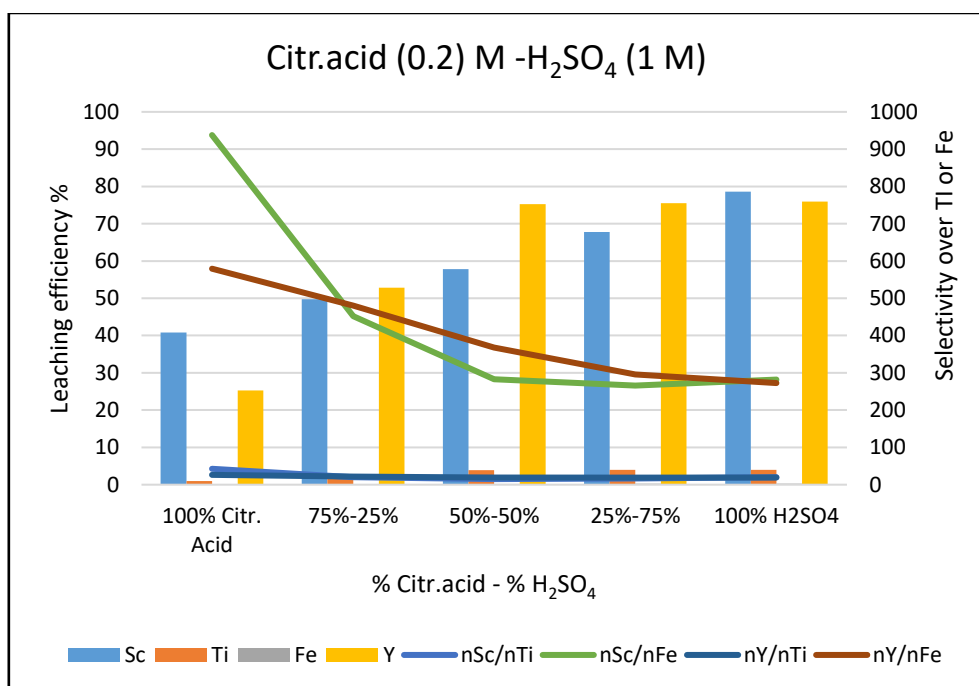


Διάγραμμα 22. Βαθμός επιλεκτικότητας θειικού οξέος (H₂SO₄) 0.5 M συναρτήσει με τον χρόνο επεξεργασίας.

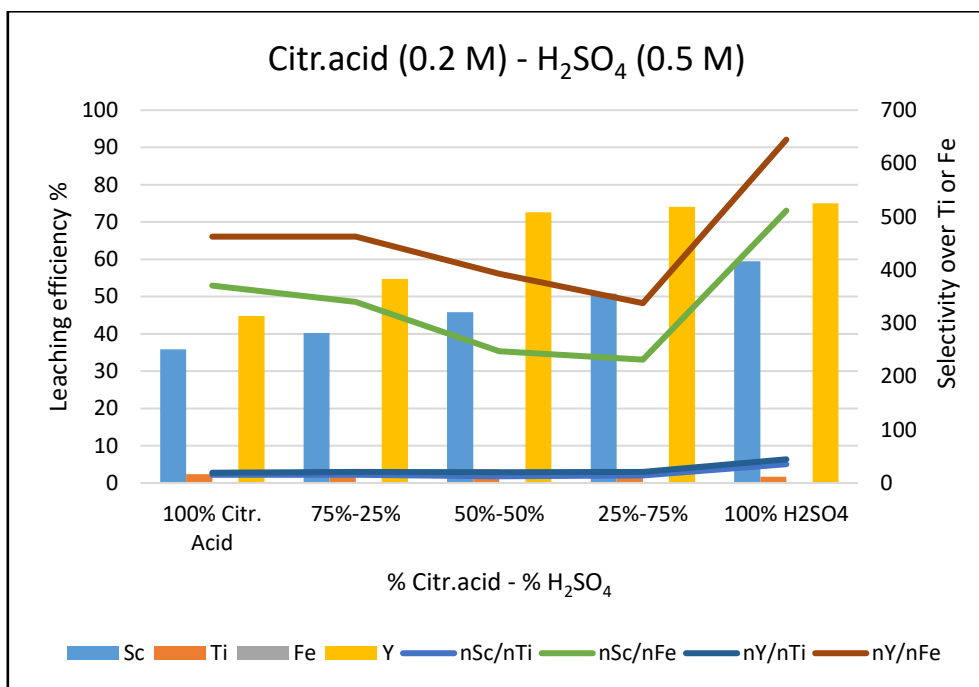
Στα Διαγράμματα 21 και 22 είναι διακριτό ότι ο βαθμός επιλεκτικότητας του σκανδίου και υτρίου είναι ιδιαίτερα χαμηλός και για τις δύο συγκεντρώσεις σε σύγκριση με τον σίδηρο και το τιτάνιο. Όσο μεγαλύτερο είναι το χρονικό διάστημα παραμονής των αντιδραστηρίων στο υδατόλουτρο, τόσο μειώνεται ο βαθμός επιλεκτικότητας και ευνοείται η εκχύλιση σιδήρου και τιτανίου, ιδιαίτερα μετά τις 4 ώρες. Με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο υδατόλουτρο, μπορεί να αυξηθεί η απορρόφηση ιόντων στην δομή του υλικού, επίσης η επιφάνεια του υλικού μπορεί να υποστεί αλλαγές όπως διάλυση ή αλλαγές στην επίστρωση των πόρων.

4.13 Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος 0.2 M – θειικό οξύ (1 M, 0.5 M), λεμόνι - θειικό οξύ (1 M, 0.5 M)

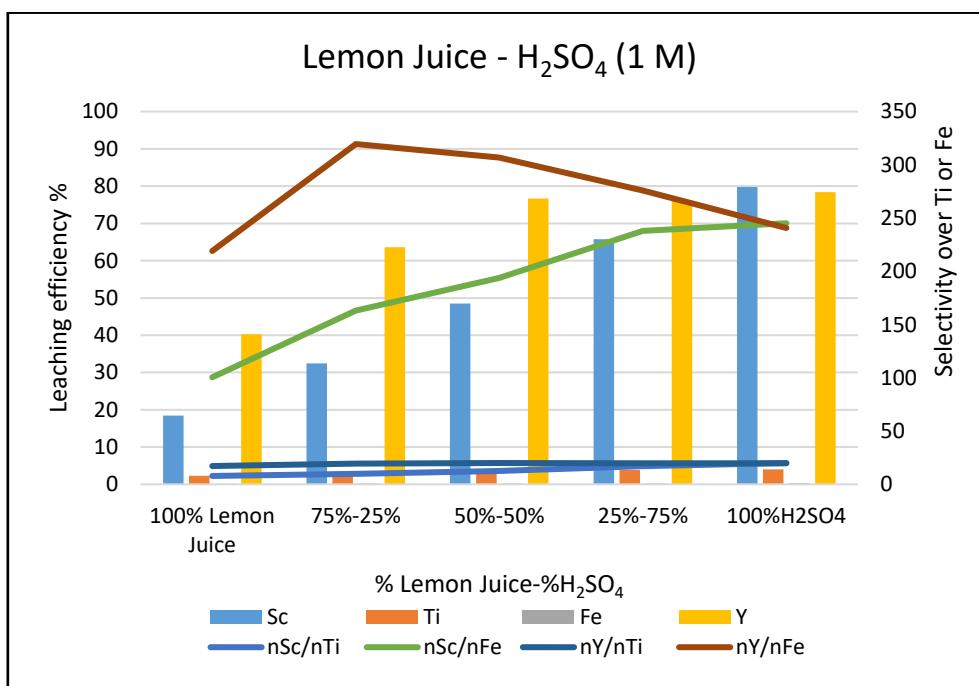
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται ο βαθμός επιλεκτικότητας για τα υδατικά διαλύματα ανάμιξης κιτρικού οξέος με θειικό οξύ και λεμονιού με θειικό οξύ.



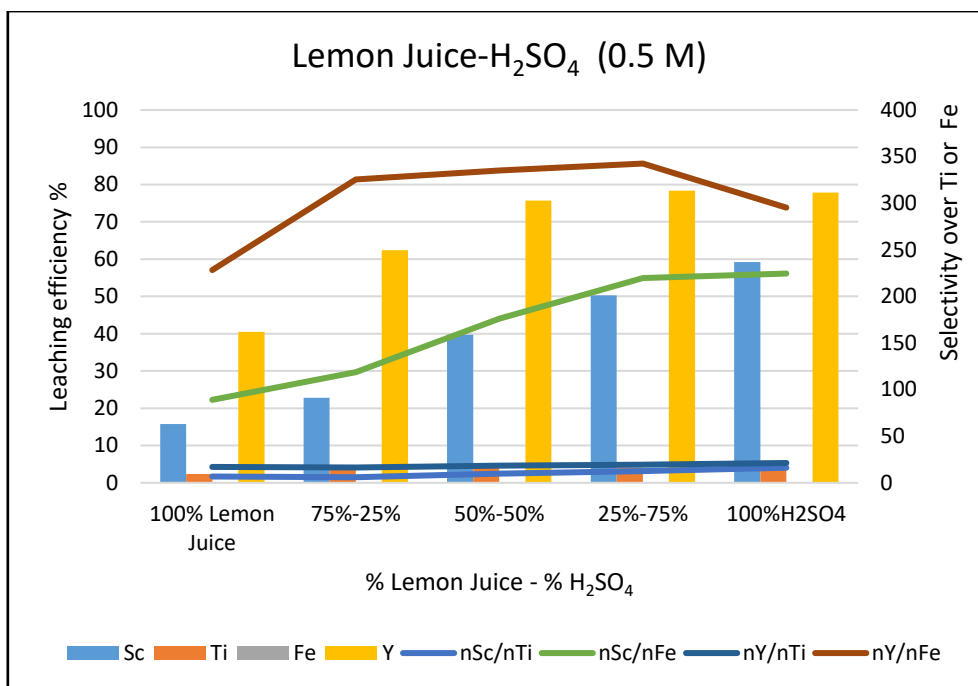
Διάγραμμα 23. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) – θειικού οξέος (H₂SO₄) (1 M), t=2h.



Διάγραμμα 24. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) – θειικού οξέος (H₂SO₄) (0.5 M), t=2h.



Διάγραμμα 25. Βαθμός επιλεκτικότητας λεμονιού – θειικού οξέος (1 M), t=2h.



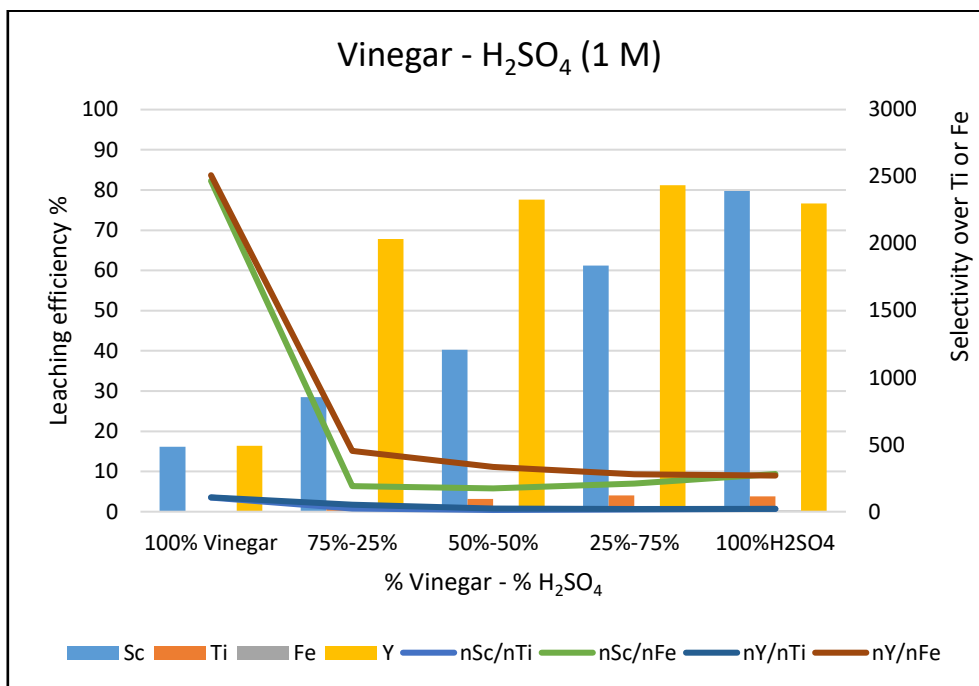
Διάγραμμα 26. Βαθμός επιλεκτικότητας λεμονιού – θειικού οξέος (H₂SO₄) (0.5 M), t=2h.

Από τα Διαγράμματα 23, 24, 25 και 26 προκύπτει ότι ο βαθμός επιλεκτικότητας σκανδίου και υτρίου είναι ιδιαίτερα χαμηλός τόσο για το κιτρικό οξύ όσο και για το λεμόνι και για τις δύο συγκεντρώσεις θειικού οξέος. Στο Διάγραμμα 21 διαπιστώνεται ότι με την προσθήκη θειικού οξέος ευνοείται και η εκχύλιση σιδήρου και τιτανίου.

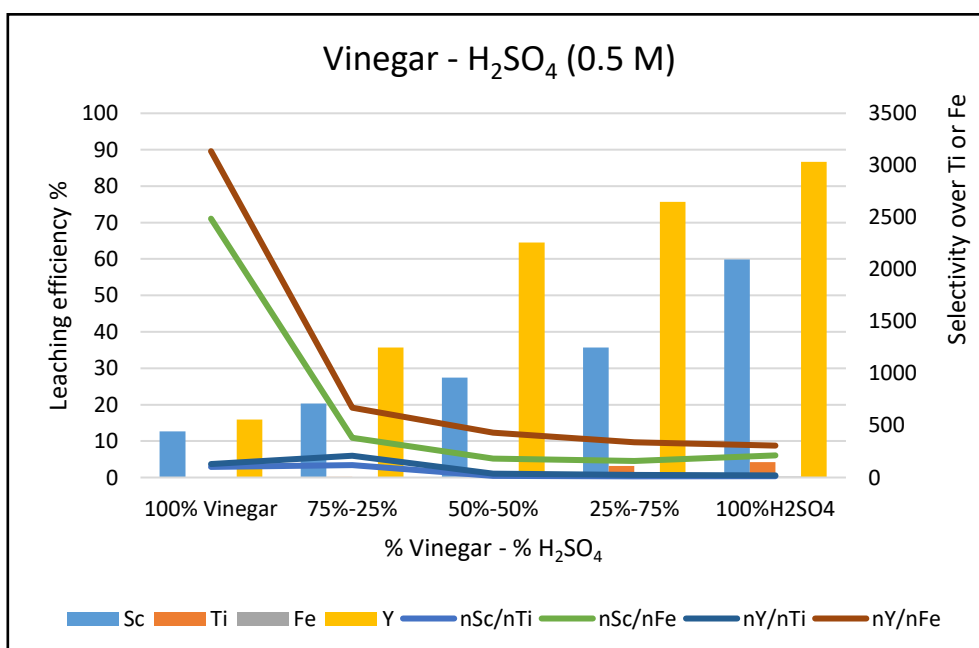
Στα υπόλοιπα πειράματα που περιγράφονται από τα διαγράμματα 24, 25, 26 παρατηρείται με μικρή διαφορά μεγαλύτερος βαθμός επιλεκτικότητας σκανδίου και υτρίου ως προς τον σίδηρο, στο υδατικό διάλυμα που περιέχει 100% θειικό οξύ. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε διαφοροποίηση του υλικού ή πειραματικό σφάλμα.

4.14 Βαθμός επιλεκτικότητας οξικού οξέος (1 M, 0.5 M) και ξυδιού σε συνδυασμό με θειικό οξύ (1 M, 0.5 M) και κιτρικό οξύ (0.2 M)

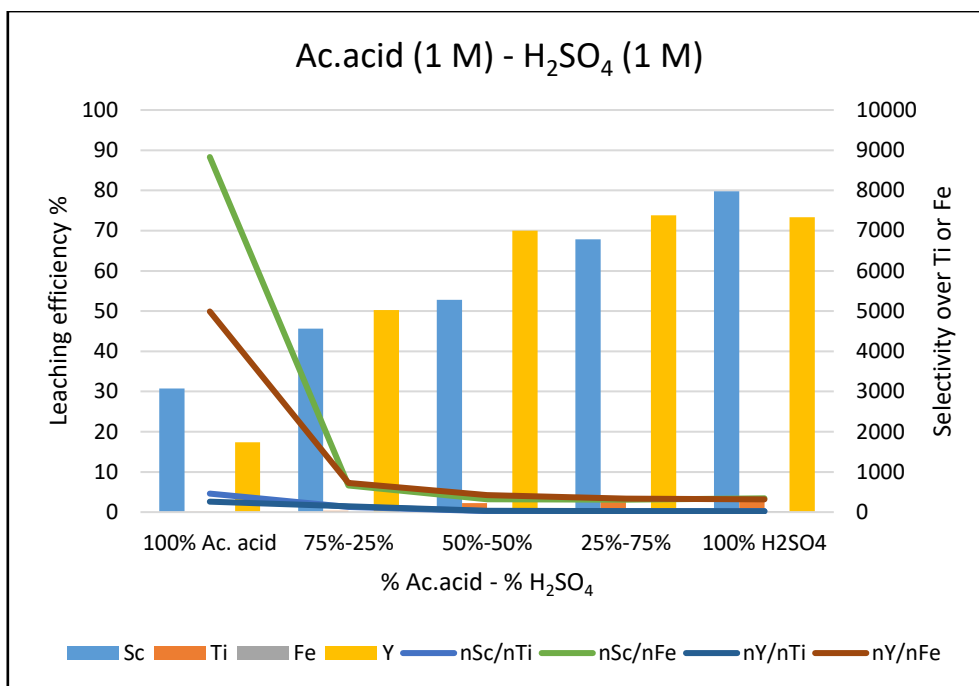
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται ο βαθμός επιλεκτικότητας των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν οξικό οξύ και ξύδι σε συνδυασμό με θειικό οξύ και κιτρικό οξύ.



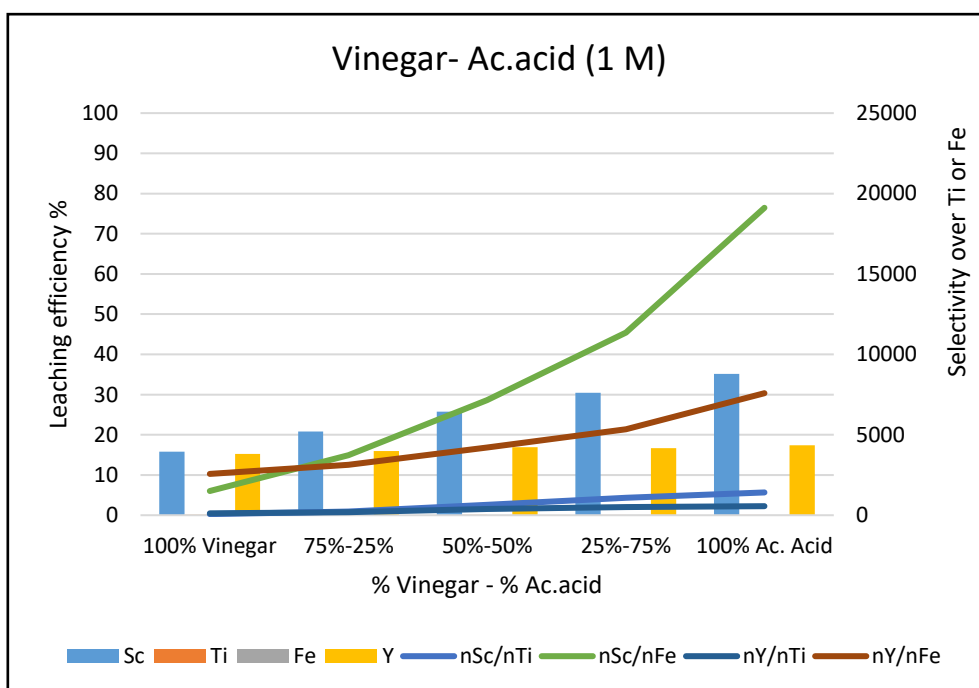
Διάγραμμα 27. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – θειικού οξέος (H₂SO₄) (1 M), t=2h.



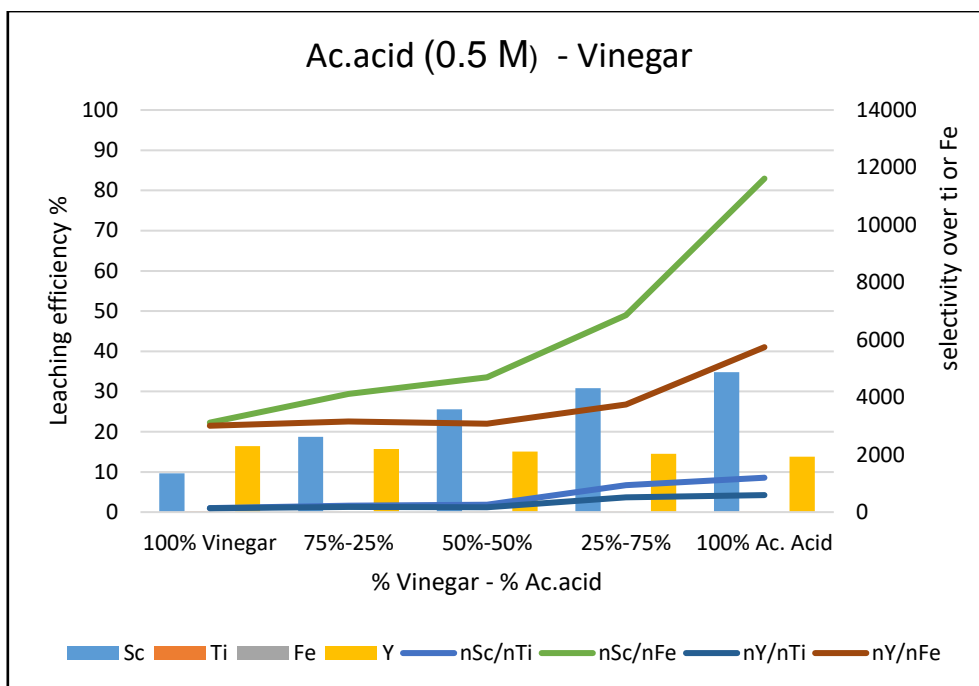
Διάγραμμα 28. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – θειικού οξέος (0.5 M), t=2h.



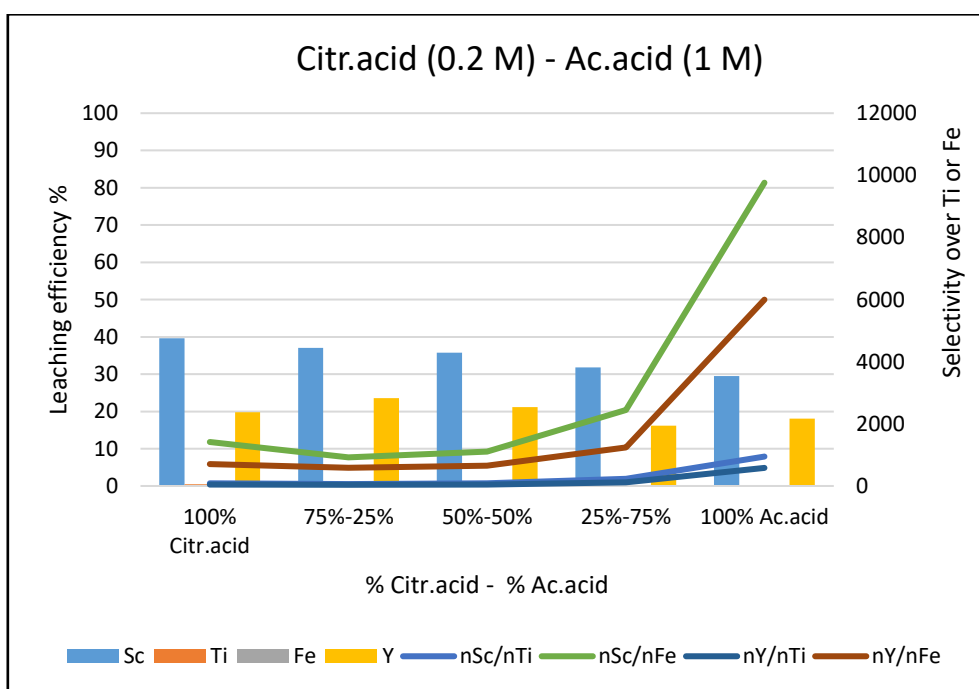
Διάγραμμα 29. Βαθμός επιλεκτικότητας οξικού οξέος (1 M) – θειικού οξέος (1 M), t=2h.



Διάγραμμα 30. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – οξικού οξέος (1 M), t=2h.



Διάγραμμα 31. Βαθμός επιλεκτικότητας ξυδιού – οξικού οξέος (0.5 M), t=2h.



Διάγραμμα 32. Βαθμός επιλεκτικότητας κιτρικού οξέος (0.2 M) - οξικού οξέος (1 M), t=2h.

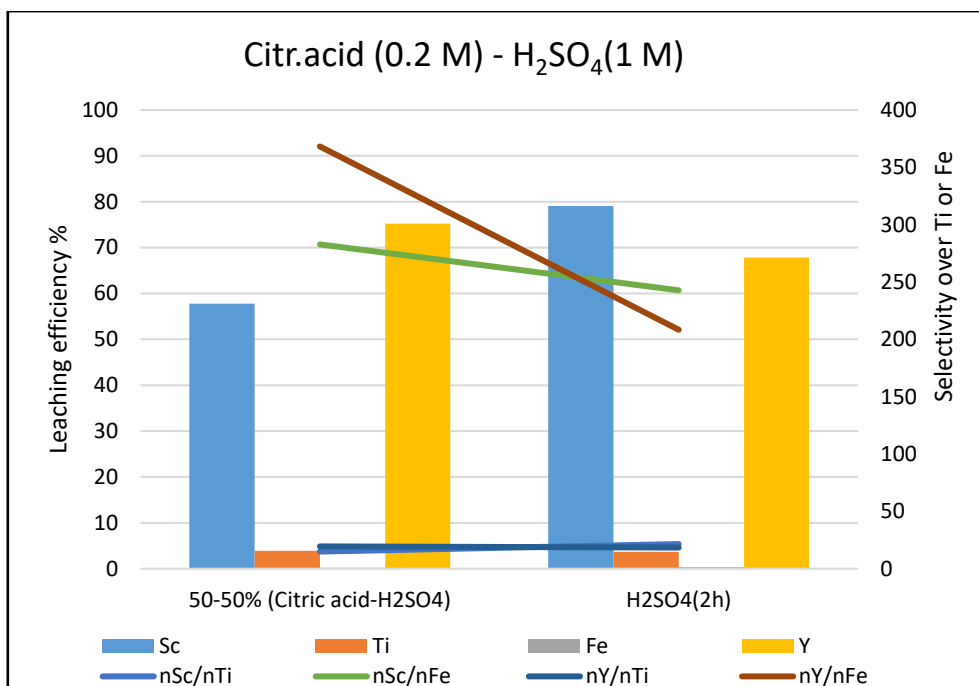
Από τα Διαγράμματα 27, 28, 29, 30, 31, 32 συμπεραίνεται πως το ξύδι και το οξικό οξύ, έχει αρκετά μεγαλύτερο βαθμό επιλεκτικότητας σκανδίου και υτρίου ως προς τον σίδηρο, σε σχέση με το κιτρικό και τοθειικό οξύ. Το οξικό οξύ με διαφορά εμφανίζει τον μέγιστο βαθμό επιλεκτικότητας σε σχέση με το σίδηρο και το τιτάνιο, αλλά με πολύ χαμηλά ποσοστά ανάκτησης σκανδίου και υτρίου.

Η συμπεριφορά αυτή του οξικού οξέος μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες που εμφανίζονται στην χημική του δομή, την οξύτητα καθώς και σε συγκεκριμένη διακριτικότητα του οξικού οξέος έναντι μετάλλων όπως ο σίδηρος και το τιτάνιο, επιτρέποντας τον υψηλό βαθμό επιλεκτικότητας σκανδίου και υτρίου.

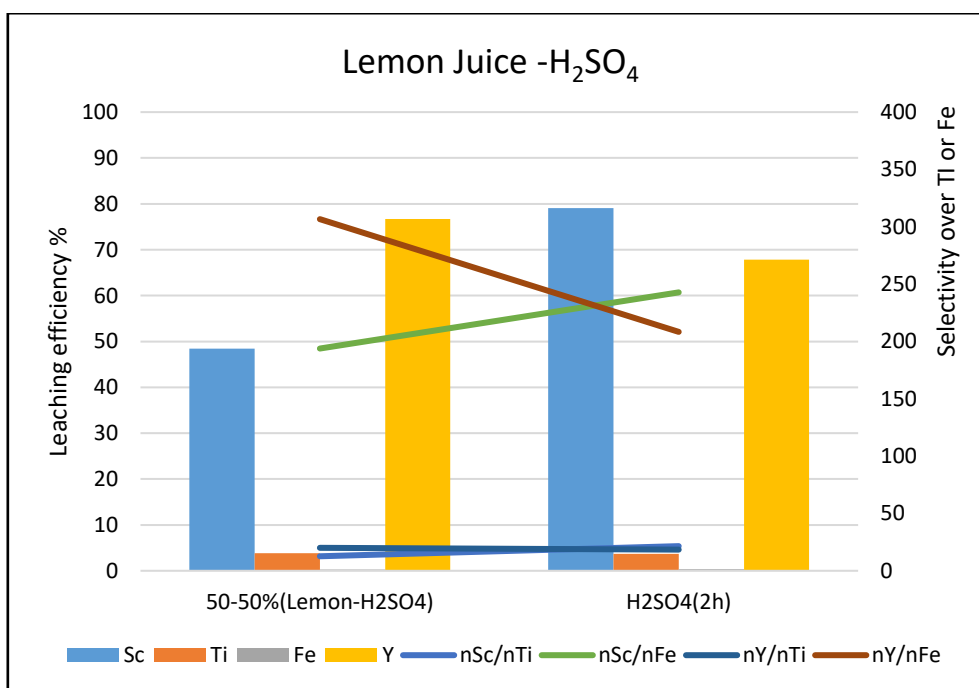
4.15 Συζήτηση και σύγκριση αποτελεσμάτων

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση της βέλτιστης μεθόδου εξαγωγής σκανδίου και υτρίου με την μέγιστη δυνατή επιλεκτικότητα έναντι του σιδήρου και του τιτανίου, χρησιμοποιώντας φυσικά οργανικά οξέα, όπως το λεμόνι και το ξύδι, με στόχο τη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Παράμετροι όπως ο χρόνος επεξεργασίας και διάφορες αναμίξεις οξέων εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ο χρόνος επεξεργασίας ως μεταβλητή, μελετήθηκε σε πειράματα χρησιμοποιώνταςθειικό οξύ σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις 1 M και 0.5 M. Οι χρονικές διάρκειες που εξετάστηκαν είναι 1, 2, 4, 24, 48 h.

Σε περίοδο 1 ώρας, το σκάνδιο παρουσίασε τη μέγιστη απόδοση εκχύλισης και στις δύο συγκεντρώσεις, ενώ το ύτριο έφθασε στο μέγιστο αποτέλεσμα σε 48 ώρες. Η μέγιστη απόδοση εκχύλισης για το σκάνδιο είναι 91% και 95% για το ύτριο. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την μελέτη της Wang, η οποία κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τοθειικό οξύ αποτελεί το καταλληλότερο μέσο εκχύλισης για τις σπάνιες γαίες, ιδίως του σκανδίου ξεπερνώντας κατά πολύ το 47%. Αξιοσημείωτο είναι ότι, για τα πειράματα με την παρουσία οξικού οξέος ή ξυδιού στο υδατικό διάλυμα, οι αποδόσεις εκχύλισης σκανδίου και υτρίου είναι σχετικά χαμηλές (Borra, et al., 2016), αλλά η επιλεκτικότητα σε σχέση με το σίδηρο και το τιτάνιο είναι αρκετά υψηλή, επομένως είναι μειωμένη η ανεπιθύμητη εκχύλιση του σιδήρου και του τιτανίου. Τα πειράματα με μίξη κιτρικού οξέος, οξικού οξέος, λεμόνι και ξύδι, σε ποσοστό ανάμιξης 50%-50% καθώς και 25%-75% μεθειικό οξύ παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς έδειξαν αξιόλογα ποσοστά εκχύλισης σκανδίου και υτρίου. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται γραφικά οι αποδόσεις εκχύλισης για διαλύματα ανάμιξης 50% (κιτρικού, οξικού οξέος, ξύδι, λεμόνι) - 50%(θειικό οξύ).



Διάγραμμα 33. Σύγκριση αποτελεσμάτων Κιτρικού οξέος – H₂SO₄ (1 M), t=2h

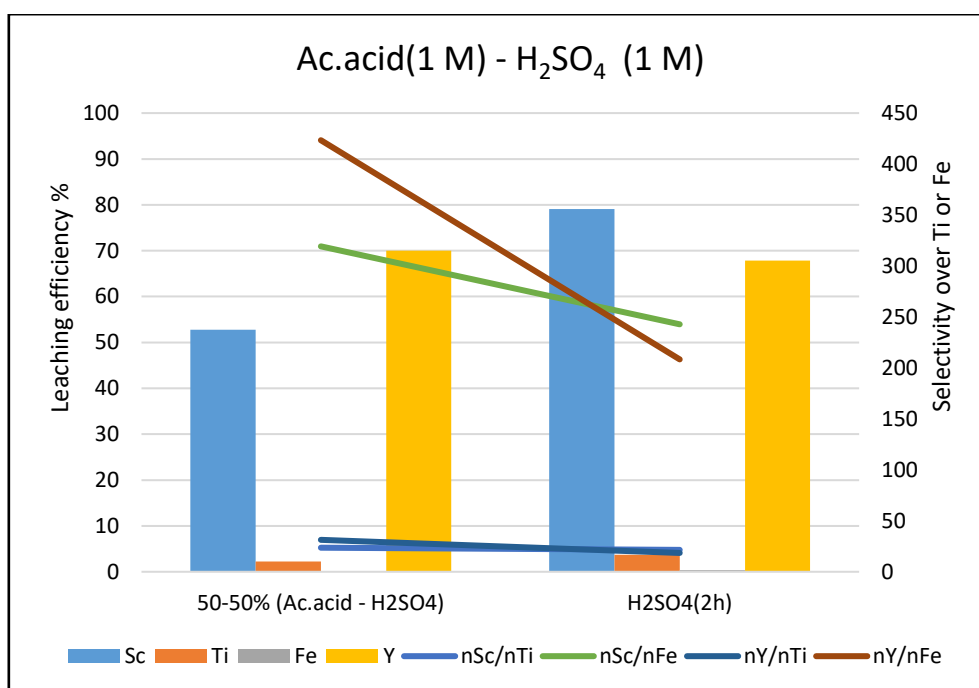


Διάγραμμα 34. Σύγκριση αποτελεσμάτων λεμόνι - H₂SO₄ (1 M), t=2h.

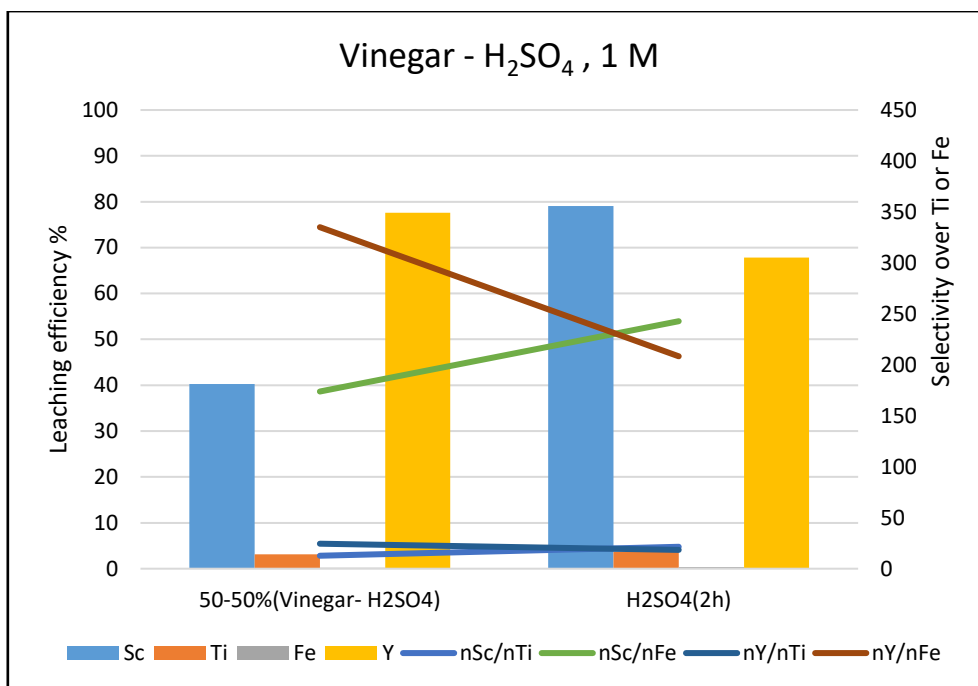
Από τα Διαγράμματα 33, 34 διαπιστώνεται πως η εκχύλιση σκανδίου και ιδίως του υτρίου πραγματοποιείται σε αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό τόσο με την χρήση κιτρικού οξέος, όσο και με χρήση λεμονιού. Το κιτρικό οξύ παρουσιάζει ελάχιστα καλύτερο ποσοστό εκχύλισης σκανδίου σε σχέση με το λεμόνι κοντά στο 60%, ενώ το λεμόνι 50%, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην μικρότερη περιεκτικότητα κιτρικού οξέος στο χυμό λεμονιού.

Το ποσοστό εκχύλισης υτρίου είναι κοντά στο 80% για το λεμόνι και το κιτρικό οξύ. Η απόδοση εκχύλισης του υτρίου με την παρουσία μόνο θειικού οξέος στο υδατικό διάλυμα είναι ελάχιστα μικρότερη, το οποίο μπορεί να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα, στην διαφοροποίηση του υλικού και σε χημικές ιδιότητες μεταξύ των δύο οξέων.

Αναφορικά με την επιλεκτικότητα του σκανδίου και του υτρίου, το υδατικό διάλυμα με 50% κιτρικό οξύ εμφανίζει σε μικρό βαθμό καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το λεμόνι. Επίσης το ύτριο εμφανίζει ελάχιστα καλύτερο βαθμό επιλεκτικότητας ως προς τον σίδηρο για τα υδατικά διαλύματα με 50% χυμό λεμονιού και 50% κιτρικό οξύ.



Διάγραμμα 35. Σύγκριση αποτελεσμάτων Acetic acid (1M) - H₂SO₄ (1M)



Διάγραμμα 36. Σύγκριση αποτελεσμάτων ξύδι - H₂SO₄ (1 M), t=2h.

Από τα Διαγράμματα 35, 36 προκύπτει ότι το οξικό οξύ και το ξύδι παρουσιάζουν επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα στις αποδόσεις εκχύλισης σκανδίου και υτρίου. Οι αποδόσεις εκχύλισης του σκανδίου είναι 53% και 40% για το οξικό οξύ και το ξύδι αντίστοιχα. Το ποσοστό εκχύλισης για το ύτριο είναι ομοίως με το κιτρικό οξύ και το λεμόνι αρκετά υψηλά, συγκεκριμένα 70% για το διάλυμα με οξικό οξύ και 80% με το ξύδι, ποσοστά ελάχιστα μεγαλύτερα από το ποσοστό εκχύλισης με διάλυμα 100% θειικού οξέος. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε μικρό πιθανό ποσοστό σφάλματος, σε μικρή διαφοροποίηση του υλικού καθώς και στις χημικές ιδιότητες και αντιδράσεις μεταξύ του οξικού οξέος και του θειικού οξέος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

5.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική παρατίθενται παρακάτω :

- Η ανάκτηση σκανδίου και υτρίου είναι εφικτή με την χρήση οργανικών οξέων και συγκεκριμένα το κιτρικό και το οξικό οξύ.
- Είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν το λεμόνι και το ξύδι για την ανάκτηση σκανδίου και υτρίου, χωρίς πολύ υψηλές αποδόσεις εκχύλισης.
- Ανάμιξη οργανικών οξέων και ανόργανου θειικού οξέος (H_2SO_4) μπορούν να επιφέρουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα στην ανάκτηση σπάνιων γαιών.
- Μεμονωμένη χρήση οργανικών οξέων οδήγησε σε αξιοσημείωτη μείωση της ανεπιθύμητης εκχύλισης σιδήρου και τιτανίου, με μειωμένο ποσοστό όμως ανάκτησης του σκανδίου και του υτρίου.
- Ο χρόνος επεξεργασίας επηρεάζει το ποσοστό ανάκτησης του σκανδίου, το οποίο σε διάστημα 1 ώρας έχει μετατραπεί σε μορφή οξειδίου και έχει κατακρημνιστεί, ενώ το ύτριο δεν επηρεάζεται σε τόσο μεγάλο ποσοστό από την μεταβολή του χρόνου επεξεργασίας.
- Είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν οργανικά οξέα σε συνδυασμό με το H_2SO_4 , ώστε να υπάρξει μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

5.2 Προτάσεις

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, αποτελούν θετικά στοιχεία ώστε να ερευνηθούν περαιτέρω οι επιδράσεις οργανικών οξέων στην εκχύλιση σπάνιων Γαιών. Αναλυτικότερα προτίθενται οι παρακάτω προτάσεις:

- Χρήση άλλων πηγών κιτρικού οξέος όπως χυμό από lime, πορτοκάλι κτλ.
- Παραγωγή οξικού οξέος με ζύμωση αλκοολούχων υγρών όπως η μπύρα.
- Αξιοποίηση πηγών οργανικών και ανόργανων οξέων τα οποία προοριζόταν για εναπόθεση από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, φαρμακοβιομηχανίες και χημικά ιατρικά απόβλητα. Αξιοποίηση των παραπάνω θα συμβάλλει στην μείωση περιβαλλοντικού αποτυπώματος καθώς και στην κυκλική οικονομία.

Επιπλέον, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η χρήση του υπολείμματος από την επεξεργασία τις ερυθράς ιλύος ως υλικό για τσιμεντοβιομηχανίες, εδαφοβελτιωτικό συμβάλλοντας περαιτέρω στην ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας και στην αξιοποίηση της από τον πρωτογενή και δευτερογενή τομέα παραγωγής, ώστε να αντιμετωπιστεί η πρόκληση της διαχείρισης και της αποθήκευσης του υπολείμματος από την επεξεργασία του βωξίτη.

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση

1. Klauber, C., M. Gräfe, and G. Power, *Bauxite residue issues: II. options for residue utilization*. Hydrometallurgy, 2011.
2. Binnemans, K., et al., *Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review*. 2013.
3. Massari, S. and M. Ruberti, *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies*. Resources Policy, 2013.
4. Derevyankin, V.A., et al., *Behavior of scandium and lanthanum in the production of alumina from bauxite*.
5. Binnemans, K., et al., *Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review*. Journal of Cleaner Production, 2015.
6. Balomenos, E., et al., *EAF Treatment for the Efficient and Complete Exploitation of the Bauxite Residue (Red Mud) Produced in the Bayer Process*. 2013.
7. Borra, C.R., et al., *Smelting of Bauxite Residue (Red Mud) in View of Iron and Selective Rare Earths Recovery*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016.
8. Liu, Y. and R. Naidu, *Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals*. Waste Management, 2014.
9. Power, G., M. Gräfe, and C. Klauber, *Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices*. Hydrometallurgy, 2011.
10. Borra, C., et al., *Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review*. Vol. 2. 2016.
11. Evans, K., *The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue*. Journal of Sustainable Metallurgy, 2016.
12. Pontikes, Y. and G. Angelopoulos, *Bauxite Residue in Cement and Cementitious Applications: Current Status and a Possible Way Forward*. Vol. 73. 2013.

13. Pontikes, Y., D. Boufounos, and G. Angelopoulos, *Case studies for the valorisation of Bayer's process bauxite residue: aggregates, ceramics, glass-ceramics, cement and catalysis*. 2011.
14. Ochsenkühn-Petropulu, M., T. Lyberopulu, and G. Parissakis, *Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production*. Analytica Chimica Acta, 1994.
15. Qu, Y. and B. Lian, *Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using Penicillium tricolor RM-10*. Bioresource Technology, 2013.
16. Habashi, F., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Vol. 52. 2013.
17. Binnemans, K., et al., *Recycling of rare earths: a critical review*. Journal of Cleaner Production, 2013.
18. Wang, W., Y. Pranolo, and C.Y. Cheng, *Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review*. Hydrometallurgy, 2011.
19. Ochsenkühn-Petropulu, M., et al., *Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching*. Analytica Chimica Acta, 1996.
20. Fulford, G.D., G. Lever, and T. Sato, *Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud*. 1991, Google Patents.
21. Gamaletsos, The Rare Earth Elements Potential of Greek Bauxite Active Mines in the Light of a Sustainable REE Demand, 2018

Ελληνική

- Άννα-Μαρία Λίλιου, "Επιλεκτική ανάκτηση σκανδίου, τιτανίου και υτρίου από ερυθρά ιλύ", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2020 <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.86878>
- Αλέξανδρος Διαμαντόπουλος, "Υδροθερμική ανάκτηση Σκανδίου και Υτρίου από ερυθρά ιλύ", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2021 <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.90533>

Διαδικτυακή

- www.statista.com (2021). Available at: <https://www.statista.com/>
- www.mininggreece.com Available at: https://www.mininggreece.com /mining-greece/minerals/bauxite/