



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΖΑΦΕΙΡΙΑ Α. ΧΑΤΖΗ

ΤΑ ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ Ή ΜΕΤΑΛΛΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΣΤΗΝ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2024





ΖΑΦΕΙΡΙΑ Α. ΧΑΤΖΗ

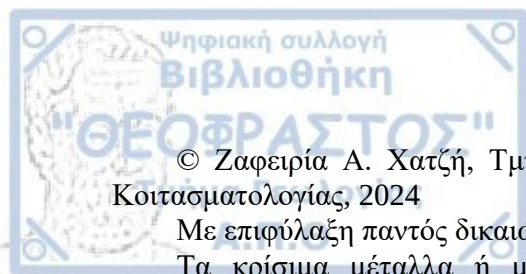
ΤΑ ΚΡΙΣΙΜΑ ΜΕΤΑΛΛΑ Ή ΜΕΤΑΛΛΑ ΥΨΗΛΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΣΤΗΝ
ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Ζαφειρία Α. Χατζή, 2024
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Ζαφειρία Α. Χατζή, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Τα κρίσιμα μέταλλα ή μέταλλα υψηλής τεχνολογίας στην παγκόσμια οικονομία – *Διπλωματική Εργασία*

© Zafeiria A. Chatzi, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2024

All rights reserved.

The critical metals or high-tech metals in the global economy – *Bachelor Thesis*

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

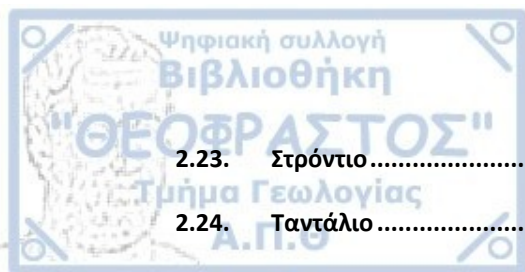
Εικόνα Εξωφύλλου: <https://grist.org/>





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
2. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	4
2.1. Αντιμόνιο	4
2.2. Αργυράδαμας (Φθορίτης)	6
2.3. Άφνιο.....	9
2.4. Βανάδιο	11
2.5. Βαρύτης	13
2.6. Βηρύλλιο	15
2.7. Βισμούθιο.....	18
2.8. Βολφράμιο	20
2.9. Βορικά άλατα	22
2.10. Βωξίτης	25
2.11. Γάλλιο	27
2.12. Γερμάνιο	31
2.13. Ίνδιο.....	34
2.14. Κοβάλτιο.....	36
2.15. Λίθιο	40
2.16. Μαγνήσιο	43
2.17. Μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου	45
2.18. Μεταλλικό Πυρίτιο	49
2.19. Νιόβιο.....	51
2.20. Οπτάνθρακας	53
2.21. Σκάνδιο.....	56
2.22. Σπάνιες Γαίες	58



2.23.	Στρόντιο	61
2.24.	Ταντάλιο	63
2.25.	Τιτάνιο	65
2.26.	Φυσικό καουτσούκ	68
2.27.	Φυσικός Γραφίτης	70
2.28.	Φωσφορικό πέτρωμα και Φωσφόρος	72
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		76



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα κρίσιμα μέταλλα ή μέταλλα υψηλής τεχνολογίας στην παγκόσμια οικονομία

Ζαφειρία Α. Χατζή

Η παρούσα εργασία έχει ως στόχο την ανάλυση των κρίσιμων μετάλλων ή μετάλλων υψηλής τεχνολογίας όσο αναφορά την παραγωγή τους, τόσο την πρωτογενή όσο και την δευτερογενή, τις διάφορες εφαρμογές τους, το κόστος στην αγορά καθώς και διάφορα υποκατάστατα αυτών. Τα μέταλλα αυτά έχουν χαρακτηριστεί ως κρίσιμα λόγω της οικονομικής τους σημασίας καθώς και της έλλειψης εφοδιασμού τους και είναι απαραίτητα για τη λειτουργία και την ακεραιότητα ενός ευρέος φάσματος βιομηχανικών οικοσυστημάτων. Αναλύονται 30 κρίσιμα μέταλλα τα οποία συγκαταλέγονται στον κατάλογο των κρίσιμων μετάλλων της ΕΕ για το έτος 2020.



ABSTRACT

The critical metals or high-tech metals in the global economy

Zafeiria A. Chatzi

This diploma thesis aims to analyze the critical or high-tech metals, in terms of their production, both primary and secondary, their various applications, market costs and various substitutes. These metals have been identified as critical due to their economic importance as well as their supply shortage and are essential for the functioning and integrity of a wide range of industrial ecosystems. 30 critical metals are analyzed which are included in the EU's list of critical metals for the year 2020.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ορυκτά στηρίζουν κάθε πτυχή της καθημερινής μας ζωής. Είναι απαραίτητα για τη στήριξη της οικονομικής ανάπτυξης, τη βελτίωση και τη διατήρηση της ποιότητας ζωής και την λειτουργία της σύγχρονης κοινωνίας. Χρησιμοποιούνται όλο και σε μεγαλύτερες ποσότητες και σε ολοένα και πιο ποικίλο φάσμα εφαρμογών, ιδιαίτερα για την κάλυψη των απαιτήσεων των νέων τεχνολογιών.

Εκτός από τη χρήση ορυκτών σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες, η σύγχρονη τεχνολογία χρησιμοποιεί μια πολύ πιο διαφοροποιημένη σειρά μετάλλων. Ο πολλαπλασιασμός των ηλεκτρονικών συσκευών σε κάθε πτυχή της καθημερινότητάς μας, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση από τεχνολογίες καθαρής ενέργειας έχει προκαλέσει δραματική αύξηση του ρυθμού παραγωγής ορισμένων μετάλλων.

Τα τελευταία χρόνια ορισμένα μέταλλα έχουν χαρακτηριστεί ως «κρίσιμα», κυρίως λόγω της οικονομικής σημασίας τους και της πιθανότητας έλλειψης εφοδιασμού, που ονομάζεται «κίνδυνος προσφοράς». Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των ορυκτών πόρων, που κυμαίνονται από την αφθονία τους στο φλοιό της Γης, μέχρι κοινωνικούς, περιβαλλοντικούς και γεωπολιτικούς παράγοντες. Ωστόσο, ο κίνδυνος ανεφοδιασμού για πολλά μέταλλα οφείλεται κυρίως στη γεωγραφική συγκέντρωση της παραγωγής σε λίγες χώρες, έτσι ώστε πολλά κράτη να εξαρτώνται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από εισαγόμενες προμήθειες.

Η Ευρωπαϊκή επιτροπή δημοσιεύει κάθε 3 χρόνια έναν κατάλογο κρίσιμων μετάλλων για την ΕΕ. Δημοσίευσε τον πρώτο κατάλογο το 2011 και τον επικαιροποίησε εν συνεχεία το 2014 και το 2017. Η αξιολόγηση βασίζεται σε δεδομένα από το πρόσφατο παρελθόν και δείχνει την εξέλιξη της κρισιμότητας από τη δημοσίευση του πρώτου καταλόγου και έπειτα. Ο κατάλογος της ΕΕ για το 2020 περιέχει 30 ύλες, έναντι 14 υλών στον κατάλογο του 2011, 20 υλών στον κατάλογο του 2014 και 27 υλών στον κατάλογο του 2017.

Σύμφωνα, λοιπόν, με την λίστα των κρίσιμων μετάλλων για το 2020 της ΕΕ, υπάρχουν 30 ύλες, που θα αναλυθούν παρακάτω, οι οποίες είναι: Αντιμόνιο, Αργυραδάμας, Άφνιο, Βανάδιο, Βαρύτης, Βηρύλλιο, Βισμούθιο, Βολφράμιο, Βορικά άλατα, Βωξίτης, Γάλλιο, Γερμάνιο, Ίνδιο, Κοβάλτιο, Λίθιο, Μαγνήσιο, Μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, Νιόβιο, Οπτάνθρακας, Πυριτιούχο μέταλλο, Σκάνδιο, Σπάνιες γαίες (βαριές και ελαφριές), Στρόντιο, Ταντάλιο, Τιτάνιο, Φυσικό καουτσούκ, Φυσικός γραφίτης, Φωσφορικό πέτρωμα και Φωσφόρος.

2. ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

2.1. Αντιμόνιο

2.1.1. Γενικά

Το αντιμόνιο (εικόνα 1) είναι ένα ασημόλευκο, γυαλιστερό, πολύ εύθραυστο και ημιαγώγιμο στοιχείο. Ταξινομείται ως δευτερεύον μέταλλο με μεγαλύτερη στρατηγική σημασία. Λόγω των φτωχών μηχανικών ιδιοτήτων του, το καθαρό αντιμόνιο χρησιμοποιείται μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες. Υπάρχουν περισσότερα από 100 γνωστά ορυκτά που περιέχουν αντιμόνιο, συνήθως σε συνδυασμό με στοιχεία όπως ο υδράργυρος, ο άργυρος και ο χρυσός. Το βασικό ορυκτό του αντιμονίου είναι ο αντιμονίτης (εικόνα 2) (CRM Alliance, 2022).

Η αφθονία του στον φλοιό της Γης είναι περίπου 0,2 mg/kg. Εμφανίζεται σε ηφαιστειακά πετρώματα και σε ψαμμίτη με μέση περιεκτικότητα σε αντιμόνιο περίπου 1g/t. Συχνά το αντιμόνιο είναι υποπροϊόν των μεταλλείων χρυσού, αργύρου, μολύβδου, βολφραμίου ή ψευδαργύρου (Enterprise and Industry European Commission, 2010).



Εικόνα 1: αντιμόνιο
(<https://www.mindat.org/photo-119743.html>)



Εικόνα 2: αντιμονίτης
(<https://www.mindat.org/min-3782.html>)

2.1.2. Παραγωγή

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα ορυκτών αντιμονίου εμφανίζονται σε γεωλογικά περιβάλλοντα με παχιά ακολουθία πυροκλαστικών ιζηματογενών πετρωμάτων σε περιοχές με σημαντικά συστήματα ρηγμάτων και θραυσμάτων. Η Κίνα έχει το μεγαλύτερο μέρος των αναγνωρισμένων πόρων στον κόσμο. Η Βολιβία, ο Καναδάς, η Ιαπωνία, το Μεξικό, η Ρωσία, η Νότια Αφρική, το Τατζικιστάν και η Τουρκία έχουν επίσης επιδείξει πόρους αντιμονίου (Anderson, 2019).

Στην προσφορά κυριαρχεί η Κίνα, η οποία είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός μετάλλου αντιμονίου, ακολουθούμενη από τη Ρωσία, το Τατζικιστάν και το Βιετνάμ. Ποσότητες αντιμονίου εξορύσσονται επίσης ως υποπροϊόν της διύλισης χρυσού και βασικών μετάλλων στην Αυστραλία, το Μεξικό, το Περού, τον Καναδά και τις Ηνωμένες Πολιτείες (CRM Alliance, 2022).

2.1.3. Χρήσεις

Από την αρχαιότητα οι ενώσεις του αντιμονίου είχαν αναγνωριστεί και χρησιμοποιούνταν σε μορφή σκόνης για ιατρικούς και καλλυντικούς σκοπούς. Το τριοξείδιο του αντιμονίου, Sb_2O_3 , είναι πλέον η πιο σημαντική ένωση αντιμονίου που παράγεται. Χρησιμοποιείται σε συνθέσεις αλογόνου που επιβραδύνουν τη φλόγα για κόλλες, στεγανωτικά, πλαστικά, χρώματα, υφάσματα και καουτσούκ (Anderson, 2019).

Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται επίσης για μπαταρίες μολύβδου-οξέος, για την κατασκευή γυαλιού, κεραμικών και χρωστικών. Μικρές αλλά αυξανόμενες ποσότητες χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις στην κατασκευή ημιαγωγών «τύπου n» και επίσης χρησιμοποιείται σε ψευδάργυρο και κράματα μολύβδου για την αύξηση της σκληρότητάς τους (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Το τριοξείδιο του αντιμονίου βρίσκει επίσης αυξανόμενη χρήση ως καταλύτης για την παραγωγή PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο). Το πεντοξείδιο του αντιμονίου και το αντιμονικό νάτριο, $NaSb(OH)_6$, χρησιμοποιούνται, επίσης, ως επιβραδυντικά φλόγας. Επιπλέον, οι ενώσεις αντιμονίου χρησιμοποιούνται σε παράγοντες αποχρωματισμού και εξευγενισμού για οπτικό γυαλί και γυαλί CRT (Anderson, 2019).

Η ζήτηση αντιμονίου πιθανότατα να μειωθεί τις επόμενες δεκαετίες, λόγω της φθίνουσας σημασίας για τις μπαταρίες και τα επιβραδυντικά φλόγας. Παρ' όλα αυτά, η ζήτησή του για μικροπυκνωτές θα αυξηθεί, αλλά σε αυτόν τον τομέα απαιτούνται μόνο μικρές ποσότητες (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.1.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του αντιμονίου είναι καλά ανεπτυγμένη και προέρχεται κυρίως από μπαταρίες μολύβδου. Η διαθεσιμότητα δευτερογενούς αντιμονίου εξαρτάται σχεδόν εξ ολοκλήρου από την έκταση της ανακύκλωσης του μολύβδου και τις συνθήκες της αγοράς για τον μολύβδο και τα απόβλητα μπαταριών μολύβδου. Η προσφορά πρωτογενούς αντιμονίου είναι ιδιαίτερα συγκεντρωμένη σε λίγες μόνο χώρες, πράγμα που σημαίνει ότι η ανάκτηση δευτερογενούς αντιμονίου αποτελεί σημαντικό μέρος της αλυσίδας εφοδιασμού σε χώρες

όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ιαπωνία, ο Καναδάς και η ΕΕ. Ωστόσο, το αντιμόνιο στις μπαταρίες αντικαθίσταται από υποκατάστατα, γεγονός που οδηγεί στη μείωση της κατανάλωσής του, καθώς και του ποσοστού ανακύκλωσής του. Το 2010, το ανακυκλωμένο αντιμόνιο αντιπροσώπευε το 56% της παγκόσμιας κατανάλωσης αντιμονίου για την παραγωγή κραμάτων μολύβδου. (CRM Alliance, 2022).

Στις πιο σημαντικές εφαρμογές του αντιμονίου, υπάρχουν υποκατάστατα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Για παράδειγμα, στον τομέα των χρωμάτων, των χρωστικών και των σμάλτων, ενώσεις που αποτελούνται από χρώμιο, κασσίτερο, τιτάνιο, ψευδάργυρο ή ζirkόνιο μπορούν να αντικαταστήσουν τις χημικές ουσίες αντιμονίου. Επιπλέον, οι συνδυασμοί καδμίου, ασβεστίου, χαλκού, σεληνίου, στροντίου, θείου και κασσίτερου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα για τη σκλήρυνση του μολύβδου. Τέλος, στον τομέα των επιβραδυντικών φλόγας, επιλεγμένες οργανικές ενώσεις και το ένυδρο οξείδιο του αργιλίου (αλουμίνα) έχουν γίνει ευρέως αποδεκτά ως υποκατάστατα. (Enterprise and Industry European Commission, 2010)

2.1.5. Κόστος

Η αξία του μετάλλου αντιμονίου στις Ηνωμένες Πολιτείες παρουσίασε μια αξιοσημείωτη αύξηση από περίπου 1.300 δολάρια ανά τόνο το 2004 σε μια εντυπωσιακή κορυφή άνω των 14.000 δολαρίων ανά τόνο το 2011. Το αποκορύφωμα που επιτεύχθηκε κατά την περίοδο 2010-2011 ήταν αποτέλεσμα λήξεως των εργασιών εξόρυξης στην Κίνα και της εφαρμογής περιορισμών στις εξαγωγές από την κινεζική κυβέρνηση. Κατά τη διάρκεια της τελευταίας πενταετίας, υπήρξε μια αξιοσημείωτη πτώση των τιμών από την κορυφή του 2011, σε κάτι λιγότερο από 7.000 \$ ανά τόνο το 2015 (CRM Alliance, 2022).

Από το 2011 οι τιμές του αντιμονίου έχουν μειωθεί κυρίως λόγω της παγκόσμιας μείωσης της κατανάλωσής του. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αντικατάσταση του αντιμονίου με εναλλακτικά υλικά, τα οποία έχουν αποδειχθεί πιο οικονομικά βιώσιμα, μετά από διακοπή της προσφοράς και τη σχετική αύξηση της τιμής (CRM Alliance, 2022).

2.2. Αργυράδας (Φθορίτης)

2.2.1. Γενικά

Αργυράδας είναι η εμπορική ονομασία του ορυκτού φθορίτη (CaF_2). Ο φθορίτης (εικόνα 3) είναι ένα πολύχρωμο, ευρέως διαδεδομένο ορυκτό που εμφανίζεται παγκοσμίως με σημαντικά κοιτάσματα σε περισσότερες από 9.000 περιοχές. Είναι το πιο σημαντικό

ορυκτό που περιέχει φθόριο και αποτελεί μια σημαντική πηγή πρώτης ύλης φθορίου (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Ο περισσότερος φθορίτης εμφανίζεται ως υλικό πλήρωσης φλεβών σε πετρώματα που έχουν υποστεί υδροθερμική δραστηριότητα. Αυτές οι φλέβες περιέχουν συχνά μεταλλικά κοιτάσματα που μπορεί να περιλαμβάνουν σουλφίδια κασσίτερου, αργύρου, μολύβδου, ψευδαργύρου, χαλκού και άλλων μετάλλων. Βρίσκεται επίσης στα ρήγματα και τις κοιλότητες ορισμένων ασβεστόλιθων και δολομιτών. Επιπλέον, είναι κοινό ορυκτό σε υδροθερμικά και ανθρακικά πετρώματα παγκοσμίως (European Commission, 2020).



Εικόνα 3: φθορίτης και χαλαζίας
(<https://www.mindat.org/photo-1018852.html>)

2.2.2. Παραγωγή

Οι πόροι φθορίτη είναι ευρέως διαδεδομένοι σε παγκόσμιο επίπεδο και μεγάλα κοιτάσματα μπορούν να βρεθούν σε κάθε ήπειρο. Οι αναγνωρισμένοι παγκόσμιοι πόροι ανέρχονται σε περίπου 500 εκατομμύρια τόνους. Το Μεξικό διαθέτει τα μεγαλύτερα αποθέματα στον κόσμο, ακολουθούμενο από την Κίνα και τη Νότια Αφρική. Παρόλα αυτά η Κίνα είναι ο κορυφαίος παγκόσμιος παραγωγός (European Commission, 2020).

Το 2007, το 25% της κατανάλωσης φθορίτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης παρήχθη από κράτη μέλη της ΕΕ, κυρίως από την Ισπανία, αλλά και από τη Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο και τη Ρουμανία. Πολύ μεγαλύτερη ποσότητα εισήχθη από κράτη όπως η Κίνα, η Νότια Αφρική ή το Μεξικό. Λόγω της υψηλής εξάρτησης από τις κινεζικές εισαγωγές, υπάρχουν νέες εξορύξεις φθορίτη στη Βουλγαρία από το 2009 και άλλα έργα σχεδιάζονται στη Γερμανία, τη Σαρδηνία και τη Σουηδία (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.2.3. Χρήσεις

Ο φθορίτης είναι μια πρώτη ύλη για την παραγωγή υδροφθορικού οξέος, σημαντικής ουσίας σε πολλούς κλάδους της χημικής βιομηχανίας. Το υδροφθορικό οξύ χρησιμοποιείται

στη διαδικασία παραγωγής ηλεκτρονικών ειδών, τσιπ υπολογιστών, πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, ψυκτικών και κλιματιστικών σε αυτοκίνητα ή άλλα οχήματα (στρατιωτικά), αντλίες θερμότητας και θερμομόνωσης (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Χρησιμοποιείται, επίσης, στη βιομηχανία αλουμινίου και χάλυβα για τη μείωση του σημείου τήξης, ενώ παράλληλα εξαλείφει τις ανεπιθύμητες ακαθαρσίες όπως θείο, άνθρακας, φώσφορος κ.ά. από τη σκωρία (CRM Alliance, 2022).

Άλλες χρήσεις του φθορίτη είναι για επικάλυψη μαγειρικών σκευών, μόνωση καλωδίων και μεμβράνες σε οικιακές ηλεκτρικές συσκευές, βιομηχανία φωτισμού, τηλεπικοινωνίες, αεροναυπηγική, πυρηνική, στρατιωτική. Σε φθοριοχημικά, ως ανόργανες ενώσεις φθορίου, στη φαρμακευτική και αγροχημική βιομηχανία και σε αερολύματα. Επιπλέον, μικρές ποσότητες φθορίτη βελτιώνουν τα χαρακτηριστικά του τσιμέντου επισπεύδοντας την διαδικασία φρύξης βοηθώντας, έτσι, τη λειτουργία του κλίβανου σε μειωμένες θερμοκρασίες (Enterprise and Industry European Commission 2010, CRM Alliance 2022).

2.2.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Ο φθορίτης δεν είναι εύκολα ανακυκλώσιμος και επομένως το μεγαλύτερο μέρος του περιέχεται στα απόβλητα και καταλήγει κυρίως σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, μερικές χιλιάδες τόνοι συνθετικού φθορίτη ανακτώνται κάθε χρόνο κατά τον εμπλουτισμό του ουρανίου, αλλά και από αλκυλίωση πετρελαίου και αποξήρανση από ανοξείδωτο χάλυβα (CRM Alliance, 2022). Σε σύγκριση με τη συνολική ποσότητα που χρησιμοποιείται, αυτό είναι ένα πολύ χαμηλό ποσοστό. Οι ειδικοί κάνουν λόγο για λιγότερο από 1% στην Ευρωπαϊκή Ένωση και δεν είναι δυνατό να διανοηθεί αυξανόμενο δυναμικό ανακύκλωσης (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Υπάρχει μια σημαντική ώθηση για την υποκατάσταση του φθορίου που χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες (ιδίως στον τομέα των κλιματιστικών και των ψυγείων) με μια πιο φιλική προς το περιβάλλον επιλογή. Αυτά τα εναλλακτικά υλικά περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες όπως το προπάνιο. Λόγω του χαμηλού δυναμικού υπερθέρμανσης του πλανήτη, οι υδροφθορο-ολεφίνες (HFOs) και τα μείγματα με βάση αυτές θεωρούνται η πιο πιθανή αντικατάσταση των φθορανθράκων (European Commission, 2020).

2.2.5. Κόστος

Λόγω της οικονομικής κρίσης του 2009, παρατηρήθηκε μείωση της ζήτησης κυρίως του όξινου φθορίτη, ο οποίος έχει ιστορικά την υψηλότερη τιμή. Αυτό προκλήθηκε από ένα

συνονθύλευμα περιβαλλοντικών κανονισμών και καταναλωτικής ζήτησης. Από το 2017 οι τιμές άρχισαν να αυξάνονται στην Κίνα, με την τιμή να βρίσκεται στα 400-420 δολάρια ανά τόνο (CRM Alliance, 2022).

2.3. Άφνιο

2.3.1. Γενικά

Το άφνιο (εικόνα 4) είναι ένα σκληρό, όλκιμο μέταλλο που μοιάζει με τον ανοξείδωτο χάλυβα στην εμφάνισή του και χημικά μοιάζει πολύ με το ζirkόνιο. Στη φύση είναι πάντα συνδεδεμένο με ενώσεις ζirkονίου, από τις οποίες πρέπει να εξαχθεί με προηγμένη μεταλλουργική επεξεργασία. Οι κύριες εμπορικές πηγές του είναι το ζirkόνιο και ο βαδδελείτης (εικόνα 5) (European Commission, 2020). Μερικά από τα πιο πολύτιμα χαρακτηριστικά του αφνίου είναι η αντοχή του στη διάβρωση λόγω μιας σκληρής, αδιαπέραστης μεμβράνης οξειδίου στην επιφάνειά του, που το αφήνει ανεπηρέαστο από τα αλκάλια και τα περισσότερα οξέα και το υψηλό σημείο τήξης του (Moss et al, 2011).



Εικόνα 4: άφνιο (CRM Alliance, 2022)



Εικόνα 5: βαδδελείτης
(<https://www.mindat.org/photo-37769.html>)

2.3.2. Παραγωγή

Οι δύο μεγαλύτεροι παραγωγοί αφνίου είναι η Γαλλία και οι Ηνωμένες Πολιτείες, με συγκρίσιμη μέση ετήσια παραγωγή κατά την περίοδο 2012-2016. Η Ουκρανία παρουσίασε για την περίοδο 2012-2016 μέση παραγωγή 1 τόνου ετησίως (<1%). Η συνέχιση της ουκρανικής παραγωγής, όμως, στο μέλλον θεωρήθηκε αβέβαιη. Η Ινδία και η Κίνα έχουν

κάποια μικρή παραγωγή άφνιου για εγχώρια χρήση, αλλά δεν το εξαγουν (European Commission, 2020).

Η Νότια Αφρική και η Αυστραλία έχουν τα μεγαλύτερα αποθέματα αφνίου με 280.000 και 230.000 τόνους αντίστοιχα. Τα παγκόσμια αποθέματα υπολογίζονται σε 660.000 τόνους και οι πόροι λέγεται ότι ξεπερνούν το 1 εκατομμύριο τόνους (Moss et al, 2011).

Πρέπει να σημειωθεί ότι, δεδομένης της αλληλεξάρτησης της προσφοράς και της ζήτησης ζirkονίου και άφνιου από την πυρηνική βιομηχανία, η επέκταση της βιομηχανίας πυρηνικής ενέργειας θα πρέπει να οδηγήσει σε αύξηση της παραγωγής (European Commission, 2020).

2.3.3. Χρήσεις

Το άφνιο χρησιμοποιείται κυρίως σε υπερκράματα για την αεροδιαστημική βιομηχανία, τόσο σε λεπίδες και πτερύγια στροβίλων όσο και σε βιομηχανικούς αεριοστρόβιλους. Η βιομηχανία υπερκραμάτων απαιτεί την πιο καθαρή μορφή αφνίου, δηλαδή, κρυσταλλικές ράβδους με χαμηλή περιεκτικότητα σε ζirkόνιο. Η ζήτηση και η προσφορά αυτής της μορφής του αφνίου είναι περίπου ίσες, γεγονός που καθιστά τον τομέα ασταθή (European Commission, 2020).

Επιπλέον, χρησιμοποιείται σε πυρηνικές ράβδους ελέγχου, σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και πυρηνικά υποβρύχια. Τόσο το άφνιο όσο και το ζirkόνιο πρέπει να βρίσκονται σε καθαρή μορφή για να λειτουργήσουν αποτελεσματικά, γεγονός που οδηγεί στην παραγωγή ζirkονίου χωρίς άφνιο και, κατά συνέπεια, άφνιου ως παραπροϊόν. Το άφνιο χρησιμοποιείται σε πυρηνικές ράβδους ελέγχου λόγω της υψηλής απορρόφησης θερμικών νετρονίων (European Commission, 2020).

Άλλες, μικρότερες χρήσεις του αφνίου είναι τα κεραμικά, η άμμος χυτηρίου, οι αδιαφανειοποιητές, τα πυρίμαχα υλικά και σε διάφορες οδοντιατρικές εφαρμογές (U.S.G.S., 2019).

2.3.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του άφνιου μετά τη χρήση είναι επί του παρόντος μικρή ή μηδενική, δεδομένου του χαμηλού ποσοστού περιεκτικότητας των υπερκραμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη του αφνίου ως παραπροϊόντος του τιτανίου και του ζirkονίου, είναι πιθανό τα απόβλητα αφνίου από τις διαδικασίες παραγωγής να επιστρέφουν στη διαδικασία (CRM Alliance, 2022).

Στα υπερκράματα, το άφνιο μπορεί να υποκατασταθεί από άλλα μέταλλα κραμάτων, όπως το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το χρώμιο, το νιόβιο και το ταντάλιο, με βάση παρόμοια απόδοση αντοχής στη διάβρωση, θερμικής καταπόνησης κ.λ.π. Στις πυρηνικές εφαρμογές, αποτελεί επί μακρόν επιλογή η υποκατάσταση του αφνίου με ράβδους ελέγχου από άργυρο-κάδμιο-ίνδιο. Η επιλογή αυτή έχει καθιερωθεί σε πολυάριθμα πυρηνικά εργοστάσια. Το ζirkόνιο μπορεί να αντικαταστήσει το άφνιο σε εφαρμογές πρόδρομων καταλυτών. Το τιτάνιο και τα συνθετικά υλικά μπορούν να υποκαταστήσουν σε ορισμένες εφαρμογές σε εγκαταστάσεις χημικής επεξεργασίας (European Commission, 2020).

2.3.5. Κόστος

Από τις αρχές της δεκαετίας του 2000 παρατηρείται σημαντική αύξηση των τιμών, μετά από μια μακρά μείωση τους από το 1970, δεδομένης της ωρίμανσης της αγοράς του αφνίου. Η μέση τιμή μεταξύ 2011 και 2015 του ζirkονίου που αποστέλλεται από την Αυστραλία ήταν 1.511 δολάρια ανά τόνο. Κατά την τελευταία δεκαετία, η μεταβλητότητα των τιμών είναι μέτρια. Κατά την περίοδο 2009-2017, η μέγιστη τιμή ήταν περίπου διπλάσια από την ελάχιστη (European Commission, 2020).

2.4. Βανάδιο

2.4.1. Γενικά

Το βανάδιο (εικόνα 6) είναι ένα μαλακό, αργυρό-γκρι, όλκιμο μέταλλο μετάπτωσης. Είναι το 22^ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και αποτελεί βασικό συστατικό πολλών ορυκτών. Συνολικά 156 ορυκτά περιέχουν βανάδιο ως κύριο συστατικό (Kelley et al, 2017).



Εικόνα 6: βανάδιο
(<https://www.mindat.org/photo-712805.html>)

2.4.2. Παραγωγή

Οι παγκόσμιοι πόροι βαναδίου υπερβαίνουν τους 63 εκατομμύρια τόνους. Η παραγωγή κυριαρχείται από την Κίνα, τη Νότια Αφρική, τη Ρωσία και την Βραζιλία (U.S.G.S., 2022). Δεν υπάρχει παραγωγή στην Ευρώπη, αλλά αναφέρονται πόροι και αποθέματα βαναδίου στη Νορβηγία, τη Φινλανδία, τη Σουηδία και την Ουκρανία (European Commission, 2020).

Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή βαναδίου σε μεταλλεύματα και συμπυκνώματα συγκεντρώνεται κυρίως στην Κίνα, τη Ρωσία και τη Νότια Αφρική. Περαιτέρω αναφερόμενοι παραγωγοί μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων βαναδίου είναι η Βραζιλία, το Καζακστάν, οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Αυστραλία (European Commission, 2020).

2.4.3. Χρήσεις

Λίγο πάνω από το 90% της σημερινής παραγωγής του βαναδίου χρησιμοποιείται ως μέσο σκλήρυνσης σε χάλυβα και σίδηρο για εργαλεία ή αυτοκίνητα, προσθέτοντας αντοχή και αξιοπιστία στο υλικό. Επιπλέον, το βανάδιο αναστέλλει επίσης τη διάβρωση και την οξείδωση του χάλυβα (European Commission, 2020). Τα κράματα βαναδίου επιτρέπουν στον χάλυβα να χρησιμοποιείται αποτελεσματικά σε ακραίες θερμοκρασίες, τόσο υψηλές όσο και χαμηλές (Moss et al, 2011).

Το βανάδιο, όταν συνδυάζεται με τιτάνιο, παράγει ένα ισχυρότερο και σταθερότερο κράμα, ενώ όταν συνδυάζεται με αλουμίνιο σε κράματα τιτανίου παράγει ένα υλικό κατάλληλο για κινητήρες τζετ και αεροσκάφη υψηλών ταχυτήτων, ενώ τα κράματα εργαλειοχάλυβα χρησιμοποιούνται σε άξονες οχημάτων, γρανάζια και άλλα κρίσιμα εξαρτήματα. Τα κράματα βαναδίου χρησιμοποιούνται επίσης σε πυρηνικούς αντιδραστήρες (European Commission, 2020).

Οι μη μεταλλουργικές εφαρμογές του βαναδίου περιλαμβάνουν καταλύτες, κεραμικά, ηλεκτρονικά και χημικά προϊόντα. Το διοξείδιο του βαναδίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή γυάλινων επιστρώσεων που εμποδίζουν την υπέρυθη ακτινοβολία (Kelley et al, 2017).

Επιπλέον, το βανάδιο χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο σε εφαρμογές πράσινης τεχνολογίας, ιδίως στην τεχνολογία επαναφορτιζόμενων μπαταριών, οι οποίες εφαρμόζονται για την αποθήκευση ενέργειας σε δίκτυα, δηλαδή προσαρτημένες σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή σε ηλεκτρικά δίκτυα (European Commission, 2020).

2.4.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Σημαντική ποσότητα βαναδίου ανακυκλώνεται ήδη από θραύσματα χάλυβα και χρησιμοποιημένους καταλύτες. Το ανακυκλωμένο βανάδιο δεν χάνει τις ειδικές του ιδιότητες και διατηρεί την ίδια ποιότητα. Το βανάδιο μπορεί να ανακτηθεί και να εξευγενιστεί μέσω διαφόρων διεργασιών, όπως η αναγωγή με ασβέστιο, η φρύξη και η έκπλυση, η εκχύλιση με διαλύτη και η ανταλλαγή ιόντων. Δεδομένου ότι η ανακύκλωση έχει ήδη παγιωθεί, η διαδικασία αυτή είναι τεχνολογικά εφικτή και οικονομικά βιώσιμη (CRM Alliance, 2022).

Οι χάλυβες που περιέχουν βανάδιο μπορούν να αντικατασταθούν από χάλυβες που περιέχουν διάφορους συνδυασμούς άλλων κραμάτων. Ορισμένα μέταλλα, όπως το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το νιόβιο, το τιτάνιο και το βολφράμιο, είναι σε κάποιο βαθμό εναλλάξιμα με το βανάδιο ως στοιχεία κράματος στο χάλυβα. Ο λευκόχρυσος και το νικέλιο μπορούν να αντικαταστήσουν τις ενώσεις του βαναδίου ως καταλύτες σε ορισμένες χημικές διεργασίες. Επί του παρόντος, δεν υπάρχει κανένα αποδεκτό υποκατάστατο του βαναδίου για χρήση σε κράματα τιτανίου για την αεροδιαστημική (U.S.G.S., 2022).

2.4.5. Κόστος

Το βανάδιο συνδέεται με δύο κύριες τιμές, η μία αφορά το σιδηρόκραμα σιδηροβανάδιο και η άλλη το πεντοξείδιο του βαναδίου, από το οποίο αποτελείται ένα μεγάλο μέρος του παγκόσμιου σιδηροβαναδίου. Οι τιμές για το μετάλλευμα βαναδίου και το μέταλλο βαναδίου δεν δημοσιεύονται (European Commission, 2020).

Οι τιμές του βαναδίου φέρονται να επηρεάζονται από το κόστος διαχείρισης της παραγωγικής διαδικασίας και όχι από τις αγορές και τις εμπορικές εξελίξεις. Επιπλέον, καθώς το βανάδιο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στους διάφορους τομείς του χάλυβα, η ζήτηση χάλυβα επηρεάζει έντονα την προσφορά και την τιμή του. Δεδομένης της στενής σχέσης μεταξύ των αγορών βαναδίου και χάλυβα, οι προοπτικές για την παραγωγή χάλυβα επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις προοπτικές της αγοράς βαναδίου (European Commission, 2020).

Από το 2000 το βανάδιο είναι ένα από τα υλικά που έχουν παρουσιάσει τη μεγαλύτερη μεταβλητότητα στις τιμές, παρά τα σχετικά σταθερά επίπεδα ζήτησης. Η μέση τιμή του σιδηροβαναδίου μεταξύ 2011 και 2015 ήταν 25,11 δολάρια ανά χιλιόγραμμα. Για την περίοδο από τον Νοέμβριο του 2018 έως τον Οκτώβριο του 2019, έχουν αναφερθεί μέσες τιμές 56 δολαρίων ανά χιλιόγραμμα (European Commission, 2020).

2.5. Βαρύτης

2.5.1. Γενικά

Ο βαρύτης (BaSO_4) (εικόνα 7) είναι το φυσικό ορυκτό θεικό βάριο. Είναι αδρανές και μη τοξικό. Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες του είναι η υψηλή πυκνότητά του μεταξύ 4,3 και 4,7 g/cm^3 . Το χρώμα είναι συνήθως λευκό αλλά μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την παρουσία προσμείξεων. Μπορεί μερικές φορές να περιέχει στρόντιο. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του βαρύτη όπως η υψηλή πυκνότητα, η χαμηλή διαλυτότητα, η υψηλή φωτεινότητα και λευκότητα, η χημική αδράνεια, η μαλακότητα και το σχετικά χαμηλό κόστος τον καθιστούν πολύτιμο σε πολλές άλλες εφαρμογές. (Bonel, 2005).



Εικόνα 7: βαρύτης (<https://www.mindat.org/photo-7385.html>)

2.5.2. Παραγωγή

Τα κοιτάσματα βαρύτη μπορούν να βρεθούν σε όλο τον κόσμο. Οι εκτιμήσεις αναφέρουν ότι υπάρχουν 2 δισεκατομμύρια τόνοι ενδεικνυόμενων πόρων βαρύτη παγκοσμίως. Τα μεγαλύτερα εντοπισμένα κοιτάσματα βρίσκονται στην Κίνα και την Ινδία (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Η δραστηριότητα εξόρυξης πετρελαίου είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην παγκόσμια παραγωγή, η οποία έχει αυξηθεί από 6,0 εκατομμύρια τόνους ανά έτος στις αρχές της δεκαετίας του 2000, σε περίπου 8,7 εκατομμύρια τόνους το 2017 (CRM Alliance, 2022).

Εντός της Ευρώπης, ο βαρύτης παράγεται στη Γερμανία, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Βουλγαρία, τη Σλοβακία, την Ιταλία και την Πολωνία, ανερχόμενος σε περίπου 214.000 τόνους το 2008. Επιπλέον, 554.000 τόνοι εισήχθησαν από χώρες εκτός Ευρώπης το ίδιο έτος, που αντιστοιχεί στο ένα δέκατο της παγκόσμιας παραγωγής. Επίσης 127.000 τόνοι εισήχθησαν στη γειτονική Νορβηγία, το 2007, για την εξυπηρέτηση της πετρελαϊκής βιομηχανίας της Βόρειας Θάλασσας (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.5.3. Χρήσεις

Η κύρια χρήση του βαρύτη είναι ως παράγοντας στάθμισης στα υγρά διάτρησης πετρελαίου και αερίου ή αλλιώς ως «λάσπη γεώτρησης». Λεπτά αλεσμένος βαρύτης προστίθεται στο υγρό γεώτρησης για να αυξηθεί η πυκνότητα της στήλης του ρευστού πάνω από το γεωτρύπανο και έτσι να βοηθήσει στην αποφυγή έκρηξης (την ξαφνική ανεξέλεγκτη απελευθέρωση πεπιεσμένου αερίου ή υγρού). Ο βαρύτης είναι ο προτιμώμενος παράγοντας στάθμισης καθώς είναι μη διαβρωτικός, μη λειαντικός, αδιάλυτος και μη τοξικός (Bonel, 2005).

Λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του, ο βαρύτης χρησιμοποιείται ως πληρωτικό σε χρώματα και πλαστικά και αποτελεί σημαντική πηγή βαρίου για τη χημική βιομηχανία. Επιπλέον, χρησιμοποιείται στην παραγωγή λιθοπονίου, μιας λευκής χρωστικής ουσίας υψηλής απόδοσης που αποτελείται από ένα μείγμα χημικά κατακρημνισμένου και ασβεστοποιημένου θειούχου ψευδαργύρου και θεικού βαρίου. Περαιτέρω μικρές χρήσεις ως απορροφητής ακτινοβολίας γάμμα και ακτίνων Χ. Ο βαρύτης χρησιμοποιείται επίσης και στην κατασκευή γυαλιού για να ενισχύσει τη λάμψη και τη διαύγεια (Bonel, 2005).

2.5.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Ο βαρύτης δεν ανακυκλώνεται αυτή τη στιγμή. Ο βαρύτης που χρησιμοποιείται για την κατασκευή υπερπυκνωτών, θα μπορούσε να ανακυκλωθεί στο μέλλον (CRM Alliance, 2022). Στη βιομηχανία πετρελαίου έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ περιστασιακά ορισμένες δευτερεύουσες υποκαταστάσεις (π.χ. ιλμενίτης, σιδηρομετάλλευμα), αλλά καμία από αυτές δεν είναι κατάλληλη αντικατάσταση ή διαθέσιμη σε επαρκή ποσότητα (Enterprise and Industry European Commission, 2010)

2.5.5. Κόστος

Οι τιμές του βαρύτη κυμαίνονται ανάλογα με την απαιτούμενη ποσότητα επεξεργασίας, η οποία καθορίζεται από την τελική χρήση και την απαραίτητη ποιότητα. Ο βαρύτης γεώτρησης έχει τις χαμηλότερες τιμές, ενώ οι εφαρμογές πλήρωσης προσελκύουν τις υψηλότερες τιμές έπειτα από φυσική επεξεργασία λείανσης και κονιοποίησης. Οι τιμές του βαρύτη της Κίνας μειώθηκαν την τελευταία πενταετία από 131-135 δολάρια ανά τόνο, το 2012, σε 80-90 δολάρια ανά τόνο, το 2017, λόγω της μείωσης εξόρυξης πετρελαίου στις ΗΠΑ (CRM Alliance, 2022).

2.6. Βηρύλλιο

2.6.1. Γενικά

Το βηρύλλιο (Be) (εικόνα 8) είναι ένα ασημόλευκο, γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο, το οποίο είναι εξαιρετικά τοξικό. Οι μηχανικές και θερμικές του ιδιότητες σε σχέση με τη χαμηλή πυκνότητά του είναι ανώτερες από εκείνες όλων των άλλων υλικών. Είναι πολύ ελαφρύ και άκαμπτο με πυκνότητα 30% μικρότερη από το αλουμίνιο και 3 φορές μεγαλύτερη ακαμψία από το τιτάνιο (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Το βηρύλλιο είναι ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο του φλοιού της γης, καθώς είναι κατώτερο από 6 ppm, που σημαίνει ότι είναι το νούμερο 32 στη σειρά αφθονίας. Είναι ένα υποπροϊόν από κοιτάσματα αστρίων και εξάγεται κυρίως από τη βήρυλλο (Enterprise and Industry European Commission, 2010).



Εικόνα 8: βηρύλλιο
(<https://chemistrytalk.org/beryllium-element/>)



Εικόνα 9: βερτραντίτης
(<https://www.mindat.org/photo-1027925.html>)

2.6.2. Παραγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, με αφθονία 6 ppm στον φλοιό της γης, το βηρύλλιο είναι ένα σπάνιο στοιχείο. Ωστόσο, εμφανίζεται συγκεντρωμένο σε ορισμένα μέταλλα, κυρίως στα ορυκτά βήρυλλο και βερτραντίτη (εικόνα 9). Οι παγκόσμιοι πόροι υπολογίζονται σε 80.000 τόνους, εκ των οποίων το 65% βρίσκεται στις Ηνωμένες Πολιτείες. Λόγω της στρατιωτικής συνάφειας του βηρυλλίου, οι πληροφορίες για τα αποθέματα και τις εφαρμογές είναι περιορισμένες (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Η ζήτηση περιορίζεται από το κόστος. Το βηρύλλιο δεν εξορύσσεται στον Ευρωπαϊκό Οικονομικό Χώρο (EOX). Οι παγκόσμιοι παραγωγοί μετάλλου βηρυλλίου, κραμάτων βηρυλλίου και οξειδίου του βηρυλλίου βρίσκονται στις ΗΠΑ, το Καζακστάν, την Ιαπωνία και την Κίνα (CRM Alliance, 2022). Ωστόσο, δεδομένων των εκτιμώμενων παγκόσμιων αποθεμάτων και της ετήσιας χρήσης, φαίνεται ότι στις ΗΠΑ υπάρχει άφθονη προσφορά μεταλλευμάτων από τα οποία παράγονται όλα τα υλικά με βάση το Βηρύλλιο, αποθέματα που θα μπορούσαν να ικανοποιήσουν τη ζήτηση της ΕΕ και της παγκόσμιας ζήτησης για περισσότερα από 100 χρόνια με τους τρέχοντες ρυθμούς χρήσης. (Enterprise and Industry European Commission, 2010)

2.6.3. Χρήσεις

Το μέταλλο βηρύλλιο χρησιμοποιείται σε διακριτά εξαρτήματα εξειδικευμένου εξοπλισμού υψηλής τεχνολογίας, όπου το χαμηλό βάρος και η υψηλή ακαμψία είναι σημαντικές ιδιότητες π.χ. αεροδιαστημικό εξοπλισμό, αυτοκινητοβιομηχανία. Το μεγαλύτερο μέρος του βηρυλλίου χρησιμοποιείται για στρατιωτικούς σκοπούς. Λόγω της υψηλής τιμής του και της τοξικότητάς του χρησιμοποιείται μόνο σε μικρές ποσότητες στον αστικό τομέα (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Ακόμη, χρησιμοποιείται για ηλεκτρονικό εξοπλισμό, κινητά τηλέφωνα, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, για οικιακές συσκευές καθώς και σε τομείς ιατρικού εξοπλισμού. Το βηρύλλιο είναι γνωστό για την υψηλή διαφάνειά του στις ακτίνες X, καθιστώντας το, έτσι, απαραίτητο για ιατρικά συστήματα ακτινογραφιών και αξονικών τομογράφων (CRM Alliance, 2022).

2.6.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το βηρύλλιο δεν ανακυκλώνεται από τελικά προϊόντα. Ως εκ τούτου, το ποσοστό εισροών ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής έχει οριστεί στο 0%. Η ανάκτηση καθαρού μετάλλου βηρυλλίου από τα τελικά προϊόντα είναι εξαιρετικά δύσκολη. Ωστόσο, υπάρχει δυνατότητα ανάκτησής του από προϊόντα με βάση το βηρύλλιο. Το 2013 η δευτερογενής παραγωγή βηρυλλίου από ανακυκλωμένα υλικά ήταν μεταξύ 100 και 135 τόνων, που αντιστοιχεί περίπου στο 20% της παγκόσμιας ζήτησης (CRM Alliance, 2022).

Λόγω του υψηλού κόστους του, το βηρύλλιο χρησιμοποιείται μόνο σε εφαρμογές όπου οι ιδιότητές του είναι ζωτικής σημασίας. Επομένως είναι δύσκολο να υποκατασταθεί. Ωστόσο, ορισμένα οργανικά σύνθετα υλικά, υψηλής αντοχής τύποι αλουμινίου, πυρολυτικός γραφίτης, καρβίδιο του πυριτίου, χάλυβας ή τιτάνιο μπορούν να αντικαταστήσουν το μέταλλο του βηρυλλίου ή τα σύνθετα βηρυλλίου. Υπάρχουν μερικά ακόμη πιθανά υποκατάστατα σε συγκεκριμένα κράματα, αλλά συχνά συνδέονται με απώλεια απόδοσης (Enterprise and Industry European Commission, 2010)

2.6.5. Κόστος

Η τιμή εξαρτάται από την μορφή του βηρυλλίου και κυμαίνεται: 300-1500€/kg για πλήρως κατεργασμένο αεροδιαστημικό συστατικό καθαρού βηρυλλίου, 200-500€/kg για αεροδιαστημικό συστατικό χυτού αλουμινίου περιεκτικότητας 39% σε βηρύλλιο, 20-50€/kg κράματος χαλκού και 2% βηρυλλίου σε χύμα μορφή ή μορφή λωρίδας και 12-20€/kg κράματος χαλκού και 0,3% βηρυλλίου υπό μορφή λωρίδας (CRM Alliance, 2022).

Το βισμούθιο (εικόνα 10) είναι ένα πολύ εύθραυστο μέταλλο υψηλής πυκνότητας, με ροζ μεταλλική λάμψη, με χαμηλό σημείο τήξης (271°C). Απαντάται φυσικά στα ορυκτά βισμούθινίτη (σουλφίδιο) (εικόνα 11), βισμούτίτη (ανθρακικό) και βισμίτη (οξείδιο). Πολύ σπάνια εξάγεται ως κύριο μέταλλο, αλλά κυρίως ως υποπροϊόν μολύβδου και βολφραμίου (CRM Alliance, 2022).



Εικόνα 10: βισμούθιο
(<https://www.mindat.org/photo-841637.html>)



Εικόνα 11: βισμούθινίτης και χαλαζίας
(<https://www.mindat.org/photo-405553.html>)

2.7.2. Παραγωγή

Ο κινεζικός έλεγχος των πρώτων βημάτων της αγοράς βισμούθιου ήταν μια σημαντική πτυχή για την κρισιμότητα αυτού του μετάλλου. Η Κίνα έγινε ένας από τους μοναδικούς παραγωγούς βισμούθιου μειώνοντας το κόστος παραγωγής και αυξάνοντας τις παραγωγικές δυνατότητες στις αρχές της δεκαετίας του 2000. Στη συνέχεια, ανακοίνωσε τη μείωση της παραγωγής λόγω περιβαλλοντικών ζητημάτων και ζητημάτων ασφάλειας των ορυχείων, σε συνδυασμό με περιορισμούς στις εξαγωγές. Έτσι, κατόρθωσε να επιτύχει τον στόχο της περιορίζοντας την προσφορά στον υπόλοιπο κόσμο και να γίνει με διαφορά ο μεγαλύτερος παραγωγός τα επόμενα χρόνια (European Commission, 2020).

Για τα αποθέματα, η μόνη αναφορά σε παγκόσμιο επίπεδο είναι από το USGS. Γνωστές χώρες με αποθέματα βισμούθιου είναι το Βιετνάμ, το Μεξικό, η Βολιβία και ο Καναδάς. Ωστόσο, οι εκτιμήσεις αυτές παραμένουν αμετάβλητες εδώ και πολλά χρόνια (εκτός από το Βιετνάμ) και είναι πιθανόν να είναι ελλιπείς, καθώς βασίζονται στην περιεκτικότητα σε βισμούθιο μόνο των μεταλλευμάτων μολύβδου, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η περιεκτικότητα σε βισμούθιο στα μεταλλεύματα χαλκού και βολφραμίου (European Commission, 2020).

2.7.3. Χρήσεις

Το βισμούθιο θεωρείται «οικολογικό» υλικό. Κατά συνέπεια, ο πρώτος τομέας εφαρμογής του είναι οι βιομηχανίες φαρμάκων και ζωοτροφών (62% των συνολικών χρήσεων των χημικών προϊόντων βισμούθιου). Στη σύγχρονη ιατρική, οι ενώσεις του βισμούθιου εφαρμόζονται κλινικά κυρίως για γαστρεντερικές διαταραχές ως παράγοντες κατά του έλκους. Η χρήση του βισμούθιου παρατηρείται επίσης στην πυρηνική ιατρική, στις αντικαρκινικές και αντιμικροβιακές μελέτες (European Commission, 2020).

Η δεύτερη σημαντικότερη χρήση (28%) είναι τα εύτηκτα κράματα. Το βισμούθιο χρησιμοποιείται κυρίως ως υποκατάστατο των πιο επιβλαβών μετάλλων στις κολλήσεις (π.χ. μόλυβδος). Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν μεταλλουργικά πρόσθετα και διάφορες άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως επιχρίσματα, χρωστικές ουσίες και ηλεκτρονικές συσκευές (European Commission, 2020).

Με την αυξανόμενη εστίαση στη μείωση της κατανάλωσης μολύβδου σε παγκόσμιο επίπεδο, τα κράματα βισμούθιου έχουν βρεθεί ως αποτελεσματικά υποκατάστατα. Το χαμηλό σημείο τήξης του έχει αυξήσει τη χρήση του στα ηλεκτρονικά και η χαμηλή τοξικότητά του το καθιστά ιδανικό για χρήση σε μηχανήματα επεξεργασίας τροφίμων και χάλκινους σωλήνες νερού. Η ιατρική βιομηχανία έχει επίσης διαπιστώσει ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό στη θωράκιση με ακτίνες X (European Commission, 2020).

2.7.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το βισμούθιο δεν είναι ανακυκλώσιμο στις περισσότερες εφαρμογές του. Παρόλα αυτά, η ανακύκλωση του βισμούθιου σε κράματα είναι δυνατή αλλά προς το παρόν υποανάπτυκτη. Η ανακύκλωσή του θα μπορούσε να γίνει όταν χρησιμοποιείται σε κράματα συγκόλλησης που βρίσκονται σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό, ωστόσο απαιτείται περισσότερη έρευνα (CRM Alliance, 2022).

Υποκατάστατα του βισμούθιου υπάρχουν σε πολλές εφαρμογές, καθώς σε ορισμένες από αυτές χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της μη τοξικότητάς του ως υποκατάστατο ήδη υπαρχόντων υλικών (μέταλλα). Σε φαρμακευτικές εφαρμογές π.χ., μπορεί να αντικατασταθεί από αλουμίνη, ασβέστιο και ανθρακικό άλας. Οι ρητίνες μπορούν να αντικαταστήσουν τα κράματα βισμούθιου για τη συγκράτηση μεταλλικών σχημάτων κατά τη διάρκεια της κατεργασίας. Τα κράματα ελεύθερης κατεργασίας μπορούν να περιέχουν μόλυβδο, σελήνιο ή τελλούριο ως υποκατάσταση του βισμούθιου (European Commission, 2020).

2.7.5. Κόστος

Κατά την τελευταία δεκαετία, οι τιμές του βισμούθιου παρουσίασαν έντονες διακυμάνσεις. Αυξήθηκαν δραματικά το 2007, μετά την κρατική προσπάθεια συγκέντρωσης της παραγωγής βισμούθιου στην Κίνα. Αυτό οδήγησε στο κλείσιμο πολυάριθμων μεταλλουργείων στη χώρα. Η παγκόσμια χρηματοπιστωτική κρίση επανάφερε το βισμούθιο σε τιμές κοντά στα 15 δολάρια ανά κιλό το 2009 (CRM Alliance, 2022).

2.8. Βολφράμιο

2.8.1. Γενικά

Το βολφράμιο είναι ένα σκληρό, σπάνιο μέταλλο. Απαντάται στη Γη σχεδόν αποκλειστικά σε χημικές ενώσεις. Στα σημαντικά μεταλλεύματά του περιλαμβάνονται ο βολφραμίτης και ο σεελίτης (εικόνα 12). Είναι αξιοσημείωτο για τη στιβαρότητά του και έχει το υψηλότερο σημείο τήξης από όλα τα στοιχεία. Η υψηλή πυκνότητά του είναι 19,3 g/cm³, συγκρίσιμη με το ουράνιο και τον χρυσό (European Commission, 2020).



Εικόνα 12: σεελίτης
(<https://www.mindat.org/photo-800153.html>)

2.8.2. Παραγωγή

Το 2011, η συνολική παγκόσμια παραγωγή ήταν σχεδόν 73.000 τόνοι βολφραμίου. Το βολφράμιο παράγεται σε περίπου 20 χώρες. Η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός βολφραμίου στον κόσμο εδώ και πολλά χρόνια (Brown & Pitfield, 2014). Εδώ και περισσότερα από 10 χρόνια, η Κίνα δεν επιτρέπει την εξαγωγή συμπυκνωμάτων βολφραμίου (European Commission, 2020).

Την περίοδο 2012-2016, οι μεγάλοι παραγωγοί συμπυκνωμάτων βολφραμίου εκτός Κίνας ήταν η Βολιβία, ο Καναδάς, η Ρωσία, η Ρουάντα και το Βιετνάμ. Η παραγωγή μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων βολφραμίου από τον Καναδά τερματίστηκε το 2015. Η

Βολιβία, η Ρωσία, η Ρουάντα και το Βιετνάμ επέβαλαν φόρο στις εξαγωγές των μεταλλευμάτων βολφραμίου (European Commission, 2020).

2.8.3. Χρήσεις

Λόγω των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων του, το βολφράμιο χρησιμοποιείται για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η πλειονότητά του χρησιμοποιείται για σκληρά μέταλλα, των οποίων το κύριο συστατικό είναι το καρβίδιο του βολφραμίου. Χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή στη φθορά ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, τα σκληρά μέταλλα χρησιμοποιούνται για εργαλεία κοπής και διάτρησης. Παρόμοιες ιδιότητες προκύπτουν από την προσθήκη βολφραμίου στον χάλυβα (European Commission, 2020).

Το ευρύτερο φάσμα εφαρμογών αντιπροσωπεύουν τα κράματα βολφραμίου. Χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία φωτισμού, στην ηλεκτρική και ηλεκτρονική τεχνολογία, στην τεχνολογία υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. φούρνοι, σταθμοί παραγωγής ενέργειας), στη συγκόλληση, στη διάβρωση με σπινθήρες, στα διαστημικά ταξίδια και στις συσκευές αεροσκαφών, καθώς και στην τεχνολογία λέιζερ (European Commission, 2020).

2.8.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση αποτελεί σημαντικό στοιχείο της παγκόσμιας προσφοράς βολφραμίου. Υπολογίζεται ότι πάνω από το 30% της συνολικής παγκόσμιας προσφοράς προέρχεται από ανακυκλωμένες πηγές. Σε ορισμένες χώρες το ποσοστό αυτό είναι πολύ υψηλότερο, για παράδειγμα στις ΗΠΑ το 46% της προσφοράς βολφραμίου προέρχεται από ανακυκλωμένο υλικό. Η βιομηχανία επεξεργασίας βολφραμίου είναι σε θέση να επεξεργάζεται σχεδόν κάθε είδους θραύσματα και απόβλητα που περιέχουν βολφράμιο για την ανάκτηση αυτού και, εάν υπάρχουν, άλλων πολύτιμων συστατικών (Brown and Pitfield, 2014).

Λόγω του μοναδικού συνδυασμού ιδιοτήτων του βολφραμίου, υπάρχουν περιορισμένες επιλογές για υποκατάσταση σε πολλές εφαρμογές, ιδίως όταν απαιτείται βέλτιστη απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε αντίθεση με πολλά άλλα μέταλλα, δεν υπάρχουν υποκατάστατα του βολφραμίου που να μην συνεπάγονται σημαντική αύξηση του κόστους και συμβιβασμό στην απόδοση του προϊόντος. Στις αεροδιαστημικές και αμυντικές βιομηχανίες, όπου η απόδοση του προϊόντος είναι υψίστης σημασίας, η υποκατάσταση γενικά αποφεύγεται (Brown and Pitfield, 2014).

Τα πιθανά υποκατάστατα των καρβιδίων του βολφραμίου ή των σκληρών μετάλλων περιλαμβάνουν καρβίδια με βάση το μολυβδαίνιο, το νιόβιο ή το τιτάνιο, κεραμικά, κεραμικά-μεταλλικά σύνθετα υλικά και χάλυβες εργαλείων. Οι περισσότερες από αυτές τις

επιλογές μειώνουν, αντί να υποκαθιστούν, την ποσότητα του χρησιμοποιούμενου βολφραμίου (U.S.G.S., 2022).

Για άλλες εφαρμογές, οι χάλυβες από μολυβδαίνιο μπορούν να υποκαταστήσουν τους χάλυβες από βολφράμιο, ο φωτισμός που βασίζεται σε συμπαγείς λαμπτήρες φθορισμού, λαμπτήρες αλογόνου χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και διόδους εκπομπής φωτός (LED) υποκαθιστούν σταδιακά την παραδοσιακή χρήση βολφραμίου στα νήματα λαμπτήρων, το απεμπλουτισμένο ουράνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βάρη και αντίβαρα, καθώς και σε θωρακισμένα βλήματα, αντί για κράματα βολφραμίου, αλλά γενικά το βολφράμιο έχει υποκαταστήσει το απεμπλουτισμένο ουράνιο για λόγους τόσο υγείας, όσο και περιβαλλοντικούς (Brown and Pitfield, 2014).

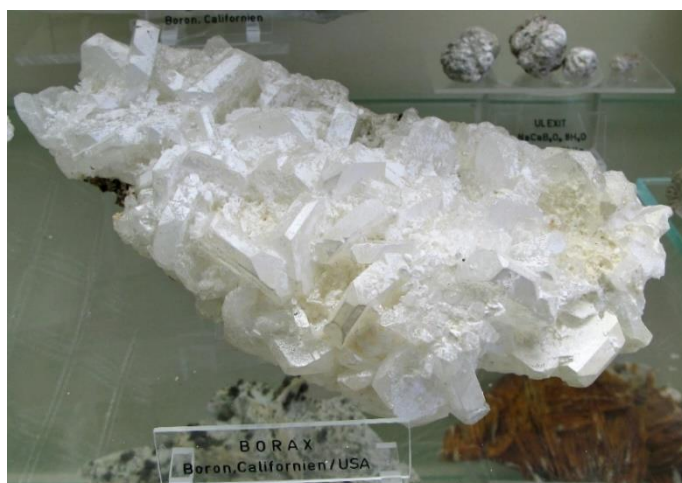
2.8.5. Κόστος

Οι τιμές του βολφραμίου παρουσιάζουν αρκετές διακυμάνσεις τα τελευταία δεκαπέντε έτη. Το 2012 η τιμή του εκτοξεύτηκε περίπου στα 360 δολάρια ανά μετρικό τόνο, από τα 150 δολάρια ανά μετρικό τόνο που ήταν το 2009. Έπειτα ξεκίνησε μια πτωτική τάση έως και το 2016 όπου οι τιμές άρχισαν να αυξάνονται και πάλι (European Commission, 2020).

2.9. Βορικά άλατα

2.9.1. Γενικά

Τα βορικά άλατα (εικόνα 13) είναι φυσικά ορυκτά που περιέχουν βόριο, το πέμπτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα. Ίχνη υπάρχουν σε βράχους, στο έδαφος και στο νερό. Το στοιχείο βόριο δεν υπάρχει από μόνο του στη φύση. Είναι απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για την παραγωγική ανάπτυξη των φυτών και είναι ένα από τα επτά βασικά μικροθρεπτικά συστατικά για τα φυτά σύμφωνα με τον Κανονισμό Λιπασμάτων της ΕΕ (2003/2003/EC) (CRM Alliance, 2022).



Εικόνα 13: βόρακας (ένυδρο ορυκτό του βορίου)
([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Borax_\(teilweise_durchscheinend\)_-_Boron,_Californien,_USA.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Borax_(teilweise_durchscheinend)_-_Boron,_Californien,_USA.jpg))

Παρά τους εκατομμύρια τόνους βιομηχανικών βορικών αλάτων που εξορύσσονται, υποβάλλονται σε επεξεργασία και διανέμονται σε όλο τον κόσμο κάθε χρόνο, πολύ μεγαλύτερες ποσότητες βορίου μεταφέρονται σε όλο τον πλανήτη μέσω φυσικών δυνάμεων. Η βροχή, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η συμπύκνωση και άλλες ατμοσφαιρικές δραστηριότητες, αναδιανέμουν τουλάχιστον διπλάσιο βόριο από όλες τις εμπορικές πρακτικές μαζί (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.9.2. Παραγωγή

Σύμφωνα με το USGS, τα αποθέματα βορικών αλάτων είναι αρκετά μεγάλα σε όλες τις μεγάλες χώρες παραγωγής. Η παραγωγή βορικών αλάτων στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι εμπιστευτική, επομένως ο συνολικός αριθμός παγκόσμιας παραγωγής εξαιρεί την παραγωγή των ΗΠΑ (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή φυσικών βορικών αλάτων είναι περίπου 4.594.840 τόνοι, κατά μέσο όρο από το 2012 έως το 2016. Η Τουρκία είναι ο πρώτος παραγωγός με μερίδιο 43% της παγκόσμιας παραγωγής ορυχείων και έχοντας σχεδόν τα τρία τέταρτα των συνολικών αποθεμάτων βορίου στον κόσμο. Ακολουθείται από τις ΗΠΑ που αντιπροσωπεύουν το ένα τέταρτο (25%) της παγκόσμιας παραγωγής. Όσον αφορά τα εξευγενισμένα βορικά, δεν υπάρχουν επίσημα στοιχεία για την παγκόσμια παραγωγή, όμως μπορεί να συναχθεί ότι οι ΗΠΑ προμηθεύουν την πλειοψηφία των επεξεργασμένων βορικών αλάτων (67%), ακολουθούμενες από τη Χιλή (9%) (European Commission, 2020).

2.9.3. Χρήσεις

Τα βορικά άλατα αποτελούν βασικό υλικό για την παραγωγή υαλοβάμβακα, βοριοπυριτικού γυαλιού, κεραμικών και λιπασμάτων. Αυτές οι εφαρμογές αντιπροσωπεύουν πάνω από τα τρία τέταρτα της κατανάλωσής τους. Τα βορικά άλατα έχουν επίσης εφαρμογές σε κατασκευαστικές, μεταλλουργικές και χημικές βιομηχανίες (European Commission, 2020).

Η βιομηχανία γυαλιού κυριαρχεί στη ζήτηση βορικών αλάτων παγκοσμίως. Φυσικά ή επεξεργασμένα βορικά άλατα μπορούν να προστεθούν ως πρώτες ύλες κατά την κατασκευή γυαλιού ανάλογα με την εφαρμογή και την απαιτούμενη ποιότητα. Το βόριο στο βοριοπυριτικό γυαλί προσδίδει αυξημένη μηχανική αντοχή και αντίσταση στη χημική διάβρωση, καθώς και βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και θερμικά σοκ λόγω χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής. Επιπλέον, η προσθήκη βορίου στο τήγμα του γυαλιού διευκολύνει τη διαδικασία παραγωγής, καθώς μειώνει τη θερμοκρασία τήξης της

παρτίδας γυαλιού, ευνοεί την ινοποίηση και αναστέλλει την κρυστάλλωση του γυαλιού (European Commission, 2020).

Τα βορικά άλατα είναι ένα απαραίτητο μικροθρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη των φυτών, την απόδοση των καλλιεργειών και την ανάπτυξη των σπόρων. Αν και απαιτούνται μόνο μικρές ποσότητες βορικών αλάτων, η έλλειψή τους στο έδαφος μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις στις καλλιέργειες (European Commission, 2020).

Επιπλέον τα βορικά άλατα χρησιμοποιούνται και σε διάφορα απορρυπαντικά και καθαριστικά καθώς ενισχύουν την αφαίρεση λεκέδων και την λεύκανση, παρέχουν αλκαλικό ρυθμιστικό διάλυμα, μαλακώνουν το νερό και ενισχύουν την απόδοση των επιφανειοδραστικών απορρυπαντικών και καθαριστικών (European Commission, 2020).

Περαιτέρω χρήσεις των βορικών αλάτων βρίσκουμε στην επεξεργασία ξύλου, καθώς εμποδίζουν την αποσύνθεση των μυκητών και είναι θανατηφόρα για τους τερμίτες και άλλους οργανισμούς που καταστρέφουν το ξύλο. Τέλος, για λόγους ασφαλείας, η χρήση βορικών αλάτων είναι απαραίτητη στους πυρηνικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (CRM Alliance, 2022).

2.9.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Όπως προαναφέρθηκε, οι κυριότερες χρήσεις των βορικών αλάτων είναι στο γυαλί, στην παραγωγή κεραμικών και στα λιπάσματα. Η ανακύκλωσή τους από αυτά τα προϊόντα δεν είναι επί του παρόντος τεχνολογικά εφικτή, διότι οι χρήσεις αυτές είναι διασκορπιστικές και έτσι δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός του (CRM Alliance, 2022). Σύμφωνα με το USGS, αυτή η κατάσταση μπορεί να αλλάξει στο μέλλον. Η χρήση των βορικών αλάτων στις εφαρμογές αυτές δεν εμποδίζει την ανακύκλωση αυτών των προϊόντων.

Κατά την αξιολόγηση της κρισιμότητας, δεν θεωρείται ότι υπάρχει υποκατάστατο για τη χρήση βορικών αλάτων στις εφαρμογές γυαλιού, κεραμικών και λιπασμάτων. Οι υπόλοιπες εφαρμογές δεν αξιολογήθηκαν λόγω του ότι το μερίδιο τους στις συνολικές τελικές χρήσεις είναι μικρότερο από 10%. Ωστόσο, υπάρχουν υποκατάστατα για τα συντηρητικά ξύλου, τα σαπούνια (άλατα λιπαρών οξέων με νάτριο και κάλιο), τα απορρυπαντικά (υπερκαρβονικό νάτριο που απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία για να υποστεί υδρόλυση) και τις λευκαντικές ουσίες (χλώριο). Τέλος, η υποκατάσταση του βορίου σε μεταλλικές εφαρμογές δεν φαίνεται πρακτική λόγω των πολυάριθμων χρήσεων (European Commission, 2020).

2.9.5. Κόστος

Τα βορικά άλατα κοστολογούνται και πωλούνται με βάση την περιεκτικότητά τους σε οξείδιο του βορίου (B_2O_3), η οποία ποικίλλει ανάλογα με το μέταλλευμα και την ένωση βορίου και ανάλογα με την απουσία ή την παρουσία ασβεστίου και νατρίου. Η μοναδιαία αξία των εισαγωγών φυσικών βορικών αλάτων στην ΕΕ κυμαίνεται μεταξύ 243 και 290 ευρώ ανά τόνο κατά την περίοδο 2010-2018 ως ετήσιος μέσος όρος. Οι τιμές ήταν σταθερές κατά τη δεκαετία του 1990 έως τα μέσα της δεκαετίας του 2000, αντικατοπτρίζοντας την ισορροπία μεταξύ προσφοράς και ζήτησης στην αγορά. Έκτοτε, οι τιμές των βορικών αλάτων ακολουθούν πτωτική τάση (European Commission, 2020).

2.10. Βωξίτης

2.10.1. Γενικά

Ο βωξίτης (εικόνα 14) είναι η κύρια πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου. Πρόκειται για ένα ετερογενές μέταλλευμα που αποτελείται κυρίως από ορυκτά που περιέχουν αλουμίνιο (γκιψίτης, μπαιμίτης και διάσπορο) με ποικίλες ποσότητες διοξειδίου του πυριτίου, οξειδίων του σιδήρου και άλλων συναφών ορυκτών. Ο βωξίτης εξευγενίζεται σε ένα ενδιάμεσο προϊόν, την αλουμίνα, η οποία στη συνέχεια τήκεται σε αλουμίνιο (European Commission, 2020).



Εικόνα 14: βωξίτης
(<https://www.mindat.org/photo-554050.html>)

2.10.2. Παραγωγή

Η παγκόσμια παραγωγή βωξίτη ανέρχεται σε περίπου 280 εκατομμύρια τόνους ετησίως, με κύριους παραγωγούς την Αυστραλία, την Κίνα, την Αμερική, την Ινδία και την Βραζιλία.

Η εξορυκτική παραγωγή βωξίτη στην Ευρώπη είναι περίπου 2 εκατ. τόνοι ετησίως, με το 92% να παράγεται στην Ελλάδα (Arndt and Ganino 2012, European Commission, 2020).

Για να αποσπάσουμε το μέταλλο του αλουμινίου από τα οξείδια και τα υδροξείδια που είναι τα ορυκτά του κοιτάσματος στον βωξίτη, χρειάζεται αρκετή ηλεκτρική ενέργεια, κάτι το οποίο η Ισλανδία έχει σε περίσσεια. Έτσι, ο βωξίτης αποστέλνεται από την Αυστραλία, μετατρέπεται στην Ισλανδία σε αλουμίνα και έπειτα αποστέλνεται ξανά στις αγορές της Ευρώπης και της Αμερικής. Στην Ισλανδία το κόστος της ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με άλλες χώρες. Επιπλέον η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από ανανεώσιμες πηγές που απελευθερώνουν ελάχιστες ποσότητες CO₂ στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με την Αυστραλία που το 76% της ηλεκτρικής ενέργειας παράγεται από άνθρακα. (Arndt and Ganino, 2012).

2.10.3. Χρήσεις

Η πλειονότητα του βωξίτη που εξορύσσεται παγκοσμίως εξευγενίζεται σε αλουμίνα και το υπόλοιπο καταναλώνεται άμεσα για μη μεταλλουργικές εφαρμογές. Οι μη μεταλλουργικές εφαρμογές του βωξίτη, συμπεριλαμβανομένων εκείνων της αλουμίνας χημικής ποιότητας, εντοπίζονται στα πυρίμαχα υλικά, το τσιμέντο, τα λειαντικά και τα χημικά (European Commission, 2020).

Οι χημικές χρήσεις του βωξίτη περιλαμβάνουν την παραγωγή θεικού αργιλίου, χλωριούχου αργιλίου και φθοριούχου αργιλίου ή αργιλικού νατρίου. Οι εφαρμογές του σε κεραμικά, πρόσθετα για υγρά γεώτρησης πετρελαίου και φυσικού αερίου, σε ροή συγκόλλησης, ως ρυθμιστικό σκωρίας και σε οδοστρώματα περιλαμβάνονται σε αυτή την κατηγορία (European Commission, 2020).

2.10.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Όπως προαναφέρθηκε, ο βωξίτης χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή αλουμινίου, το οποίο είναι πολύ εύκολο να ανακυκλωθεί, καθώς το μέταλλο δεν χάνει την ποιότητά του και μπορεί να ανακυκλωθεί πολλές φορές. Έτσι, με την ανακύκλωση του αλουμινίου, μπορεί να εξοικονομηθεί η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή καθαρού αλουμινίου από βωξίτη. Με άλλα λόγια, η ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή ενός κουτιού αλουμινίου από βωξίτη είναι η ίδια με την ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή έως και 30 κουτιών ανακυκλωμένου αλουμινίου. Αναφέρεται ότι κάθε τόνος αλουμινίου που ανακυκλώνεται έχει ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση πέντε τόνων βωξίτη (CRM Alliance, 2022).

Ο βωξίτης είναι η μόνη πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμίνας. Αν και επί του παρόντος δεν είναι οικονομικά ανταγωνιστική με τον βωξίτη, οι τεράστιοι πόροι αργίλου είναι τεχνικά εφικτές πηγές αλουμίνας. Άλλες πρώτες ύλες, όπως ο αλουνίτης, ο ανορθοσίτης, ο καολίνης και η ιπτάμενη τέφρα, προσφέρουν πρόσθετες δυνητικές πηγές αλουμίνας (U.S.G.S., 2022).

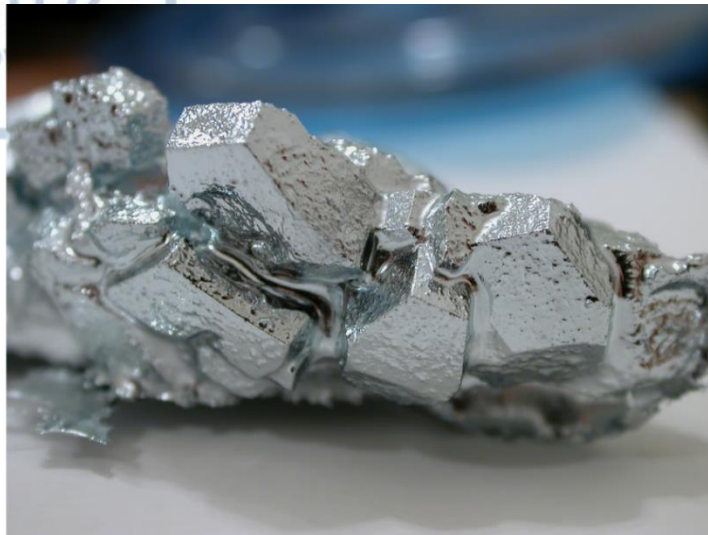
2.10.5. Κόστος

Ο βωξίτης μεταλλουργικής ποιότητας διακινείται κυρίως με μακροπρόθεσμα συμβόλαια, οι τιμές των οποίων δεν δημοσιεύονται γενικά. Από τον Ιούνιο του 2013 έως τον Ιούνιο του 2018, οι τιμές του βωξίτη στην Κίνα κυμάνθηκαν από 36 έως 68 ευρώ ανά τόνο, με μέσο όρο 47 ευρώ ανά τόνο (European Commission, 2020). Ενώ ο βωξίτης συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με την παραγωγή αλουμινίου, οι εξελίξεις της τιμής του τείνουν να είναι ανεξάρτητες από τις τιμές του αλουμινίου (CRM Alliance, 2022).

2.11. Γάλλιο

2.11.1. Γενικά

Το γάλλιο (εικόνα 15) είναι ένα μαλακό, ασημένιο μεταλλικό στοιχείο. Είναι εξαιρετικός αγωγός τόσο του ηλεκτρισμού όσο και της θερμότητας, έχει πολύ χαμηλό σημείο τήξης (30°C) και είναι μαγνητικό υλικό (European Commission, 2020). Είναι διασκορπισμένο σε μικρές ποσότητες σε πολλά ορυκτά και πετρώματα, όπου υποκαθιστά στοιχεία παρόμοιου μεγέθους και φορτίου, όπως το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος. Για παράδειγμα, το γάλλιο βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σε ορυκτά που περιέχουν αλουμίνιο, όπως το διάσπορο, ο μπαμίτης και ο γυνίτης, τα οποία σχηματίζουν κοιτάσματα βωξίτη, όπως επίσης και στον σφαλερίτη που βρίσκεται σε πολλά κοιτάσματα ορυκτών. Σήμερα, το μέταλλο γαλλίου παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν της επεξεργασίας του μεταλλεύματος βωξίτη για την παραγωγή αλουμινίου. Μικρότερες ποσότητες μετάλλου γαλλίου παράγονται από την επεξεργασία του μεταλλεύματος σφαλερίτη για την παραγωγή ψευδαργύρου. Το Γεωλογικό Ινστιτούτο των ΗΠΑ εκτιμά ότι οι παγκόσμιοι πόροι γαλλίου στον βωξίτη υπερβαίνουν το 1 δισεκατομμύριο χιλιόγραμμα και ότι σημαντική ποσότητα γαλλίου θα μπορούσε να υπάρχει στα παγκόσμια αποθέματα ψευδαργύρου (Foley et al, 2017).



Εικόνα 15: καθαρό γάλλιο (<https://www.mindat.org/photo-712500.html>)

2.11.2. Παραγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, το γάλλιο εμφανίζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις σε κοιτάσματα άλλων μετάλλων. Το περισσότερο γάλλιο παράγεται ως υποπροϊόν της επεξεργασίας βωξίτη και το υπόλοιπο παράγεται από υπολείμματα επεξεργασίας ψευδαργύρου. Η μέση περιεκτικότητα του βωξίτη σε γάλλιο είναι 50 ppm. Το γάλλιο που περιέχεται στους παγκόσμιους πόρους βωξίτη εκτιμάται ότι υπερβαίνει το 1 εκατομμύριο τόνους, και μια σημαντική ποσότητα θα μπορούσε να περιέχεται στους παγκόσμιους πόρους ψευδαργύρου. Ωστόσο, λιγότερο από το 10% του γαλλίου στους πόρους βωξίτη και ψευδαργύρου είναι δυνητικά ανακτήσιμο (U.S.G.S., 2019).

Η μέση παγκόσμια ετήσια παραγωγή πρωτογενούς γαλλίου κατά την περίοδο 2012-2016 ανήλθε σε 214,5 τόνους ετησίως, με το 81% της παραγωγής να πραγματοποιείται στην Κίνα. Η παραγωγή πρωτογενούς γαλλίου στην ΕΕ αναφέρθηκε σε 19 τόνους ετησίως από τη Γερμανία και 1,6 τόνους ετησίως από την Ουγγαρία κατά την ίδια περίοδο (European Commission, 2020).

Η Κίνα, η Γερμανία, το Καζακστάν και η Ουκρανία ήταν οι κύριοι παραγωγοί, ενώ χώρες με μικρότερη παραγωγή ήταν η Ουγγαρία, η Ιαπωνία, η Λαϊκή Δημοκρατία της Κορέας και η Ρωσία. Η Κίνα, η Ιαπωνία, το Ηνωμένο Βασίλειο και οι Ηνωμένες Πολιτείες ήταν οι κύριοι παραγωγοί επεξεργασμένου γαλλίου. Οι εισαγωγές γαλλίου στην Ιαπωνία και τις Ηνωμένες Πολιτείες (τις δύο κύριες καταναλώτριες χώρες) χρησιμοποιήθηκαν ως βάση για την εκτίμηση της παγκόσμιας παραγωγής γαλλίου (Foley et al, 2017).

2.11.3. Χρήσεις

Οι τελικές χρήσεις του γαλλίου στην ΕΕ δεν έχουν αλλάξει από το 2010-2014. Εκτιμάται ότι το 70% της κατανάλωσης γαλλίου αφορά μικροκυκλώματα (Integrated Circuits), το 25% εφαρμογές φωτισμού (κυρίως τεχνολογία LED) και περίπου το 5% φωτοβολταϊκή τεχνολογία χαλκού-ίνδιου-σεληνίου-γαλλίου (CIGS) (European Commission, 2020).

Οι πιο κοινές ενώσεις γαλλίου που χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία των ημιαγωγών είναι το αρσενιούχο γάλλιο (GaAs) (92%) και το νιτρίδιο του γαλλίου (GaN) (8%). Ένας από τους λόγους για τους οποίους το GaN παράγεται σε μειωμένες ποσότητες είναι ότι το GaAs αποτελείται από δύο μέταλλα, ενώ το GaN σχηματίζεται από ένα μέταλλο και ένα αέριο, το οποίο είναι πολύ πιο δύσκολο και δαπανηρό να παραχθεί. Διαφορετικές τελικές χρήσεις απαιτούν διαφορετικές ποιότητες κρυστάλλου υποστρώματος, με τα μικροκυκλώματα και τις μικροκυματικές συσκευές να απαιτούν την υψηλότερη ποιότητα (European Commission, 2020).

Το GaAs είναι σε θέση να μετατρέπει τον ηλεκτρισμό απευθείας σε φως λέιζερ και χρησιμοποιείται στην κατασκευή οπτοηλεκτρονικών διατάξεων (δίοδοι λέιζερ, δίοδοι εκπομπής φωτός [LED], φωτοανιχνευτές και ηλιακές κυψέλες), οι οποίες είναι σημαντικές για αεροδιαστημικές και τηλεπικοινωνιακές εφαρμογές και βιομηχανικό και ιατρικό εξοπλισμό. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή πολύ εξειδικευμένων μικροκυκλωμάτων, ημιαγωγών και τρανζίστορ, τα οποία είναι απαραίτητα για αμυντικές εφαρμογές και υπολογιστές υψηλής απόδοσης. Για παράδειγμα, τα smartphones χρησιμοποιούν εξαρτήματα ημιαγωγών πλούσια σε GaAs (Foley et al, 2017).

Το GaN χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή LED και διόδων λέιζερ, ηλεκτρονικών ισχύος και ηλεκτρονικών ραδιοσυχνοτήτων. Επειδή τα τρανζίστορ ισχύος GaN λειτουργούν σε υψηλότερες τάσεις και με μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος από τις διατάξεις GaAs, οι εφαρμογές για προηγμένα προϊόντα με βάση το GaN αναμένεται να αυξηθούν στο μέλλον. Η τεχνολογία CIGS αναπτύχθηκε για την κατασκευή ελαφρών, εύκαμπτων και ανθεκτικών φωτοβολταϊκών λεπτών υμενίων που έχουν υψηλό συντελεστή απορρόφησης- τα χαρακτηριστικά αυτά έχουν πιθανές εφαρμογές στην κατασκευή αποδοτικών ηλιακών κυψελών (Foley et al, 2017).

Λόγω της υψηλής θερμοκρασίας βρασμού του, το γάλλιο χρησιμοποιείται για την κατασκευή θερμομέτρων σχεδιασμένων για τη μέτρηση πολύ υψηλών θερμοκρασιών, και λόγω του αργυρού χρώματος και της ικανότητάς του να σχηματίζει κράματα μετάλλων, χρησιμοποιείται για την κατασκευή λαμπρών κατόπτρων. Οι θεμελιώδεις ιδιότητες της

θερμικής συναγωγής σε υγρό μεταλλικό γάλλιο χρησιμοποιούνται για τη μελέτη πτυχών της πλανητικής και αστροφυσικής μαγνητουδροδυναμικής (Foley et al, 2017).

2.11.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Οι τρέχουσες διαδικασίες ανακύκλωσης ηλεκτρικών αποβλήτων και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, στις οποίες μπορεί να ανακτηθεί γάλλιο, επικεντρώνονται περισσότερο στην ανάκτηση άλλων πολύτιμων μετάλλων, όπως ο χαλκός, ενώ το γάλλιο καταλήγει ως πρόσμιξη στα ανακυκλώσιμα μέταλλα ή στα απόβλητα σκωρίας. Υπάρχουν λίγες εταιρείες στην ΕΕ που δραστηριοποιούνται στην ανακύκλωση του γαλλίου, κυρίως στη Γερμανία και τη Σλοβακία (CRM Alliance, 2022).

Όπως συμβαίνει με πολλά από τα εξειδικευμένα μέταλλα, το γάλλιο έχει ορισμένες μοναδικές ιδιότητες που καθιστούν δύσκολη την αντικατάστασή του σε ορισμένες περιπτώσεις ή που έχουν ως αποτέλεσμα χειρότερες επιδόσεις όταν γίνεται αντικατάσταση. Για παράδειγμα, το πυρίτιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί του GaAs σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, αλλά η απόδοση μετατροπής μειώνεται από 18-22% σε 8-15%. Η χρήση του γαλλίου ως ημιαγωγού έχει συνήθως ως αποτέλεσμα αυξημένη ταχύτητα, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και καλύτερη αντοχή στην ακτινοβολία σε σύγκριση με τις εναλλακτικές λύσεις που βασίζονται στο πυρίτιο (Butcher and Brown, 2014).

Παρά τα πλεονεκτήματα της χρήσης γαλλίου, υπάρχουν ορισμένες εξειδικευμένες εφαρμογές στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλα υλικά. Το γερμάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του GaAs σε ορισμένα ηλεκτρονικά συστήματα. Οι οθόνες υγρών κρυστάλλων οργανικής βάσης μπορούν να αντικαταστήσουν το γάλλιο σε ορισμένες εφαρμογές LED. Το φωσφίδιο του ινδίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διόδους λέιζερ υπέρυθρης ακτινοβολίας σε ένα περιορισμένο εύρος μηκών κύματος (Butcher and Brown, 2014).

2.11.5. Κόστος

Το γάλλιο δεν αποτελεί αντικείμενο διαπραγμάτευσης σε κανένα χρηματιστήριο μετάλλων και δεν υπάρχουν τερματικές ή προθεσμιακές αγορές όπου οι αγοραστές και οι πωλητές μπορούν να καθορίσουν μια επίσημη τιμή. Οι τιμές του γαλλίου διαπραγματεύονται διμερώς σε μακροπρόθεσμη βάση μεταξύ προμηθευτών και πελατών (European Commission, 2020).

Οι τιμές για το γάλλιο ποικίλλουν ανάλογα με τη μορφή και την καθαρότητα στην οποία διαπραγματεύεται. Σε γενικές γραμμές, το μέταλλο γαλλίου υψηλότερης καθαρότητας θα

έχει περίπου 200 δολάρια ανά χιλιόγραμμο υψηλότερη τιμή από τις κατηγορίες με χαμηλότερη καθαρότητα (Butcher and Brown, 2014).

Το 2011, οι τιμές του γαλλίου γνώρισαν μια άνευ προηγουμένου άνοδο (έως σχεδόν 1.000 US\$/kg). Ωστόσο, τα επόμενα χρόνια, υπήρξε μια σταδιακή πτώση των τιμών, που δεκαπλασιάστηκε σε ένα εύρος 150-200 \$ ανά κιλό μέχρι τις αρχές του 2017. Αυτή η ξαφνική πτώση προκλήθηκε κυρίως από την άφθονη υπερπροσφορά του στοιχείου στην Κίνα (CRM Alliance, 2022).

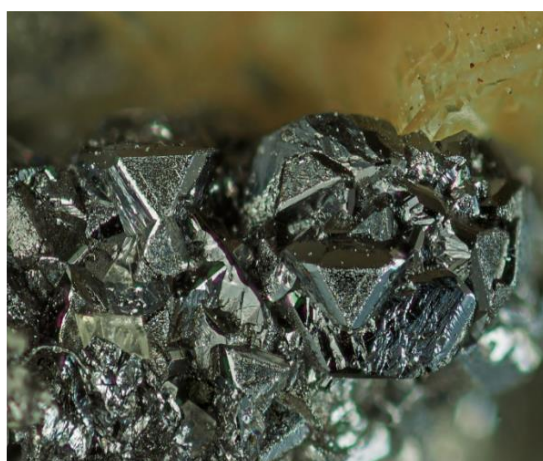
2.12. Γερμάνιο

2.12.1. Γενικά

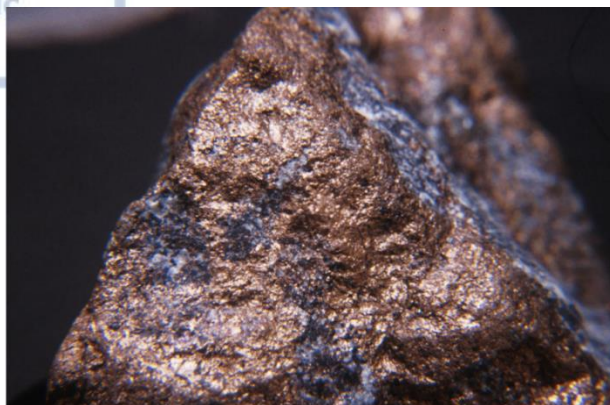
Το γερμάνιο (εικόνα 16) είναι ένα στιλπνό, σκληρό, εύθραυστο, κρυσταλλικό και γκριζόλευκο μεταλλοειδές της ομάδας του άνθρακα, χημικά παρόμοιο με τα γειτονικά του, κασσίτερο και πυρίτιο. Μοιάζει με μέταλλο, ωστόσο, εμφανίζει και μη μεταλλικά χαρακτηριστικά, όπως η ημιαγωγιμότητα. Το καθαρό γερμάνιο είναι ημιαγωγός, αντιδρά φυσικά και σχηματίζει σύμπλοκα με το οξυγόνο στη φύση. Επιπλέον είναι πολύ αντιδραστικό για να βρεθεί φυσικά στη Γη σε ελεύθερη (εγγενή) κατάσταση (European Commission, 2020). Το γερμάνιο μπορεί να ανακτηθεί από ορυκτά όπως ο γερμανίτης, ο αργυροδίτης (εικόνα 17) ή ο ρενιερίτης (εικόνα 18) και επίσης από τέφρες άνθρακα που παράγονται σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (Enterprise and Industry European Commission, 2010).



Εικόνα 16: καθαρό γερμάνιο
(<https://www.mindat.org/photo-710671.html>)



Εικόνα 17: αργυροδίτης
(<https://www.mindat.org/photo-637724.html>)



Εικόνα 18: ρηνιερίτης
(<https://www.mindat.org/photo-164282.html>)

2.12.2. Παραγωγή

Το γερμάνιο είναι ένα σπάνιο μέταλλο, με μέση συγκέντρωση στο φλοιό της Γης 1,6-2 ppm και 1,4 ppm στον ανώτερο φλοιό. Όπως συμβαίνει με πολλά δευτερεύοντα μέταλλα, το γερμάνιο δεν εμφανίζεται στη φύση σε στοιχειακή κατάσταση, αλλά βρίσκεται ως ίχνος μετάλλου σε διάφορα ορυκτά και μεταλλεύματα (European Commission, 2020). Από την καταγραφή των γνωστών κοιτασμάτων γερμανίου προκύπτει ότι τα θειούχα κοιτάσματα μολύβδου-ψευδαργύρου και τα κοιτάσματα λιγνίτη με υψηλό συντελεστή περιεκτικότητας σε γερμάνιο αποτελούν τους δύο σημαντικότερους τύπους γνωστών κοιτασμάτων γερμανίου, γεγονός που αντικατοπτρίζεται επίσης από την τρέχουσα παραγωγή γερμανίου, η οποία προέρχεται κυρίως από υπολείμματα τήξης ψευδαργύρου και τέφρες άνθρακα με υψηλό συντελεστή περιεκτικότητας σε γερμάνιο. Ωστόσο, η σχετική συμβολή των δύο αυτών πηγών στη συνολική παραγωγή παραμένει δύσκολο να εκτιμηθεί. Στην Κίνα χρησιμοποιούνται τόσο τα υπολείμματα των μεταλλείων ψευδαργύρου όσο και ο άνθρακας, ενώ στον Καναδά, έναν άλλο σημαντικό προμηθευτή, η παραγωγή γίνεται μόνο από μεταλλεύματα ψευδαργύρου (Frenzel, 2014).

Η μέση παγκόσμια παραγωγή γερμανίου από το 2012 έως το 2016 ήταν 122 τόνοι ετησίως. Η Κίνα ήταν ο σημαντικότερος παραγωγός με το 80% της παγκόσμιας παραγωγής, ακολουθούμενη από τη Ρωσία (5%), τις Ηνωμένες Πολιτείες και την Ιαπωνία (2% έκαστη) και μικρή παραγωγή από την Ουκρανία (1%). Η παραγωγή γερμανίου στην ΕΕ ήταν 12,6 τόνοι και εντοπίστηκε στη Φινλανδία. Ωστόσο, η παραγωγή στη Φινλανδία σταμάτησε το 2015 (European Commission, 2020).

2.12.3. Χρήσεις

Οι τρεις κύριες παγκόσμιες χρήσεις του γερμανίου είναι στις οπτικές ίνες, στα οπτικά υπέρυθρης ακτινοβολίας και στους καταλύτες πολυμερισμού για τα πλαστικά PET. Η χρήση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές και δορυφορικές ηλιακές κυψέλες παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο σε παγκόσμια κλίμακα (European Commission, 2020). Τα οπτικά υπέρυθρης ακτινοβολίας που περιέχουν γερμάνιο προορίζονταν κυρίως για στρατιωτική χρήση, αλλά οι εμπορικές εφαρμογές για συσκευές θερμικής απεικόνισης που χρησιμοποιούν φακούς γερμανίου έχουν αυξηθεί τα τελευταία χρόνια (U.S.G.S., 2019).

Άλλες εφαρμογές που χρησιμοποιούν γερμάνιο είναι στην ηλεκτρονική/ηλιακή βιομηχανία, π.χ. για τσιπ πυριτίου, ολοκληρωμένα κυκλώματα υψηλής ταχύτητας, όπως συσκευές ασύρματης επικοινωνίας ή φωτοβολταϊκά στοιχεία πολλαπλών διακλαδώσεων υψηλής απόδοσης για διαστημικές εφαρμογές. Αν και μόνο σε μικρές ποσότητες, άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν ανιχνευτές ακτίνων γάμμα, μονοχρωμάτορες ακτίνων Χ, θερμοφωτοβολταϊκά, ιατρικές εφαρμογές όπως η χημειοθεραπεία και, τέλος, μεταλλουργία (Melcher and Buchholz, 2014).

2.12.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Παγκοσμίως, περίπου το 30% του συνολικού γερμανίου που καταναλώνεται παράγεται από ανακυκλωμένα υλικά. Κατά την κατασκευή των περισσότερων οπτικών συσκευών, περισσότερο από το 60% του μετάλλου γερμανίου που χρησιμοποιείται ανακυκλώνεται συνήθως ως νέο σκραπ. Τα θραύσματα γερμανίου ανακτώνται επίσης από τα παράθυρα παροπλισμένων αρμάτων μάχης και άλλων στρατιωτικών οχημάτων (U.S.G.S., 2019).

Το ποσοστό λειτουργικής ανακύκλωσης έχει εκτιμηθεί σε περίπου 12% και το ποσοστό ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής εκτιμάται σε μόλις 2%. Σύμφωνα με τους εμπειρογνώμονες, η κατάσταση αυτή δεν θα βελτιωθεί στο μέλλον λόγω της διάλυσης και των χρήσεων χαμηλής ποιότητας, καθώς και των διαστημικών εφαρμογών (ηλιακές κυψέλες για δορυφόρους) που δεν μπορούν να συλλεχθούν κ.λπ. Επιπλέον, στα περισσότερα προϊόντα και συσκευές που περιέχουν γερμάνιο, το μέταλλο υπάρχει σε ίχνη, γεγονός που καθιστά τεχνικά και οικονομικά δύσκολη την ανάκτηση δευτερογενούς γερμανίου (CRM Alliance, 2022).

Πολλά από τα υποκατάστατα του γερμανίου οδηγούν σε απώλεια επιδόσεων και, επομένως, δεν είναι βέλτιστα. Η έρευνα για αποδοτικά υποκατάστατα βρίσκεται σε εξέλιξη. Ο σεληνιούχος ψευδάργυρος και ο θειούχος ψευδάργυρος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα του γερμανίου στα υπέρυθρα οπτικά συστήματα, αλλά με μειωμένη απόδοση. Το Τελλούριο είναι επίσης ένα (μερικό) υποκατάστατο σε γυαλιά χαλκογενιδίων για την

υπέρυθρη οπτική. Το πυρίτιο μπορεί να είναι ένα λιγότερο ακριβό υποκατάστατο του γερμανίου σε ορισμένες ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως τα τρανζίστορ. Το αντιμόνιο και το τιτάνιο είναι υποκατάστατα για χρήση ως καταλύτες πολυμερισμού (European Commission, 2020).

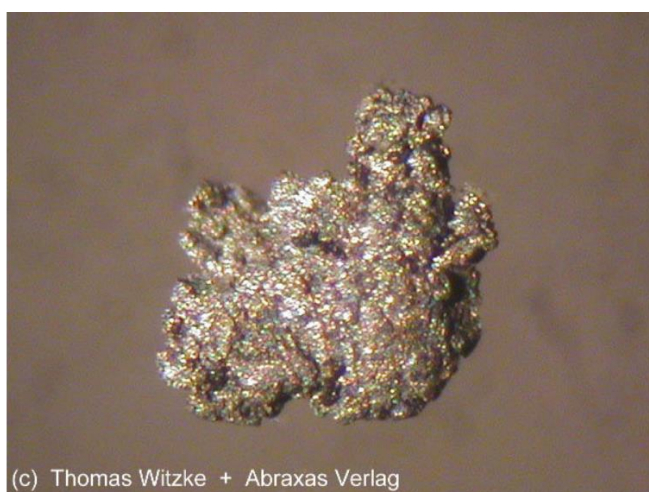
2.12.5. Κόστος

Οι τιμές του γερμανίου το 2009 και το 2010 ήταν χαμηλές, μετά την παγκόσμια οικονομική κρίση του 2008. Αργότερα, οι τιμές αυξήθηκαν το 2012 και έως τα μέσα του 2015 παρέμειναν υψηλές. Ωστόσο, αρχές του 2017, η τιμή του διοξειδίου του γερμανίου και του μετάλλου γερμανίου αυξήθηκε σταδιακά. Οι αυξήσεις των τιμών σχετίζονταν με την ανάκαμψη της αγοράς γερμανίου μετά από μια περίοδο χαμηλών τιμών ξανά το 2016. Η τιμή του μετάλλου γερμανίου έφτασε τα 1.300 δολάρια ανά χιλιόγραμμο και τα 1.100 δολάρια ανά χιλιόγραμμο για το διοξείδιο του γερμανίου το 2018 (European Commission, 2020).

2.13. Ίνδιο

2.13.1. Γενικά

Το ίνδιο (εικόνα 19) είναι ένα μαλακό, στιλπνό, αργυρόλευκο μέταλλο. Είναι πολύ εύπλαστο και όλκιμο και διατηρεί αυτές τις ιδιότητες σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που πλησιάζουν το απόλυτο μηδέν. Το ίνδιο δεν σκληραίνει, αντέχει σημαντική παραμόρφωση μέσω συμπίεσης και συγκολλάται εύκολα εν ψυχρώ (Schwarz-Schampera, 2014). Περίπου το 95% του πρωτογενούς ινδίου που παράγεται στον κόσμο προέρχεται από την επεξεργασία μεταλλευμάτων ψευδαργύρου (European Commission, 2020).



(c) Thomas Witzke + Abraxas Verlag

Εικόνα 19: ίνδιο

(<https://www.mindat.org/photo-8121.html>)

2.13.2. Παραγωγή

Η Κίνα είναι υπεύθυνη για την πλειοψηφία της παγκόσμιας παραγωγής ινδίου, αντιπροσωπεύοντας το 57%. Ακολουθούν η Γαλλία, η Νότια Κορέα, η Ιαπωνία, ο Καναδάς και η Νότια Αμερική (CRM Alliance, 2022).

Το ινδίο διαδίδεται ευρέως σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι περισσότερες ποσότητες ανακτώνται από τον σφαλερίτη, που είναι ορυκτό του ψευδαργύρου και επομένως, η παραγωγή ινδίου συνδέεται με την παραγωγή ψευδαργύρου (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

Δεν υπάρχουν αξιόπιστες εκτιμήσεις για τους παγκόσμιους πόρους ινδίου. Ωστόσο, δεδομένου ότι πάνω από το 95% του ινδίου ανακτάται ως παραπροϊόν από τα διυλιστήρια ψευδαργύρου, οι εκτιμήσεις των πρωτογενών πόρων προέρχονται γενικά από τους παγκόσμιους πόρους ψευδαργύρου (Schwarz-Schampera, 2014).

2.13.3. Χρήσεις

Η σημαντικότερη εφαρμογή του ινδίου είναι στην καταναλωτική βιομηχανία. Οι λεπτές μεμβράνες από οξείδιο του ινδίου και οξείδιο του κασσίτερου (ITO) χρησιμοποιούνται κυρίως για οθόνες υγρών κρυστάλλων, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε τηλεοράσεις, φορητούς υπολογιστές και οθόνες κινητών τηλεφώνων (Buchert et al, 2009). Τα λεπτά υμένα ITO εφαρμόζονται επίσης σε παμπρίζ αυτοκινήτων και αεροσκαφών για την αντιθαμβωτική και την αντιπαγοποιητική τους προστασία (European Commission, 2020).

Επιπλέον, το ινδίο εφαρμόζεται για κράματα και συγκολλήσεις. Τα κράματα που περιέχουν ινδίο παρουσιάζουν χαμηλό σημείο τήξης και επομένως χρησιμοποιούνται ως ασφάλειες και δείκτες θερμοκρασίας. Τα συγκολλητικά που περιέχουν ινδίο έχουν χαμηλή διάδοση ρωγμών και βελτιώνουν την αντοχή στην κόπωση (Buchert et al, 2009). Η ολκιμότητα και η ελατότητά του διατηρούνται σε κρυογονικές θερμοκρασίες, έτσι ώστε μια κατασκευή να μπορεί να διατηρήσει μια αποτελεσματική στεγανοποίηση ακόμη και σε σκληρά περιβάλλοντα. Οι συγκολλητές ινδίου χρησιμοποιούνται επίσης για συνδέσεις γυαλιού με γυαλιού ή γυαλιού με μέταλλο (European Commission, 2020).

Άλλες εφαρμογές του ινδίου είναι σε ημιαγωγούς, σε φωτοβολταϊκά, στην κατασκευή μπαταριών, ηλεκτρικών εξαρτημάτων, σε διόδους λείζερ, σε οδοντιατρικές εφαρμογές και κοσμήματα (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.13.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Οι περισσότερες χώρες παραγωγής οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου έχουν αυξήσει σημαντικά τα ποσοστά ανακύκλωσής τους τα τελευταία χρόνια. Η ανάκτηση του ινδίου

αυξήθηκε παράλληλα με την αύξηση της παραγωγής επίπεδων οθονών και πιθανώς αντιπροσωπεύει περισσότερο από το 50% της παγκόσμιας προσφοράς ίνδιου (Schwarz-Schampera, 2014). Το 2011 παρήχθησαν περίπου 1.500 τόνοι εξευγενισμένου ινδίου, εκ των οποίων σχεδόν 1.000 τόνοι προέρχονται από την ανακύκλωση (CRM Alliance, 2022).

Όλα τα απορρίμματα από την διαδικασία παραγωγής ανακυκλώνονται γρήγορα. Αυτό που δεν ανακυκλώνεται είναι το ίνδιο που περιέχεται στα κινητά τηλέφωνα, στους υπολογιστές κ.λπ. Επί του παρόντος δεν είναι οικονομικά ή τεχνολογικά βιώσιμη η ανάκτηση του ινδίου από αυτές τις εφαρμογές, επειδή η ποσότητά του ανά συσκευή είναι πολύ μικρή (CRM Alliance, 2022).

Το οξειδίο ινδίου-κασσίτερου μπορεί να αντικατασταθεί στις οθόνες LCD από οξειδίο αντιμονίου-κασσίτερου και το αρσενίδιο του γαλλίου μπορεί να υποκαταστήσει το ίνδιο στα φωτοβολταϊκά και σε πολλές εφαρμογές ημιαγωγών (Arrobas, 2017).

2.13.5. Κόστος

Μέχρι το τέλος του 2002 οι τιμές του ινδίου μειώθηκαν ελαφρώς λόγω της επέκτασης της παραγωγής στην Κίνα. Κατά την ακόλουθη έντονη αύξηση της ζήτησης οξειδίου ινδίου-κασσίτερου που αποδίδεται στην τεχνική μετάβαση προς τις εφαρμογές LCD, οι τιμές του ινδίου αυξήθηκαν μεταξύ 2003 και 2006 στα 900 USD/kg και παραμένουν σε υψηλό επίπεδο περίπου 500 USD/kg (Buchert et al, 2009).

2.14. Κοβάλτιο

2.14.1. Γενικά

Το κοβάλτιο (εικόνα 20) είναι ένα μεταβατικό μέταλλο που βρίσκεται στον περιοδικό πίνακα μεταξύ του σιδήρου και του νικελίου. Είναι ένα γυαλιστερό, ασημί-γκρι μέταλλο με πολλές και ποικίλες εφαρμογές λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του. Είναι ένα σκληρό μέταλλο που διατηρεί την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει υψηλό σημείο τήξης, είναι σιδηρομαγνητικό διατηρώντας τις μαγνητικές του ιδιότητες σε υψηλότερη θερμοκρασία από οποιοδήποτε άλλο μέταλλο. Είναι πολυσθενές, παράγει έντονα μπλε χρώματα, μπορεί να σχηματίσει κράματα με άλλα μέταλλα προσδίδοντας αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και αυξημένη αντοχή στη φθορά (European Commission, 2020). Υπάρχει στο περιβάλλον στο έδαφος, στη σκόνη, στα πετρώματα και στη βλάστηση. Είναι απαραίτητο διατροφικό στοιχείο για την ανάπτυξη ζώων και μικροοργανισμών (CRM Alliance, 2022).



Εικόνα 20: κοβάλτιο (CRM Alliance, 2022)

2.14.2. Παραγωγή

Οι αναγνωρισμένοι παγκόσμιοι πόροι κοβαλτίου στην ξηρά ανέρχονται σε περίπου 25 εκ. τόνους, ενώ πάνω από 120 εκ. τόνοι βρίσκονται στους πυθμένες του Ατλαντικού, του Ινδικού και του Ειρηνικού Ωκεανού (Arrobas, 2017). Η παγκόσμια κατανομή των αποθεμάτων κοβαλτίου είναι 50% στην Κεντρική Αφρική, 24% στην Αυστραλία, 10% στην Αμερική, 3% στη Ρωσία και 13% στον υπόλοιπο κόσμο (CRM Alliance, 2022).

Στη Ζάμπια και το Κονγκό βρίσκονται οι πιο σημαντικές αποθέσεις χαλκού, οι οποίες αποτελούν πηγή για το 35% της παγκόσμιας παραγωγής κοβαλτίου (Arndt et al, 2017).

2.14.3. Χρήσεις

Οι ποικίλες χρήσεις του κοβαλτίου μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: μεταλλουργικές εφαρμογές και χημικές εφαρμογές.

Στις μεταλλουργικές εφαρμογές, λόγω του υψηλού σημείου τήξης και της ανώτερης αντοχής στη διάβρωση σε υψηλές θερμοκρασίες το κοβάλτιο χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό ή ως στοιχείο σε υπερκράματα, τα οποία χρησιμοποιούνται σε διάφορες κρίσιμες εφαρμογές, όπως κινητήρες αεριοθούμενων αεροσκαφών, αεριοστρόβιλους, διαστημικά οχήματα, πυραύλους, πυρηνικούς αντιδραστήρες και σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε ειδικά κράματα που προορίζονται για προσθετικά μέλη στην ορθοπεδική λόγω των ιδιοτήτων του και της εξαιρετικής βιοσυμβατότητάς του. Κυρίως σε

επεμβάσεις γόνατος και ισχίου και στην αποκατάσταση καταγμάτων (European Commission, 2020).

Επιπλέον, η σκόνη κοβαλτίου χρησιμοποιείται ως συνδετικό υλικό στην κατασκευή τσιμεντοκαρβιδίων για την αύξηση της αντοχής στη φθορά, της σκληρότητας και της ανθεκτικότητας, βασικές ιδιότητες για κοπτικά εργαλεία και εξαρτήματα ανθεκτικά στη φθορά που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες κατεργασίας μετάλλων, εξόρυξης, γεώτρησης πετρελαίου και δομικών κατασκευών. Ομοίως με τα τσιμεντοκαρβίδια, το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης μαζί με συνθετικό διαμάντι στην κατασκευή εργαλείων με διαμάντι, όπως τροχοί λείανσης και διαμαντοπρίονα, ως το βασικό υλικό που συνδέει τα ανθεκτικά στη φθορά σωματίδια μεταξύ τους (European Commission, 2020).

Δεδομένου ότι το κοβάλτιο είναι σιδηρομαγνητικό, χρησιμοποιείται ως υλικό σε μαγνητικά κράματα για μόνιμους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται στον ηλεκτρικό εξοπλισμό. Χρησιμοποιείται, επίσης, είτε στους υψηλής αντοχής μόνιμους μαγνήτες σαμαρίου-κοβαλτίου για ηλεκτρικούς κινητήρες είτε στους χαμηλότερης ισχύος μαγνήτες αλουμινίου-νικελίου-κοβαλτίου. Οι μαγνήτες που περιέχουν κοβάλτιο χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροκινητήρες, γεννήτριες, μαγνητικούς τομογράφους, μικρόφωνα, ηχεία, αισθητήρες, σκληρούς δίσκους υπολογιστών και πολλές άλλες εφαρμογές (European Commission, 2020).

Στις χημικές εφαρμογές το κοβάλτιο χρησιμοποιείται κυρίως σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Το κοβάλτιο αποτελεί βασικό συστατικό των μπαταριών ιόντων λιθίου, οι οποίες σε σύγκριση με άλλους τύπους μπαταριών προσφέρουν ανώτερη πυκνότητα ενέργειας και ισχύος καθώς και ικανότητα ανακύκλωσης. Χρησιμοποιείται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα, τάμπλετ, φορητούς υπολογιστές, σε ηλεκτρικά οχήματα και μονάδες αποθήκευσης ενέργειας (π.χ. σε πάρκα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθώς και στη βιομηχανία και σε ιατρικές συσκευές (European Commission, 2020).

Καθώς το κοβάλτιο είναι πολυσθενές ενισχύει την καταλυτική δράση, ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ουσία για βιομηχανικούς καταλύτες στις βιομηχανίες πετροχημικών και πλαστικών. Καταλύτες που περιέχουν κοβάλτιο χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή συνθετικού ντίζελ από φυσικό αέριο (European Commission, 2020).

Μία από τις πρώτες γνωστές χρήσεις του κοβαλτίου είναι στις χρωστικές ουσίες για την παραγωγή ενός έντονου μπλε χρώματος σε γυαλί, πορσελάνη, κεραμικά, χρώματα, μελάνια και σμάλτα. Το κοβάλτιο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως αποχρωματιστής για την καταστολή της κιτρινωπής απόχρωσης του γυαλιού που προέρχεται από μόλυνση με σίδηρο (European Commission, 2020).

Τέλος, το κοβάλτιο είναι ένα βιολογικά απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα βακτήρια, τα φυτά, τα ζώα και τους ανθρώπους. Αποτελεί μέρος της βιταμίνης B12, η οποία είναι ζωτικής σημασίας για τη φυσιολογία του ανθρώπινου σώματος. Το κοβάλτιο στηρίζει τη βιομηχανία βιοτεχνολογίας, καθώς αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο σε διεργασίες για πολλές ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές, όπως δραστικά φαρμακευτικά συστατικά, διαγνωστικά εργαλεία ανάλυσης, παραγωγή αντιγόνων και αντισωμάτων κ.λπ. Τέλος, το κοβάλτιο χρησιμοποιείται επίσης στις ζωοτροφές, καθώς είναι απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για τα ζώα (European Commission, 2020).

2.14.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του κοβαλτίου είναι οικονομικά βιώσιμη. Το κοβάλτιο είναι ένα από τα καλύτερα ανακυκλώσιμα μέταλλα. Τα οφέλη από την ανακύκλωσή του είναι πολλαπλά. Η παγκόσμια ζήτηση για κοβάλτιο είναι υψηλή και επομένως αξίζει μια ισχυρή δευτερογενή αγορά. Επιπλέον, με ένα μόνο βαρέλι θραυσμάτων κοβαλτίου μπορεί να εξοικονομηθεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Ως μη σιδηρούχο μέταλλο, η δομική ακεραιότητα του κοβαλτίου δεν υποβαθμίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανακύκλωσης (CRM Alliance, 2022).

Τα υποκατάστατα του κοβαλτίου αναζητούνται συνεχώς, κυρίως λόγω της μεγάλης αστάθειας των τιμών, του κόστους και των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων. Ενώ στην πλειονότητα των εφαρμογών η υποκατάσταση του κοβαλτίου θα είχε ως αποτέλεσμα χαμηλότερες επιδόσεις του προϊόντος, υπάρχουν μερικά παραδείγματα όπου το κοβάλτιο μπορεί να αντικατασταθεί στη διαδικασία παραγωγής. Το νικέλιο είναι το κύριο υποκατάστατο του κοβαλτίου στις περισσότερες εφαρμογές (European Commission, 2020).

2.14.5. Κόστος

Το κοβάλτιο εμπορεύεται κυρίως σε μορφή μεταλλικής σκόνης, αλάτων και χημικών ουσιών. Η τιμή πολλών ενώσεων κοβαλτίου αποτελεί αντικείμενο ατομικής διαπραγμάτευσης μεταξύ παραγωγών, διανομέων και τελικών χρηστών, ανάλογα με την ποιότητα του προϊόντος και τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Οι τιμές αναφοράς αξιολογούνται από οργανισμούς αναφοράς τιμών. Το κοβάλτιο διαπραγματεύεται επίσης στο χρηματιστήριο, π.χ. στο Χρηματιστήριο Μετάλλων του Λονδίνου (European Commission, 2020).

Για την ιστορική ανασκόπηση, οι τιμές του κοβαλτίου έγιναν σημαντικά ευμετάβλητες από τα τέλη της δεκαετίας του 1970. Διάφορα γεγονότα επηρέασαν τις τιμές του, όπως,

μείωση των αποθεμάτων, γεωπολιτικές αναταραχές, ύφεση και ανησυχίες για τη μελλοντική προσφορά. Από το 2000 η ζήτηση κοβαλτίου αυξήθηκε σταδιακά, λόγω της μεγάλης απαίτησης για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες που χρησιμοποιούνται σε φορητό ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Το 2002, η μέση τιμή του κοβαλτίου υψηλής ποιότητας ήταν λίγο κάτω από 15.400 δολάρια ανά τόνο, αλλά αυξήθηκε κατά μέσο όρο σε πάνω από 86.000 δολάρια ανά τόνο μέχρι το 2008. Η άνοδος των τιμών του μετάλλου διακόπηκε από την παγκόσμια οικονομική κρίση, με αποτέλεσμα οι τιμές να μειωθούν δραματικά μεταξύ 2008 και 2009, καθώς η προσφορά υπερέβη τη ζήτηση (European Commission, 2020).

2.15. Λίθιο

2.15.1. Γενικά

Το λίθιο (εικόνα 21) είναι ένα ασημόλευκο έως γκρίζο μέταλλο που ανήκει στην ομάδα των αλκαλικών μετάλλων. Με πυκνότητα μόλις $0,53 \text{ g/cm}^3$, το λίθιο είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και το λιγότερο πυκνό στερεό στοιχείο σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, έχει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και το υψηλότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό από όλα τα μέταλλα. Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητάς του εμφανίζεται στη φύση μόνο με τη μορφή αδρανών ορυκτών ενώσεων, όπως τα πυριτικά άλατα, ή, γενικά, ως χλωρίδιο σε άλμες και θαλασσινό νερό (European Commission, 2020). Η μέση αφθονία του λιθίου στο φλοιό είναι 17 ppm, αλλά κυμαίνεται από περίπου 30 ppm στα πυριγενή πετρώματα έως κατά μέσο όρο 60 ppm στα ιζηματογενή πετρώματα. Το θαλασσινό νερό έχει μέση συγκέντρωση 0,18 ppm (Evans, 2014).



Εικόνα 21: λίθιο (CRM Alliance, 2022)

2.15.2. Παραγωγή

Το λίθιο εξάγεται σήμερα από δύο διαφορετικές πηγές, τα κοιτάσματα σκληρού πετρώματος και τις ηπειρωτικές άλμες. Οι πηγές άλμης βρίσκονται κυρίως σε χώρες της Νότιας Αμερικής - Χιλή, Αργεντινή και Βολιβία - σε μια περιοχή γνωστή ως «Τρίγωνο Λιθίου» η οποία περιέχει τους μισούς από τους παγκόσμιους πόρους και το 70% των παγκόσμιων αποθεμάτων. Η Αυστραλία φιλοξενεί τους πιο άφθονους πόρους σκληρών ορυκτών στον κόσμο. Τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου είναι της τάξης των 14 εκατομμυρίων τόνων. Οι Ηνωμένες Πολιτείες εισάγουν το μεγαλύτερο μέρος του λιθίου που καταναλώνουν. Το 2012, η καθαρή εξάρτηση της χώρας από τις εισαγωγές ήταν μεγαλύτερη από 70% (Bradley et al, 2017). Στην Ευρώπη, σημαντικά κοιτάσματα σκληρών ορυκτών βρίσκονται στην Πορτογαλία, την Τσεχία, τη Φινλανδία, την Ισπανία και την Αυστρία, ενώ σημαντικοί πόροι άλμης υπάρχουν στη Γερμανία (European Commission, 2020).

Η Αυστραλία κυριαρχεί στην παραγωγή και τις εξαγωγές ορυκτών λιθίου σκληρού πετρώματος. Η Χιλή κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς ανθρακικού λιθίου από άλμες. Η Κίνα είναι ο κύριος εισαγωγέας συμπυκνωμάτων λιθίου, καθώς και ο κορυφαίος εισαγωγέας ανθρακικών αλάτων λιθίου. Το 2016, η Κίνα ήταν επίσης ο κύριος εξαγωγέας υδροξειδίου του λιθίου με 37% των συνολικών εξαγωγών, ενώ η Νότια Κορέα και η Ιαπωνία ήταν οι κύριοι προορισμοί για τις εξαγωγές αυτές (European Commission, 2020).

Η Κίνα διαθέτει την πλειονότητα της παγκόσμιας ικανότητας διύλισης και ως εκ τούτου, είναι επίσης ο μεγαλύτερος εισαγωγέας, εξαγωγέας και καταναλωτής λιθίου στον κόσμο. Παράγει μεγάλες ποσότητες ανθρακικού λιθίου και υδροξειδίου του λιθίου, κυρίως από ορυκτά συμπυκνώματα (σποδομενίτιο), τα οποία εισάγονται ως επί το πλείστον από την Αυστραλία (European Commission, 2020).

2.15.3. Χρήσεις

Οι μοναδικές ιδιότητες του λιθίου έχουν οδηγήσει σε πολλές και διαφοροποιημένες εμπορικές εφαρμογές. Το 2015 η κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών ήταν η κύρια εφαρμογή του λιθίου που αντιστοιχούσε στο 37% της παγκόσμιας ζήτησης (European Commission, 2020). Η ζήτηση για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου ξεπερνά πλέον εκείνη των επαναφορτιζόμενων μπαταριών μη λιθίου για χρήση σε κινητά τηλέφωνα, ασύρματα εργαλεία, συσκευές αναπαραγωγής MP3 και φορητούς υπολογιστές. Οι μη επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου χρησιμοποιούνται σε αριθμομηχανές, φωτογραφικές μηχανές και ρολόγια (Bradley et al, 2017). Εκτός από τη ζήτηση για τα μηχανοκίνητα

οχήματα, η ζήτηση για μπαταρίες ιόντων λιθίου θα μπορούσε να είναι σημαντική για την αποθήκευση διαλειπουσών πηγών ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική (Evans, 2014).

Η επόμενη κύρια χρήση του λιθίου είναι σε γυαλιά και κεραμικά, όπου η κύρια αξία της προσθήκης λιθίου είναι η μείωση των θερμοκρασιών τήξης και η παροχή αντοχής σε θερμικό σοκ. Η προσθήκη οξειδίου του λιθίου σε διάφορα γυαλιά αυξάνει τη σκληρότητα και μειώνει τη θερμική διαστολή. Μια συνηθισμένη εφαρμογή είναι οι ηλεκτρικές εστίες. Στη βιομηχανία κεραμικών το λίθιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή σμάλτων πορσελάνης, υαλωμάτων και πλακιδίων (Bradley et al, 2017).

Άλλες σημαντικές χρήσεις του λιθίου είναι λιπαντικά γράσα, σκόνες ροής σε καλούπια συνεχούς χύτευσης, κράματα αλουμινίου, επεξεργασία αέρα και παραγωγή πολυμερών, πρωτογενείς μπαταρίες, πρωτογενής παραγωγή αλουμινίου, μεταλλουργικές διεργασίες και φαρμακευτικά προϊόντα (Bradley et al 2017, Arndt et al 2017)

2.15.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Για μεγάλο χρονικό διάστημα, η ανακύκλωση του λιθίου δεν αποτελούσε προτεραιότητα λόγω της αφθονίας του στη φύση. Ωστόσο, με την αυξανόμενη ζήτηση, αναπτύσσονται νέες τεχνολογίες για την ανακύκλωσή του από μπαταρίες (CRM Alliance, 2022). Σήμερα, η ανάκτηση λιθίου από μπαταρίες είναι τεχνικά εφικτή, αλλά μέχρι το 2017 η ανακύκλωση σε βιομηχανική κλίμακα δεν θεωρούνταν οικονομικά αποδοτική σε σύγκριση με τις πρωτογενείς προμήθειες. Ως αποτέλεσμα, η κύρια εστίαση των εγκαταστάσεων ανακύκλωσης μπαταριών ιόντων λιθίου ήταν η ανάκτηση κοβαλτίου, νικελίου και χαλκού, τα οποία έχουν υψηλότερη οικονομική αξία από το λίθιο (European Commission, 2020).

Η υποκατάσταση των ενώσεων λιθίου είναι δυνατή σε πολλές εφαρμογές, όπως μπαταρίες, γυαλί, κεραμικά και λιπαντικά γράσα. Ωστόσο, υπάρχει συχνά μικρό κίνητρο για τη χρήση των διαθέσιμων υποκατάστατων, λόγω της σχετικά χαμηλής τιμής του λιθίου και της σταθερότητας της προσφοράς του. Παραδείγματα είναι το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο υδράργυρος και ο ψευδάργυρος ως υλικό ανόδου στις πρωτογενείς μπαταρίες, ασβέστιο και αλουμίνιο στα λιπαντικά γράσα και οι νατριούχες και καλιούχες ροές στα κεραμικά και στο γυαλί (U.S.G.S., 2022).

2.15.5. Κόστος

Το λίθιο εμπορεύεται σε πολλές μορφές και κάθε τύπος τιμολογείται διαφορετικά ανάλογα με την ποιότητα του προϊόντος και τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Οι τιμές του λιθίου αυξήθηκαν σημαντικά από τα μέσα του 2015 και μετά, αντανakλώντας τις πολύ

δυναμικές εξελίξεις της αγοράς στον τομέα της ηλεκτροκίνησης και τις προσδοκίες της βιομηχανίας για απότομη αύξηση της ζήτησης στο μέλλον. Κατά συνέπεια, οι τιμές στην αγορά λιθίου αυξήθηκαν σχεδόν τέσσερις φορές μέσα σε τρία χρόνια, φθάνοντας σε ιστορικές κορυφές. Συγκεκριμένα, η μέση παγκόσμια τιμή του ανθρακικού λιθίου ήταν περίπου 4.150 ευρώ ανά τόνο στο τέλος του 2014 και αυξήθηκε κατά 270% σε 15.500 ευρώ ανά τόνο τον Μάρτιο του 2018. Ωστόσο, από τις αρχές του 2018 παρατηρείται μια σταθερή πτωτική τάση των τιμών του. Η παγκόσμια μέση τιμή του ανθρακικού λιθίου έχει μειωθεί κατά 42% σε 9.115 ευρώ ανά τόνο τον Ιούλιο του 2019 (European Commission, 2020).

2.16. Μαγνήσιο

2.16.1. Γενικά

Το μαγνήσιο (εικόνα 22) είναι το όγδοο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης και το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στο θαλασσινό νερό. Αποτελεί σημαντικό συστατικό των κυριότερων πυριτικών ορυκτών που σχηματίζουν πετρώματα, όπως ο πυρόξενος και ο ολιβίνη. Κατά συνέπεια, τα πετρώματα που είναι πλούσια σε αυτά τα ορυκτά, όπως ο γάββρος και ο βασάλτης, έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, που συνήθως υπερβαίνει το 5% MgO (Neelameggham and Brown, 2014).

Το μαγνήσιο είναι το ελαφρύτερο από όλα τα συνήθως χρησιμοποιούμενα δομικά υλικά. Διατίθεται στο εμπόριο με τη μορφή καθαρού μετάλλου ή ως κράματα χύτευσης. Το πρώτο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσιο, για παράδειγμα στη βιομηχανία χάλυβα (ως μέσο αποθείωσης) ή σε κράματα αλουμινίου (European Commission, 2020).



Εικόνα 22: μαγνήσιο (CRM Alliance, 2022)

2.16.2. Παραγωγή

Με τις ανώτερες βιολογικές του ιδιότητες το μαγνήσιο έχει λάβει επιταχυνόμενο ενδιαφέρον τόσο από την ερευνητική όσο και από τη βιομηχανική κοινότητα. Ως αποτέλεσμα, η παγκόσμια αγορά μαγνησίου προβλέπεται να αυξηθεί με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 4,9% και να φθάσει τους 1,6 εκατομμύρια μετρικούς τόνους (Mt) έως το 2027, αυξανόμενη από 1,1 Mt το 2020. Μόνο η Κίνα παρήγαγε 0,9 Mt το ίδιο έτος, αντιπροσωπεύοντας περισσότερο από το 80% της παγκόσμιας παραγωγής (Tan and Ramakrishna, 2021).

Άλλες χώρες οι οποίες παράγουν μαγνήσιο είναι η Αμερική, η Ρωσία, το Ισραήλ και το Καζακστάν (Neelameggham and Brown, 2014). Δεν υπάρχει παραγωγή καθαρού μαγνησίου στην Ευρώπη και έτσι ο εφοδιασμός της βασίζεται εξ ολοκλήρου σε εισαγωγές από την Κίνα και τις υπόλοιπες χώρες (European Commission, 2020).

2.16.3. Χρήσεις

Το μέταλλο μαγνήσιο έχει μακρά ιστορία χρήσης στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας και της αεροδιαστημικής. Χρησιμοποιείται σε πολλά εξαρτήματα των οχημάτων, από το κιβώτιο ταχυτήτων, την κολόνα τιμονιού και τα περιβλήματα των αερόσακων του οδηγού έως τους τροχούς τιμονιού, τα πλαίσια των καθισμάτων και τα καλύμματα των δεξαμενών καυσίμου. Τα διαστημόπλοια και οι πυραύλοι περιέχουν επίσης μαγνήσιο, καθώς είναι ικανό να αντέχει στην έκθεση στο όζον και στην πρόσκρουση σωματιδίων και ύλης υψηλής ενέργειας (European Commission, 2020).

Επιπλέον, το μαγνήσιο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για να προσδίδει ακαμψία σε κράματα αλουμινίου, όπως είναι τα αλουμινένια κουτάκια ροφημάτων, πόρτες, παράθυρα, επενδύσεις, στέγες, σκάλες, μονάδες κλιματισμού κ.ά. Η προσθήκη μόλις ενός ποσοστού μαγνησίου παρέχει στα κράματα αλουμινίου αρκετή ακαμψία και καλές ιδιότητες διαμόρφωσης (Neelameggham and Brown, 2014).

Άλλες χρήσεις του μαγνησίου είναι σε μικρές και φορητές ηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως φωτογραφικές μηχανές, κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές, σε ιατρικές εφαρμογές, σε αθλητικές εφαρμογές, σε στρατιωτικές εφαρμογές, καθώς και στην αποθείωση του χάλυβα (European Commission, 2020).

2.16.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του μαγνησίου είναι τεχνολογικά εφικτή και οικονομικά προσιτή. Το 2021, ανακτήθηκαν συνολικά περίπου 98.000 τόνοι δευτερογενούς μαγνησίου. Τα κράματα βάσης αλουμινίου αντιπροσώπευαν περίπου το 57% του δευτερογενούς μαγνησίου που ανακτήθηκε, ενώ άλλα υλικά με βάση το μαγνήσιο αντιπροσώπευαν περίπου το 43% (U.S.G.S., 2022).

Οι ιδιότητες του μαγνησίου, όπως ο λόγος αντοχής προς βάρος, το χαμηλό κόστος κατασκευής και άλλες ειδικές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρομαγνητική θωράκιση, η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα χαρακτηριστικά απόσβεσης, συνδυάζονται και καθιστούν δύσκολη την εύρεση άμεσου υποκατάστατου (Neelameggham and Brown, 2014).

Το αλουμίνιο και ο ψευδάργυρος μπορούν να αντικαταστήσουν το μαγνήσιο σε χυτά και σφυρήλατα προϊόντα. Το σχετικά μικρό βάρος του μαγνησίου αποτελεί πλεονέκτημα έναντι του αλουμινίου και του ψευδαργύρου στις περισσότερες εφαρμογές, ωστόσο, το υψηλό κόστος του αποτελεί μειονέκτημα σε σχέση με αυτά τα υποκατάστατα. Για την αποθείωση σιδήρου και χάλυβα, αντί για μαγνήσιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί καρβίδιο του ασβεστίου (U.S.G.S., 2022).

2.16.5. Κόστος

Οι τιμές του μεταλλικού μαγνησίου καθορίζονται κυρίως από το κόστος, αντανakλώντας την πλεονάζουσα παραγωγική ικανότητα (ιδίως στην Κίνα). Το 2008, τα εργοστάσια μαγνησίου έκλεισαν λόγω περιβαλλοντικών ανησυχιών κατά τη διάρκεια των Ολυμπιακών Αγώνων του Πεκίνου, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση των τιμών στην παγκόσμια αγορά έως και 6 δολάρια ανά χιλιόγραμμο μετάλλου, δεδομένου ότι η Κίνα είναι ο σημαντικότερος προμηθευτής μαγνησίου παγκοσμίως (European Commission, 2020).

Από το 2008, οι τιμές του μαγνησίου παρέμειναν πιο σταθερές και σταδιακά μειώθηκαν στα 2 δολάρια ανά χιλιόγραμμο μέχρι το πρώτο τρίμηνο του 2016. Καθώς οι τιμές κινήθηκαν κάτω από αυτό το επίπεδο στα τέλη του 2015, η αντίσταση των παραγωγών σε συνδυασμό με τη σταθεροποίηση των τιμών του άνθρακα και τις καλύτερες από τις αναμενόμενες επιδόσεις της κινεζικής οικονομίας ώθησαν την τιμή του μαγνησίου προς τα πάνω κατά 11% τον Απρίλιο του 2016 (European Commission, 2020).

2.17. Μέταλλα ομάδας λευκόχρυσου

2.17.1. Γενικά

Τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου (PGM), που μερικές φορές αναφέρονται ως στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου, περιλαμβάνουν έξι στοιχεία: λευκόχρυσο (εικόνα 23),

παλλάδιο, ρόδιο, ρουθίνιο, ιρίδιο και όσμιο. Παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες, ενώ οι φυσικές τους ιδιότητες ποικίλλουν. Τα κοινά χαρακτηριστικά τους, τα οποία αποτελούν τη βάση των περισσότερων εφαρμογών τους, περιλαμβάνουν εξαιρετική καταλυτική δράση, πολύ υψηλή αντοχή στη διάβρωση και την οξείδωση, πολύ υψηλό σημείο τήξης, υψηλή πυκνότητα, εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, γενική μη τοξικότητα (εξαιρουμένου του όσμιου), ικανότητα σχηματισμού κραμάτων, εξαιρετική αντοχή στη φθορά και το αμαύρωμα και σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (European Commission, 2020).

Τα μέταλλα αυτά είναι εξαιρετικά σπάνια στο φλοιό της Γης, με το λευκόχρυσο και το παλλάδιο να υπάρχουν σε παρόμοιες συγκεντρώσεις περίπου 5 ppb, κατά βάρος. Το ρόδιο, το ιρίδιο και το ρουθίνιο είναι ακόμη σπανιότερα, περίπου 1 ppb. Σε σχέση με άλλους τύπους πετρωμάτων τα PGM είναι εμπλουτισμένα σε υπερβασικά πετρώματα, όπως ο περιδοτίτης, στις οποίες οι συγκεντρώσεις λευκόχρυσου και παλλαδίου είναι συνήθως 10-20 ppb (Gunn, 2014).



Εικόνα 23: λευκόχρυσος
(<https://www.mindat.org/photo-935876.html>)

2.17.2. Παραγωγή

Ο μεγαλύτερος παραγωγός PGM παγκοσμίως είναι η Νότια Αφρική, ακολουθούμενη από τη Ρωσία. Η παραγωγή από τη Νότια Αφρική είναι κυρίως λευκόχρυσος και η παραγωγή από τη Ρωσία παλλάδιο. Η Νότια Αφρική είναι επίσης ο κύριος προμηθευτής των υπόλοιπων PGM: ρόδιο, ρουθίνιο και ιρίδιο. Οι δύο αυτές κυρίαρχες χώρες παράγουν μαζί περίπου το 82% του παγκόσμιου συνόλου, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται κυρίως από τη Ζιμπάμπουε και τη Βόρεια Αμερική (Καναδάς και Ηνωμένες Πολιτείες) (European Commission, 2020).

2.17.3. Χρήσεις

Λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, τα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου αποτελούν θεμελιώδη συστατικά σε ένα ευρύ φάσμα σύγχρονων τεχνολογιών. Ο λευκόχρυσος είναι σημαντικός ιχνηλάτης των πετρολογικών διεργασιών και έχει σημαντικές βιομηχανικές εφαρμογές (Arndt et al, 2017). Όλα τα PGM, συνήθως σε συνδυασμό μεταξύ τους ή με άλλα μέταλλα, μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες που αξιοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η σημαντικότερη εφαρμογή σε όλη την ομάδα σχετίζεται με καταλύτες αυτοκινήτων για τον έλεγχο των εκπομπών. Άλλες σημαντικές χρήσεις που αντιπροσωπεύουν μικρότερα ποσοστά είναι τα κοσμήματα, οι καταλύτες για χημικές διεργασίες και οι ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές (European Commission, 2020).

Πιο συγκεκριμένα, οι αυτοκαταλύτες αποτελούν μακράν τη σημαντικότερη εφαρμογή των PGM. Ο λευκόχρυσος, το παλλάδιο και το ρόδιο είναι απαραίτητα για τη λειτουργία των καταλυτικών μετατροπών για τη μείωση των εκπομπών από τους κινητήρες βενζίνης και ντίζελ, δηλαδή των υδρογονανθράκων, του μονοξειδίου του άνθρακα, των οξειδίων του αζώτου και των αιωρούμενων σωματιδίων. Το παλλάδιο αντιπροσωπεύει το 69% της παγκόσμιας ζήτησης PGM στους αυτοκαταλύτες και ο λευκόχρυσος και το ρόδιο το 24% και 7% αντίστοιχα (European Commission, 2020).

Το λευκό χρώμα, η ανθεκτικότητα και η αντοχή τους στο αμαύρωμα καθιστούν τα κράματα λευκόχρυσου ιδανική επιλογή για κοσμήματα (Zientek et al, 2017). Το 2011 τα κοσμήματα ήταν η δεύτερη σημαντικότερη χρήση του λευκόχρυσου, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 31% της συνολικής καθαρής κατανάλωσης (Gunn, 2014).

Όλα τα PGM χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε βιομηχανική κλίμακα. Ο λευκόχρυσος χρησιμοποιείται ως καταλύτης σε διάφορες διεργασίες, με σημαντικότερες τη διύλιση πετρελαίου (όπου σε ορισμένες εφαρμογές συνδυάζεται με ρήνιο) και την παραγωγή νιτρικού οξέος. Το παλλάδιο και το ρόδιο χρησιμοποιούνται και τα δύο στην παραγωγή διαφόρων πλαστικών και πρόδρομων πολυμερών. Το ρουθίνιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή αμμωνίας, καθώς και μαζί με το ιρίδιο σε ηλεκτροχημικές διεργασίες (European Commission, 2020).

Άλλες εφαρμογές των PGMs είναι στην παραγωγή ειδικών σιλικόνων, όπως σε επιστρώσεις στους αερόσακους των αυτοκινήτων, σε υδατοαπωθητικές επιστρώσεις και σε κόλλες για αυτοκόλλητα σημειώματα. Στην παραγωγή διόδων εκπομπής φωτός (LED), στην παραγωγή υαλονημάτων, επίπεδων οθονών και οθονών υγρών κρυστάλλων, στην ηλεκτρονική βιομηχανία σε σκληρούς δίσκους υπολογιστών και σε ηλεκτρονικές συσκευές, υβριδικά ολοκληρωμένα κυκλώματα και πολυστρωματικούς κεραμικούς πυκνωτές, σε

ιατρικά εμφυτεύματα και οδοντιατρικές εφαρμογές, π.χ. βηματοδότες, σφραγίσματα και γέφυρες (Zientek et al, 2017).

2.17.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανθεκτικότητα των χρησιμοποιούμενων PGM, σε συνδυασμό με τις υψηλές τιμές τους, έχει εξασφαλίσει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αποτελεσματική χρήση τους και την ανακύκλωσή τους, όποτε είναι δυνατόν. Η ανακύκλωση παράγει επίσης λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα από την εξόρυξη και την επεξεργασία πρωτογενών μεταλλευμάτων (Gunn, 2014).

Σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση είναι κανόνας. Για παράδειγμα, εκτιμάται ότι το 95-98% των PGM που χρησιμοποιείται στην παραγωγή γυαλιού ανακυκλώνεται και επαναχρησιμοποιείται ξανά στην παραγωγή γυαλιού. Υψηλά ποσοστά ανακύκλωσης επιτυγχάνονται επίσης στην παραγωγή χημικών προϊόντων και στη διύλιση πετρελαίου, όπου οι χρησιμοποιημένοι καταλύτες επιστρέφονται απευθείας σε μια εταιρεία ανακύκλωσης (Gunn, 2014).

Στις περισσότερες εφαρμογές, η υποκατάσταση είναι είτε αδύνατη είτε ανέφικτη για διάφορους τεχνικούς ή οικονομικούς λόγους. Όπου υπάρχουν διαθέσιμα υποκατάστατα, αυτά είναι συνήθως άλλα PGM ή νικέλιο, κοβάλτιο και χρυσός. Επιπλέον, το γεγονός ότι τα PGM είναι συμπαράγωγα, που παράγονται από κοινού από τα ίδια μεταλλεύματα, σημαίνει ότι η διαθεσιμότητα των διαφόρων PGM είναι συνδεδεμένη και συνεπώς η ικανότητά τους να υποκαταστήσουν το ένα το άλλο σε περίπτωση διαταραχής της παραγωγής είναι περιορισμένη (European Commission, 2020).

Το παλλάδιο έχει αντικαταστήσει το λευκόχρυσο στους περισσότερους καταλυτικούς μετατροπείς βενζινοκινητήρων λόγω της ιστορικά χαμηλότερης τιμής του σε σχέση με την τιμή του λευκόχρυσου. Το 25% περίπου του παλλαδίου μπορεί να αντικαταστήσει συνήθως το λευκόχρυσο στους καταλυτικούς μετατροπείς ντίζελ, το ποσοστό αυτό μπορεί να φτάσει το 50% σε ορισμένες εφαρμογές (U.S.G.S., 2022).

2.17.5. Κόστος

Οι τιμές των PGM είναι υψηλές λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας στη φύση και στην αγορά. Οι τιμές είναι ευαίσθητες στη μεταβλητότητα, λόγω του μικρού αποθέματος ασφαλείας στην κοινωνία και της χαμηλής ευελιξίας για την προσαρμογή στις ταχείες μεταβολές της ζήτησης (European Commission, 2020).

Η τιμή του λευκόχρυσου έχει βιώσει περιόδους αστάθειας. Η τιμή έφθασε στο υψηλότερο επίπεδο ρεκόρ όλων των εποχών τον Μάρτιο του 2008, στα 1,360€ ανά ουγγιά (1 ουγγιά ισούται με 28,35 gr) (Gunn, 2014). Έκτοτε, η τιμή του λευκόχρυσου είναι ευμετάβλητη και ακολουθεί πτωτική πορεία. Τον Αύγουστο του 2018 η μέση μηνιαία τιμή ήταν περίπου 700 ευρώ ανά ουγγιά, η χαμηλότερη από τον Δεκέμβριο του 2008 (European Commission, 2020).

Μετά την παγκόσμια οικονομική ύφεση του 2008, η τιμή του παλλαδίου είχε συνεχώς ανοδική τάση, με βραχυπρόθεσμες πτώσεις κατά το δεύτερο εξάμηνο του 2011 και το 2015. Από τις αρχές του 2016, η τιμή του παλλαδίου αυξήθηκε δραματικά και τον Οκτώβριο του 2017 ξεπέρασε την τιμή του λευκόχρυσου. Η τιμή του παλλαδίου σκαρφάλωσε σε επίπεδο ρεκόρ, στα 1.455 ευρώ ανά ουγγιά τον Σεπτέμβριο του 2019 (European Commission, 2020).

2.18. Μεταλλικό Πυρίτιο

2.18.1. Γενικά

Το μεταλλικό πυρίτιο (εικόνα 24) είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης με τη μορφή πυριτικών ορυκτών. Είναι ένα αδρανές στοιχείο που εξάγεται από χαλαζία, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε διοξείδιο του πυριτίου. Δεν έχει μεταλλικές ιδιότητες, αλλά είναι γνωστό ως μέταλλο πυριτίου στη βιομηχανία λόγω της στιλπνής εμφάνισής του. Υπάρχουν δύο ποιότητες μεταλλικού πυριτίου: το μεταλλουργικό πυρίτιο (συνήθως περίπου 99% πυρίτιο), που αντιπροσωπεύει την πλειονότητα των παραγόμενων ποσοτήτων, και το πολυσιλικόνιο (European Commission, 2020).



Εικόνα 24: μεταλλικό πυρίτιο
(<https://www.mindat.org/photo-1037084.html>)

2.18.2. Παραγωγή

Η παραγωγή μεταλλικού πυριτίου είναι περίπου 2 εκατομμύρια mt και είναι εμπορικά πρακτική σε χώρες με κοιτάσματα καθαρού χαλαζία, περιεκτικότητας τουλάχιστον 97% SiO_2 , και φθηνή, άφθονη ηλεκτρική ενέργεια (Maurits, 2014). Η Κίνα κυριαρχεί στην παραγωγή, ακολουθούμενη από τις Ηνωμένες Πολιτείες, τη Βραζιλία και τη Νορβηγία. Η παραγωγή μεταλλικού πυριτίου στην ΕΕ σημειώθηκε στη Γαλλία, τη Γερμανία και την Ισπανία. Εκτιμάται ότι οι παγκόσμιοι πόροι στις χώρες παραγωγής επαρκούν για να καλύψουν την παγκόσμια ζήτηση μετάλλου πυριτίου για πολλές δεκαετίες (European Commission, 2020).

2.18.3. Χρήσεις

Οι κύριες χρήσεις του μεταλλικού πυριτίου είναι στη βιομηχανία αλουμινίου σε κράματα χύτευσης και σφυρηλατημένα κράματα που χρησιμοποιούνται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, καθώς και στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή σιλικόνης, συνθετικού διοξειδίου του πυριτίου και σιλανών (European Commission, 2020).

Επιπλέον, το μέταλλο πυριτίου αποτελεί στρατηγική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στη βιομηχανία φωτοβολταϊκών και στις ηλεκτρονικές συσκευές όπως ημιαγωγοί πυριτίου, τρανζίστορ, πλακέτες κυκλωμάτων και τσιπ υπολογιστών (European Commission, 2020).

2.18.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το πυρίτιο δεν μπορεί να απομονωθεί από προϊόντα των κύριων εφαρμογών του, είτε επειδή έχει μετατραπεί σε άλλο συστατικό, είτε επειδή αποτελεί μέρος ενός μεταλλουργικού μείγματος. Ωστόσο, στην περίπτωση του κράματος αλουμινίου, σχεδόν το 75% του συνόλου των κραμάτων που παρήχθησαν ποτέ χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα και, επομένως, έχουν περάσει από διαδικασία ανακύκλωσης ή ανάκτησης (CRM Alliance, 2022).

Γενικότερα, δεν υπάρχουν υλικά που μπορούν να αντικαταστήσουν οποιαδήποτε από τις κύριες χρήσεις του μεταλλικού πυριτίου χωρίς σοβαρή απώλεια της τελικής απόδοσης ή αύξηση του κόστους. Στη χημική βιομηχανία καθώς και στην βιομηχανία αλουμινίου, προς το παρόν, δεν υπάρχει κανένα βιώσιμο υποκατάστατο. Στην βιομηχανία φωτοβολταϊκών υπάρχουν τεχνολογίες αντικατάστασης, που όμως είναι οικονομικά ασύμφορες. Το αρσενιούχο γάλλιο και το γερμάνιο είναι τα κύρια υποκατάστατα του πυριτίου σε εφαρμογές ημιαγωγών και υπέρυθρης ακτινοβολίας (European Commission 2020, U.S.G.S. 2022).

2.18.5. Κόστος

Η ποιότητα της παραγωγής πυριτίου συνδέεται άμεσα με το κόστος των υλικών του. Για να παραχθεί ένας τόνος πυριτίου χρειάζονται 6 τόνοι πρώτων υλών, συμπεριλαμβανομένων 2,7 τόνων χαλαζία, 1,5 τόνοι αναγωγικών και 1,5 τόνοι ξύλου. Επιπλέον, το ενεργειακό κόστος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία παραγωγής, με περίπου 13.000 Kwh που απαιτούνται ανά τόνο πυριτίου (CRM Alliance, 2022).

Οι τιμές του μετάλλου πυριτίου έφθασαν στο ανώτατο σημείο τους την άνοιξη του 2008, περίπου στα 3.500 δολάρια ανά τόνο. Έπειτα, μειώθηκαν μεταξύ 2013 και 2015, λόγω της αμετάβλητης ζήτησης και της σταθερής μείωσης των αποθεμάτων πυριτίου εκτός Κίνας. Το 2017, η τιμή του μεταλλικού πυριτίου ήταν στα 2.500 δολάρια ανά τόνο (European Commission, 2020).

2.19. Νιόβιο

2.19.1. Γενικά

Το Νιόβιο, γνωστό και ως Κολόμβιο, είναι ένα στιλπνό, γκρίζο, όλκιμο μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης, σχετικά χαμηλή πυκνότητα, που μοιάζει πολύ με το Ταντάλιο όσον αφορά τις χημικές του ιδιότητες (Schulz et al, 2017).

Η αφθονία του νιόβιου στο ανώτερο φλοιό είναι 12 ppm, η οποία είναι υψηλότερη από ορισμένα από τα άλλα πυρίμαχα μέταλλα, αλλά χαμηλότερη από πολλά από τα βασικά μέταλλα. Το νιόβιο δεν απαντάται ως ελεύθερο μέταλλο στη φύση, αλλά εμφανίζεται κυρίως σε ορυκτά όπως ο κολομβίτης (εικόνα 25) και το πυρόχλωρο (εικόνα 26), με το τελευταίο να είναι το κύριο μεταλλευτικό ορυκτό (European Commission, 2020).



Εικόνα 25: κολομβίτης
(<https://www.mindat.org/photo-34802.html>)



Εικόνα 26: πυρόχλωρο
(<https://www.mindat.org/photo-148436.html>)

2.19.2. Παραγωγή

Η παγκόσμια εξόρυξη μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων νιόβιου πραγματοποιείται σε έντεκα χώρες, με περισσότερο από το 92% της παγκόσμιας παραγωγής να πραγματοποιείται στη Βραζιλία, ακολουθούμενη από τον Καναδά. Άλλες χώρες με παραγωγή νιόβιου είναι η Ρωσία, το Μπουρούντι, η Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό, η Μαδαγασκάρη, η Νιγηρία, η Ρουάντα και η Κίνα, που αντιπροσωπεύουν το 1% της παγκόσμιας παραγωγής (European Commission, 2020).

2.19.3. Χρήσεις

Η μεγαλύτερη κατανάλωση αφορά το σιδηρονιόβιο, το οποίο είναι ένα κράμα σιδήρου-νιόβιου που περιέχει 60 – 70% νιόβιο. Σχεδόν το 90% της παραγωγής νιόβιου χρησιμοποιείται για την παραγωγή χάλυβα υψηλής αντοχής με χαμηλή περιεκτικότητα σε κράματα. Η προσθήκη σιδηρονιόβιου στο χάλυβα αυξάνει την αντοχή και την ανθεκτικότητα, καθώς και μειώνει το βάρος. Οι χάλυβες αυτοί χρησιμοποιούνται για την κατασκευή αγωγών πετρελαίου και φυσικού αερίου, αμαξωμάτων αυτοκινήτων και φορτηγών, εργαλεία, ύφαλα πλοίων και σιδηροδρομικών γραμμών (Linnen et al, 2014).

Επιπλέον, διάφορα κράματα που περιέχουν νιόβιο χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές υψηλών επιδόσεων ή σε εξειδικευμένες εφαρμογές όπου επιδιώκονται χαρακτηριστικά όπως η αντοχή στη διάβρωση και σε υψηλές θερμοκρασίες, κυρίως στην πυρηνική και στη διαστημική βιομηχανία. Κράματα νιόβιου-τιτανίου και νιόβιου-κασσίτερου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπεραγωγίων μαγνητών στους σαρωτές μαγνητικής τομογραφίας (European Commission, 2020).

Άλλες εφαρμογές του νιόβιου είναι στην κατασκευή φακών φωτογραφικών μηχανών, πυκνωτών και φίλτρων επιφανειακών ακουστικών κυμάτων για κινητά τηλέφωνα και συσκευές με οθόνη αφής, καθώς και στην παραγωγή καρβιδίων του νιόβιου για την κατασκευή σκληρών κοπτικών εργαλείων (European Commission, 2020).

2.19.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η τυπική διαδικασία ανακύκλωσης του νιόβιου είναι συνήθως η επαναδιαδικασία τήξης είτε θραυσμάτων χαλυβουργίας που προκύπτουν κατά την κατασκευή, είτε μετακαταναλωτικών θραυσμάτων. Ωστόσο, προς το παρόν, ο διαχωρισμός του νιόβιου από άλλα στοιχεία που υπάρχουν στα κράματα καθιστά τη διαδικασία πολύ δαπανηρή και, συνεπώς, οικονομικά ασύμφορη (CRM Alliance, 2022). Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στατιστικά

στοιχεία για την ποσότητα του ανακυκλωμένου νιόβιου, αλλά αυτή θα μπορούσε να ανέλθει στο 20% της φαινομενικής κατανάλωσης (U.S.G.S., 2022).

Διάφορα υλικά μπορούν να υποκαταστήσουν το νιόβιο, όπως το βανάδιο, το μολυβδαίνιο, το ταντάλιο, το τιτάνιο, το βολφράμιο και κράματα γαλλίου, ωστόσο ενδεχομένως να προκληθεί απώλεια επιδόσεων ή υψηλότερο κόστος (U.S.G.S., 2022). Σε γενικές γραμμές, φαίνεται να υπάρχει μικρό οικονομικό ή τεχνικό κίνητρο για την υποκατάσταση του νιόβιου στις κύριες εφαρμογές του (European Commission, 2020).

2.19.5. Κόστος

Το 2007 οι τιμές του σιδηρονιόβιου αυξήθηκαν σημαντικά και συνέχισαν να αυξάνονται καθ' όλη τη διάρκεια της παγκόσμιας χρηματοπιστωτικής κρίσης, με την τιμή αναφοράς για το τυποποιημένο σιδηρονιόβιο της Βραζιλίας να έχει τριπλασιαστεί μέσα σε τέσσερα χρόνια (Linnen et al, 2014). Η τιμή των συμπυκνωμάτων νιόβιου ήταν 26,30 \$/kg κατά μέσο όρο την περίοδο 2014-2018. Από τον Οκτώβριο του 2018 έως τον Σεπτέμβριο του 2019 η μέση τιμή ήταν 26,23 \$/kg (European Commission, 2020).

2.20. Οπτάνθρακας

2.20.1. Γενικά

Ο οπτάνθρακας (εικόνα 27), γνωστός και ως μεταλλουργικός άνθρακας, είναι ένας βιτουμινούχος άνθρακας με υψηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα από τον λιθάνθρακα και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε θείο, φώσφορο και αλκάλια, που χρησιμοποιείται κυρίως για τη δημιουργία κοκ. Το κοκ είναι το κύριο προϊόν της ενανθράκωσης του οπτάνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες και ένα βασικό υλικό για την παραγωγή χάλυβα (European Commission, 2020). Η αγορά οπτάνθρακα συνδέεται με την αγορά σιδηρομεταλλεύματος, δεδομένου ότι και τα δύο αποτελούν συμπληρωματικά υλικά για την παραγωγή χάλυβα και η τρέχουσα κατάσταση στην παγκόσμια αγορά οπτάνθρακα και κοκ καθορίζεται από το μέγεθος της ζήτησης και τη δυναμική της αύξησης της παραγωγής χάλυβα (Matyjaszek et al, 2018).

Το κοκ παράγεται με τη θέρμανση οπτάνθρακα σε κλίβανο οπτανθρακοποίησης σε μειωμένη ατμόσφαιρα (με έλλειψη οξυγόνου). Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του άνθρακα, αυτός γίνεται πλαστικός, συγχωνεύεται μεταξύ του πριν από την επανασυσσωμάτωση σε σωματίδια κοκ. Η ποιότητα του προκύπτοντος κοκ καθορίζεται από

τις ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων οπτανθράκων, καθώς και από τις συνθήκες λειτουργίας του εργοστασίου παραγωγής κοκ (Matyjaszek et al, 2018).



Εικόνα 27: οπτάνθρακας (CRM Alliance, 2022)

2.20.2. Παραγωγή

Η παγκόσμια παραγωγή οπτάνθρακα το 2015 ήταν 900 μεγατόνοι. Ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας ανέφερε ότι η πτωτική τάση στην παραγωγή οπτάνθρακα το 2015 αντιστράφηκε τελικά το 2018, με τη συνολική παραγωγή να ανέρχεται σε 1033 μεγατόνους. Η Κίνα κυριαρχεί στην παγκόσμια παραγωγή οπτάνθρακα με περισσότερο από το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής (55%), ακολουθούμενη από την Αυστραλία. Η αύξηση της παραγωγής ήταν αξιοσημείωτη στην Αυστραλία, τις ΗΠΑ, τη Μογγολία και τη Μοζαμβίκη, με το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αύξησης να οφείλεται στην ανάγκη εξαγωγών (Duda and Fidalgo Valverde, 2021).

Τα μεγαλύτερα κοιτάσματα οπτάνθρακα στην Ευρώπη βρίσκονται στην Πολωνία, την Ουκρανία και την Τσεχική Δημοκρατία. Από το 2019 μόνο η Πολωνία και η Τσεχία συμβάλλουν στην ευρωπαϊκή παραγωγή, η εξόρυξη άνθρακα στη Γερμανία τερματίστηκε στα τέλη του 2018. Η Ουκρανία διαθέτει αποδεδειγμένα αποθέματα άνθρακα ύψους 56 δισεκατομμυρίων τόνων, με κοιτάσματα που βρίσκονται κοντά στα σύνορα με την Πολωνία και στο ανατολικό τμήμα της χώρας, κοντά στα ρωσικά σύνορα. Από αυτά τα 56 δισεκατομμύρια τόνους, το 30% είναι οπτάνθρακας (Duda and Fidalgo Valverde, 2021).

2.20.3. Χρήσεις

Ο οπτάνθρακας έχει τρεις κύριες χρήσεις: ως καύσιμο, χημικό μέσο και διαπερατό υλικό, με τη βιομηχανία χάλυβα να αντιπροσωπεύει το 95% της χρήσης του στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η μέση παραγωγή ενός τόνου χάλυβα απαιτεί τη χρήση 630 κιλών κοκ, και επομένως 780 κιλών οπτάνθρακα (European Commission 2020, Duda and Fidalgo Valverde 2021).

Σύμφωνα με στοιχεία, το 1% του οπτάνθρακα χρησιμοποιείται για την κατασκευή ηλεκτροδίων που προορίζονται γενικά για τη μεταλλουργική βιομηχανία με βασική πρώτη ύλη την πίσσα. Άλλες δευτερεύουσες χρήσεις του μεταλλουργικού οπτάνθρακα είναι η παραγωγή μη μεταλλικών ορυκτών, όπως φωσφορικά άλατα, καρβίδιο του ασβεστίου, σόδα και πετροβάμβακα ή ως καύσιμο θέρμανσης οικιακών μονάδων (European Commission, 2020).

Τα υποπροϊόντα της παραγωγής κοκ, όπως πίσσα, βενζόλη, θευκή αμμωνία και θείο, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χημικών προϊόντων, καθώς και αέριο κοκ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας (European Commission, 2020).

2.20.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του οπτάνθρακα δεν είναι εφικτή, λόγω του ότι διασκορπίζεται πλήρως μετά τη χρήση του, καθώς οξειδώνεται σε διοξείδιο του άνθρακα. Όσο αφορά την υποκατάστασή του, όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο ή χημικό, μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, αλλά δεν έχει βρεθεί ακόμη υποκατάστατο για τον οπτάνθρακα ως διαπερατό υλικό (Duda and Fidalgo Valverde, 2021). Για την παραγωγή ηλεκτροδίων, ο φυσικός και ο συνθετικός γραφίτης μπορούν να αντικαταστήσουν αποτελεσματικά τον οπτάνθρακα (European Commission, 2020).

2.20.5. Κόστος

Ο οπτάνθρακας ποικίλλει σε ποιότητα, με τον σκληρό οπτάνθρακα να αντιπροσωπεύει την υψηλότερη ποιότητα, η οποία προσελκύει και υψηλότερη τιμή. Ο ημι-μαλακός ή υψηλής πτητικότητας οπτάνθρακας είναι χαμηλότερης ποιότητας και ως εκ τούτου πωλείται σε χαμηλότερη τιμή. Άλλοι βασικοί παράγοντες της τιμής είναι τα ναύλα, η ασφάλιση και το αν η τιμή αναφέρεται σε συμβατικό άνθρακα. Ο οπτάνθρακας είναι ακριβότερος από τον βιτουμινούχο άνθρακα που χρησιμοποιείται στις μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, λόγω της απαίτησης πιο λεπτομερούς καθαρισμού και χαμηλού επιπέδου προσμίξεων. Οι

τιμές του κοκ συσχετίζονται με τις τιμές του οπτάνθρακα, αν και είναι υψηλότερες σε επίπεδο που εκτιμάται περίπου σε 1,5 έως 2 φορές (European Commission, 2020).

2.21. Σκάνδιο

2.21.1. Γενικά

Το σκάνδιο (εικόνα 28) είναι ένα ασημί-λευκό ελαφρύ μέταλλο μετάπτωσης. Οι κύριες ιδιότητές του είναι το μικρό του βάρος (πυκνότητα 2,99 g/cm³), το υψηλό σημείο τήξης (1.541 °C) και η μικρή ιοντική ακτίνα. Μοιράζεται παρόμοια χαρακτηριστικά με τις σπάνιες γαιές, όπου και συγκαταλέγεται, αλλά έχει αρκετά συγκεκριμένες ορυκτολογικές και βιομηχανικές ιδιότητες, οι οποίες δικαιολογούν μια ξεχωριστή ταξινόμηση (European Commission, 2020).

Είναι το 31ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης, με μέση αφθονία 22 ppm. Επειδή υποκαθιστά εύκολα τα μείζονα στοιχεία όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο, το σκάνδιο σπάνια εμφανίζεται σε συμπυκνωμένες ποσότητες, αλλά κατανέμεται αραιά σε ίχνη, σε πετρώματα που αποτελούνται από σιδηρομαγνησιακά ορυκτά με αφθονία 5-100 ppm. Τα ορυκτά του σκανδίου, όπως ο θορτβετίτης (thortveitite) (εικόνα 29), ο ευξενίτης (euxenite) και ο γαδολινίτης (gadolinite), είναι σπάνια. Συνυπάρχει επίσης εκτενώς σε χαμηλές περιεκτικότητες σε μεταλλεύματα αλουμινίου, κοβαλτίου, σιδήρου, μολυβδαινίου, νικελίου, φωσφορικών αλάτων, τανταλίου, κασσίτερου, τιτανίου, βολφραμίου, ουρανίου, ψευδαργύρου και ζirkονίου. Τα μεταλλεύματα με περιεκτικότητα σε σκάνδιο 0,002-0,005% μπορούν να θεωρηθούν ως πόροι σκανδίου και χρήζουν εκμετάλλευσης (Wang et al, 2011).



Εικόνα 28: σκάνδιο
(<https://www.mindat.org/photo-709843.html>)



Εικόνα 29: θορτβετίτης
(<https://www.mindat.org/photo-22911.html>)

2.21.2. Παραγωγή

Οι κύριοι πόροι σκανδίου παγκοσμίως βρίσκονται στην Αυστραλία, τον Καναδά, την Κίνα, το Καζακστάν, τη Μαδαγασκάρη, τη Νορβηγία, τις Φιλιππίνες, τη Ρωσία, την Ουκρανία και τις ΗΠΑ. Οι κύριοι παραγωγοί είναι η Κίνα, ακολουθούμενη από τη Ρωσία και την Ουκρανία. Λόγω του περιορισμού των πηγών σκανδίου σε μερικές περιοχές, αλλά και λόγω της κρίσης της αγοράς το 2011, οι ερευνητές αναζητούν νέες πηγές, κυρίως για το σκάνδιο. Υπο ανάπτυξη βρίσκονται τρία έργα στην Αυστραλία για την ανάπτυξη της παραγωγής σκανδίου (Junior et al, 2021).

2.21.3. Χρήσεις

Η κυριότερη χρήση του σκανδίου είναι στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων. Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, ιδίως για τις μεταφορές με αυτοκίνητα (European Commission, 2020). Το σταθεροποιημένο διοξείδιο του ζirkονίου με σκάνδιο έχει εξαιρετικά υψηλή αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου για χρήση ως ηλεκτρολύτης υψηλής απόδοσης σε κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Wang et al, 2011).

Η δεύτερη πιο σημαντική εφαρμογή είναι ως στοιχείο κράματος σε συνδυασμό με το αλουμίνιο. Τα κράματα αλουμινίου-σκανδίου συγκαταλέγονται μεταξύ των ελαφρύτερων γνωστών μεταλλικών πόρων και θα μπορούσαν να συμβάλουν στην αύξηση της αποδοτικότητας των καυσίμων στην αεροδιαστημική και στις αυτοκινητοβιομηχανίες. Το σκάνδιο βελτιώνει την κρυσταλλική δομή του αλουμινίου, την πλαστικότητα του, την αντοχή στη διάβρωση και αυξάνει τη θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο, επειδή τα κράματα αλουμινίου-σκανδίου εξακολουθούν να είναι εξαιρετικά ακριβά, η κύρια χρήση τους προς το παρόν είναι κυρίως αθλητικός εξοπλισμός καθώς και σε πολεμικά αεροσκάφη και πυραύλους (European Commission, 2020).

Άλλες δευτερεύουσες χρήσεις του σκανδίου περιλαμβάνουν εφαρμογές στην οπτική, σε λέιζερ για ιατρικούς και στρατιωτικούς σκοπούς, σε ηλεκτρονικές συσκευές, ως ανιχνευτής στη διύλιση πετρελαίου και σε κεραμικά προϊόντα (Junior et al, 2021).

2.21.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Η ανακύκλωση του σκανδίου δεν είναι επί του παρόντος οικονομικά βιώσιμη ούτε τεχνολογικά εφικτή. Το κόστος της ανακύκλωσής του είναι πολύ υψηλό λόγω της δύσκολης διαδικασίας διαχωρισμού. Παράλληλα, όμως, το σκάνδιο χρησιμοποιείται αρκετά σε κράματα αλουμινίου, για τα οποία η διαδικασία ανακύκλωσης είναι καλά ανεπτυγμένη. Σε

πρόσφατη έρευνα της ΕΕ, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δεν μπόρεσε να εντοπίσει κανένα ενεργό κύκλωμα ανακύκλωσης για το σκάνδιο. Κατά συνέπεια, το ποσοστό ανακύκλωσης είναι 0%. (CRM Alliance, 2022).

Καθώς η χρήση του σκάνδιου είναι νέα και εξακολουθεί να αποτελεί «εξειδικευμένη αγορά», η χρήση του αποτελεί στις περισσότερες εφαρμογές του έναν τρόπο καινοτομίας και βελτίωσης των επιδόσεων και των ιδιοτήτων των ήδη υπαρχόντων τελικών προϊόντων. Ως εκ τούτου, το σκάνδιο θεωρείται μάλλον υποκατάστατο και υπάρχουν εναλλακτικές λύσεις για όλες σχεδόν τις εφαρμογές του (European Commission, 2020).

Στα κράματα υψηλής απόδοσης υποκατάστατα του σκάνδιου μπορεί να είναι το τιτάνιο, το λίθιο καθώς και τα υλικά από ίνες άνθρακα. Στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων το ύτριο και το σκάνδιο μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά, επειδή παίζουν τον ίδιο ρόλο στη σταθεροποίηση του ηλεκτρολύτη με βάση το διοξείδιο του ζirkονίου. Η χρήση του ενός ή του άλλου εξαρτάται επίσης από κριτήρια απόδοσης, τιμής ή διαθεσιμότητας και μπορεί να εξελιχθεί με την πάροδο του χρόνου. Σε ορισμένες εφαρμογές που βασίζονται στις μοναδικές ιδιότητες του σκανδίου, η υποκατάσταση δεν είναι δυνατή (European Commission 2020, U.S.G.S. 2022)

2.21.5. Κόστος

Το 2009, οι τιμές του οξειδίου του σκανδίου με καθαρότητα 99,9% ανήλθαν σε 1400\$/kg. Για την περίοδο 2011-2018 οι τιμές του οξειδίου εκτοξεύθηκαν σε 4.600-5.400\$/kg και για κράμα αλουμινίου-σκανδίου (2% σκάνδιο) σε 155-386\$/kg. Έως και σήμερα οι τιμές αυτές παραμένουν πολύ υψηλές για να επιτρέψουν την ευρεία εμπορική υιοθέτηση του σκανδίου, ιδίως σε εφαρμογές κραμάτων (European Commission 2020, Wang et al 2011).

2.22. Σπάνιες Γαίες

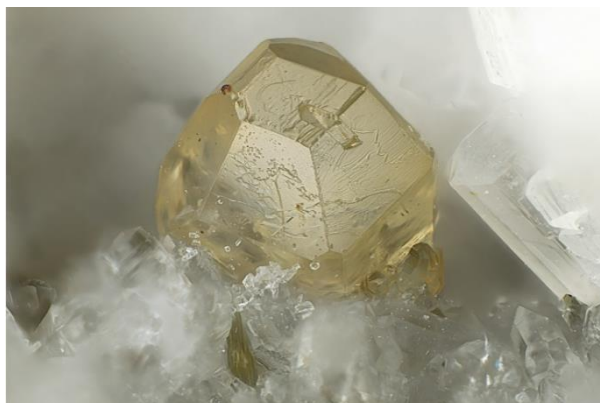
2.22.1. Γενικά

Οι σπάνιες γαίες ορίζονται ως οι 15 λανθανίδες μαζί με το ύτριο και το σκάνδιο. Στην πράξη, το στοιχείο σκάνδιο συμπεριφέρεται στη φύση διαφορετικά από τις άλλες σπάνιες γαίες και η συμπερίληψή του στον επίσημο ορισμό δεν είναι ιδιαίτερα χρήσιμη. Επιπλέον, μία από τις λανθανίδες, το προμήθειο, έχει σύντομο χρόνο ημιζωής και συνεπώς είναι εξαιρετικά σπάνιο. Απομένει μια ομάδα 15 στοιχείων που περιλαμβάνει 14 λανθανίδες και το ύτριο (Y), τα οποία αποτελούν μια συνεκτική ομάδα στη φύση καθώς και σε τεχνολογικές χρήσεις. Ο ορισμός της IUPAC διαχωρίζει τα σπάνια στοιχεία σε ελαφριές σπάνιες γαίες

(λανθάνιο (La) - samarium (Sm)) και βαριές σπάνιες γαίες (ευρώπιο (Eu) - λουτέτιο (Lu)). Το ύτριο συμπεριφέρεται ως βαρύ στοιχείο σπάνιων γαιών (Wall, 2014). Εμφανίζονται κυρίως στα ορυκτά μπάσναζίτη (εικόνα 30) και μοναζίτη (εικόνα 31) και μπορούν να εξορυχθούν μόνο μαζί (Enterprise and Industry European Commission, 2010).



Εικόνα 30: μπάσναζίτης
(<https://www.mindat.org/photo-274486.html>)



Εικόνα 31: μοναζίτης
(<https://www.mindat.org/photo-1295368.html>)

2.22.2. Παραγωγή

Η κύρια χώρα προέλευσης των σπάνιων γαιών είναι η Κίνα, ακολουθούμενη από τη Ρωσία. Η Κίνα έχει σημαντικά κοιτάσματα σπάνιων γαιών και παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα παγκοσμίως. Το Μπάγιαν Όμπο είναι ένα γιγαντιαίο πολυμεταλλικό κοιτάσμα (Fe-REE-Nb), που βρίσκεται στην εσωτερική Μογγολία της Κίνας. Περιέχει τεράστιες ποσότητες σπάνιων γαιών, ύψους 48 εκατομμύρια τόνων. Είναι το μεγαλύτερο κοιτάσμα σπάνιων γαιών του κόσμου και αντιπροσωπεύει το 30-40% των παγκόσμιων πόρων (Arndt and Ganino, 2012).

Οι σπάνιες γαίες δεν παράγονται εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ωστόσο, γνωστά κοιτάσματα ύψους περίπου 500.000 τόνων υπάρχουν στη Σουηδία (Enterprise and Industry European Commission, 2010).

2.22.3. Χρήσεις

Οι Σπάνιες Γαίες έχουν μεγάλη ποικιλία χρήσεων και, παρόλο που χρησιμοποιούνται συχνά σε μικρές ποσότητες, έχουν διαδοθεί σε πολλές τεχνολογίες, ιδίως σε αυτές που αποσκοπούν στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και στις ψηφιακές τεχνολογίες (Wall, 2014). Σε γενικές γραμμές, οι ελαφριές σπάνιες γαίες και το ύτριο είναι φθηνότερες, παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες και χρησιμοποιούνται εκτενέστερα από τους βαριές σπάνιες γαίες (Van Gosen et al, 2017).

Μεγάλος καταναλωτής σπάνιων γαιών είναι η βιομηχανία γυαλιού, κυρίως για σκοπούς στίλβωσης του γυαλιού και ειδικών οπτικών ιδιοτήτων στο γυαλί. Επίσης, οι καταλύτες είναι μια άλλη σημαντική χρήση. Περιλαμβάνονται σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη διύλιση πετρελαίου και σε καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε μετατροπείς αυτοκινήτων (Van Gosen et al, 2017).

Οι μόνιμοι μαγνήτες από κράματα σπάνιων γαιών αποτελούν μια ταχέως αναπτυσσόμενη εφαρμογή. Σημαντικές χρήσεις περιλαμβάνουν σκληρούς δίσκους, κινητά τηλέφωνα, ηλεκτρικούς κινητήρες για υβριδικά οχήματα και ανεμόμυλους, καθώς και ενεργοποιητές σε αεροσκάφη (Van Gosen et al, 2017).

Άλλες σημαντικές χρήσεις είναι σε μπαταρίες για πολλά επαναφορτιζόμενα καταναλωτικά προϊόντα και σε ορισμένα υβριδικά οχήματα, στην μεταλλουργία για τη βελτίωση των μηχανικών χαρακτηριστικών του χάλυβα, σε κεραμικά, σε συνθετικούς πολύτιμους λίθους και σε κρυστάλλους για λέιζερ (Van Gosen et al, 2017).

2.22.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Οι βαριές σπάνιες γαίες είναι απαραίτητες για την κατασκευή των περισσότερων σύγχρονων τεχνολογιών. Ωστόσο, η ανακύκλωση αυτών των κρίσιμων στοιχείων είναι σήμερα πολύ περιορισμένη. Η ανακύκλωση τους από μαγνήτες, λαμπτήρες φθορισμού, μπαταρίες και καταλύτες μπορεί να σημειώσει πρόοδο. Επί του παρόντος, το κύριο εμπόδιο στην ανακύκλωση των σπάνιων γαιών είναι το κόστος που απαιτείται για τον καθαρισμό των μιγμάτων που λαμβάνονται από καταναλωτικές συσκευές (CRM Alliance, 2022).

Μόνο λίγες βιομηχανικές διεργασίες ανακύκλωσης επικεντρώνονται στην ανάκτηση ελαφρών σπάνιων γαιών. Το χαμηλό ενδιαφέρον για την ανακύκλωσή τους οφείλεται στην πολυπλοκότητα της διαδικασίας ανακύκλωσης. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες ενσωματώνονται συνήθως ως μικρά συστατικά σε σύνθετα αντικείμενα ή ως μέρος ενός σύνθετου υλικού, καθιστώντας τη διαδικασία ανακύκλωσης ενεργοβόρα, οικονομικά δαπανηρή και πολύ σύνθετη (CRM Alliance, 2022).

Για πολλές εφαρμογές των σπάνιων γαιών, είτε δεν υπάρχουν γνωστά υποκατάστατα είτε τα υποκατάστατα δεν έχουν την ίδια απόδοση. Υπάρχει επίσης το πρόβλημα ότι ορισμένα υποκατάστατα μπορεί να είναι εξίσου ακριβά. Οι πιο δύσκολες εφαρμογές για τις οποίες πρέπει να βρεθούν υποκατάστατα είναι οι χρήσεις που απαιτούν τις οπτικές και χημικές ιδιότητές τους. Ωστόσο, η μείωση της χρησιμοποιούμενης ποσότητας σπάνιων γαιών αποδεικνύεται δυνατή σε ορισμένες εφαρμογές (Wall, 2014).

2.22.5. Κόστος

Οι τιμές των σπάνιων γαιών ποικίλλουν σημαντικά. Οι κύριοι ρυθμιστικοί παράγοντες είναι η φύση και η καθαρότητα του προϊόντος, η αφθονία του και η ζήτηση από τις τρέχουσες χρήσεις (Wall, 2014).

Οι τιμές όλων των σπάνιων γαιών παρουσίασαν μεγάλες διακυμάνσεις την τελευταία δεκαετία. Το 2010-2011 παρατηρήθηκε δωδεκαπλάσια αύξηση, η οποία προκλήθηκε κυρίως λόγω των προβλημάτων εφοδιασμού καθώς η Κίνα περιόρισε τις εξαγωγικές της ποσοστώσεις σε μια περίοδο υψηλής ζήτησης για μόνιμους μαγνήτες. Από τις αρχές του 2012, οι τιμές είχαν ήδη μειωθεί κατά το ήμισυ και μειώνονταν σχεδόν συνεχώς μέχρι το 2019, παρουσιάζοντας βραχυπρόθεσμη μεταβλητότητα (European Commission, 2020).

2.23. Στρόντιο

2.23.1. Γενικά

Το στρόντιο είναι ένα μαλακό, ασημοκίτρινο, αλκαλικό μέταλλο της γης και έχει υψηλή αντιδραστικότητα με το νερό και τον αέρα. Απαντάται συνήθως στον φλοιό της γης ως σελεστίτης (εικόνα 32) και στροντιανίτης (εικόνα 33), ενώ υπάρχει επίσης στο θαλασσίνο νερό (European Commission, 2020). Είναι ένα από τα πιο ηλεκτραρνητικά μέταλλα, παρουσιάζοντας υψηλή χημική αντιδραστικότητα και είναι ισχυρό αναγωγικό μέσο. Είναι σε θέση να εκτοπίσει το υδρογόνο από αραιά οξέα και νερό, καθώς και να αναγάγει τα περισσότερα μέταλλα από τα άλατά τους. Σε θερμοκρασία δωματίου, το μέταλλο στροντίου οξειδώνεται γρήγορα από τον αέρα, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός κιτρινωπού στρώματος στην επιφάνειά του (Pathak and Gupta, 2020).



Εικόνα 32: σελεστίτης
(<https://www.mindat.org/photo-117672.html>)



Εικόνα 33: στροντιανίτης
(<https://www.mindat.org/photo-313104.html>)

2.23.2. Παραγωγή

Η συνολική παγκόσμια παραγωγή στροντίου ανήλθε σε 159.541 τόνους ετησίως μεταξύ 2012 και 2016. Η Ισπανία ήταν ο μεγαλύτερος προμηθευτής που παρήγαγε το 31% της παγκόσμιας προσφοράς, ακολουθούμενη από το Ιράν (31%), την Κίνα (19%), το Μεξικό (17%) και την Αργεντινή (2%) (European Commission, 2020).

Το ανθρακικό στρόντιο είναι η πιο συχνά εμπορεύσιμη ένωση στροντίου και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη από την οποία προέρχονται άλλες ενώσεις στροντίου (U.S.G.S., 2022). Ο κύριος εξαγωγέας ανθρακικού στροντίου είναι μακράν η Γερμανία με μέσο μερίδιο αγοράς 57%. Ο δεύτερος μεγαλύτερος εξαγωγέας είναι το Μεξικό ακολουθούμενο από την Κίνα (European Commission, 2020).

2.23.3. Χρήσεις

Μια συνήθης εφαρμογή του νιτρικού στροντίου είναι ως χρωστικός παράγοντας σε πυροτεχνικές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για παράδειγμα για την παραγωγή φωτεινών κόκκινων χρωμάτων σε πυροτεχνήματα ή προειδοποιητικές φωτοβολίδες, ενώ σε συνδυασμό με χαλκό μπορεί να επιτευχθεί μωβ χρώμα (European Commission, 2020).

Οι μόνιμοι μαγνήτες φερρίτη για μικρούς κινητήρες συνεχούς ρεύματος, εφαρμόζουν ανθρακικό στρόντιο επειδή παρέχει αποτελεσματικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλές πυκνότητες και αντοχή στη διάβρωση και την απομαγνήτιση και χρησιμοποιούνται σε υαλοκαθαριστήρες αυτοκινήτων, ηχεία, παιχνίδια κ.λπ., (European Commission, 2020).

Επίσης, σε μεταλλουργικές εφαρμογές, το στρόντιο χρησιμοποιείται στην αεροδιαστημική και την αυτοκινητοβιομηχανία σε κράματα αλουμινίου, καθώς και στην ηλεκτρόλυση για την απομάκρυνση μολύβδινων προσμίξεων, για την παραγωγή ψευδαργύρου (European Commission, 2020).

Άλλες χρήσεις του στροντίου περιλαμβάνουν φωσφορίζουσες χρωστικές ουσίες, παραγωγή γυαλιού, φαρμάκων και την προσθήκη σε σωλήνες κενού για την απομάκρυνση των τελευταίων ιχνών αέρα (European Commission, 2020).

Επιπλέον, ο σελεστίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε λάσπες γεώτρησης, για γεωτρήσεις φυσικού αερίου και αργού πετρελαίου. Η ποσότητα στροντίου που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή αυτή εξαρτάται από τις τιμές του βαρύτη (European Commission, 2020).

2.23.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το στρόντιο που χρησιμοποιείται σε κεραμικούς φερριτικούς μαγνήτες, μπορεί να ανακυκλωθεί από τα υπολείμματα που προκύπτουν για περαιτέρω χρήση σε αυτούς, αντί να διατίθενται ως απόβλητα. Παρόλα αυτά, οι τεχνολογίες ανακύκλωσης του στρόντιου από άλλες εφαρμογές είναι σε μεγάλο βαθμό υποανάπτυκτες (CRM Alliance, 2022).

Το βάριο μπορεί να αντικαταστήσει το στρόντιο στους μαγνήτες φερρίτη. Ωστόσο, το σύνθετο υλικό βαρίου που προκύπτει θα έχει μειωμένη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας σε σύγκριση με το σύνθετο υλικό στρόντιου. Η αντικατάσταση του στρόντιου στα πυροτεχνήματα παρεμποδίζεται από τη δυσκολία επίτευξης της επιθυμητής λαμπρότητας και ορατότητας που προσδίδουν το στρόντιο και οι ενώσεις του. Στη λάσπη γεώτρησης, ο βαρύτης είναι το προτιμώμενο υλικό, αλλά ο σελεστίνης μπορεί να αντικαταστήσει κάποιο βαρύτη, ιδίως όταν οι τιμές του βαρύτη είναι υψηλές (U.S.G.S., 2022).

2.23.5. Κόστος

Το στρόντιο εμπορεύεται τόσο με τη μορφή του ορυκτού σελεστίνης, όσο και με τη μορφή χημικών ουσιών και μετάλλων στρόντιου. Οι τιμές του στρόντιου παρουσιάζουν υψηλή μεταβλητότητα, ιδίως το 2004 και το 2009 καταγράφηκαν σημαντικές μειώσεις των τιμών. Το 2009 οι τιμές μειώθηκαν κατά 40% σε σύγκριση με το 2008. Αφού ανέκαμψαν γρήγορα, οι τιμές μειώθηκαν και πάλι μέχρι το 2015 (European Commission, 2020).

Από το 2016 καταγράφεται αύξηση με τις τιμές του σελεστίνης να ανέρχονται σε 74 δολάρια ανά τόνο το 2017, 82 δολάρια ανά τόνο το 2019 και 90 δολάρια ανά τόνο το 2020 (U.S.G.S., 2022).

2.24. Ταντάλιο

2.24.1. Γενικά

Το ταντάλιο είναι ένα ασημί-γκρι σκληρό, μεταβατικό μέταλλο. Έχει υψηλή πυκνότητα και από τα υψηλότερα σημεία τήξης. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη διάβρωση και έχει μεγάλη διαπερατότητα. Η εκτιμώμενη αφθονία του τανταλίου στον ανώτερο ηπειρωτικό φλοιό είναι 0,9 ppm, δηλαδή αρκετά σπάνια. Δεν απαντάται ως ελεύθερο μέταλλο στη φύση, αλλά απαντάται κυρίως στα ορυκτά τανταλίτης (εικόνα 34) και τανταλίτης-κολομβίτης (εικόνα 35). Το μεγαλύτερο μέρος του τανταλίου παράγεται ως παραπροϊόν, καθώς εμφανίζεται σε σύνθετη ορυκτή μορφή, συχνά συνδεδεμένο σε μεταλλευτικά σώματα με νιόβιο, κασσίτερο ή λίθιο (European Commission, 2020).



Εικόνα 34: τανταλίτης
(<https://www.mindat.org/photo-109976.html>)



Εικόνα 35: τανταλίτης-κολομβίτης
(<https://www.mindat.org/photo-42925.html>)

2.24.2. Παραγωγή

Τα κοιτάσματα τανταλίου είναι ευρέως διασκορπισμένα, αλλά υπάρχουν λίγα ορυχεία σε παραγωγή. Η ετήσια παραγωγή συμπυκνώματος τανταλίου κορυφώθηκε το 2002, σε περίπου 2.300 τόνους, πριν σταθεροποιηθεί σε περίπου 2.100 τόνους μέχρι την ύφεση του 2008-2009 (Linnen et al, 2014).

Κατά την περίοδο 2012-2016 η παγκόσμια ετήσια παραγωγή του ταντάλιου αναφέρθηκε σε 1.190.000 τόνους. Περισσότερο από το ήμισυ αυτής της ποσότητας παρήχθη στη Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό και στη Ρουάντα. Το μεγαλύτερο μέρος της προσφοράς τα τελευταία χρόνια προέρχεται από τη βιοτεχνική εξόρυξη (European Commission, 2020).

2.24.3. Χρήσεις

Η βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών αντιπροσωπεύει περίπου το ήμισυ της κατανάλωσης τανταλίου, κυρίως σε μορφή σκόνης και σύρματος. Οι ηλεκτρονικοί πυκνωτές είναι η κύρια τελική χρήση του τανταλίου λόγω της ιδιαίτερης ικανότητας του τανταλίου να αποθηκεύει και να απελευθερώνει ενέργεια. Λόγω αυτής της ικανότητας, τα εξαρτήματα μπορούν να είναι εξαιρετικά μικρά και προτιμώνται σε ευαίσθητες στο χώρο, υψηλής ποιότητας εφαρμογές, όπως οι τηλεπικοινωνίες (για κινητά τηλέφωνα), η αποθήκευση δεδομένων (για σκληρούς δίσκους), αλλά και σε πολλά εξαρτήματα αυτοκινήτων (π.χ. συστήματα αντιμπλοκαρίσματος των φρένων, ενεργοποίησης αερόσακων, συστήματα πλοήγησης και μονάδες διαχείρισης του κινητήρα), σε αεροσκάφη και για ιατρικές συσκευές, όπως βηματοδότες, απινιδωτές και ακουστικά βαρηκοΐας (Schulz et al 2017, Linnen et al 2014).

Επιπλέον, το ταντάλιο χρησιμοποιείται για να προσδώσει αντοχή και αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες στην κατασκευή υπερκράματων για χρήση σε αεροδιαστημικές εφαρμογές και παραγωγή ενέργειας. Η αντοχή του στη διάβρωση καθιστά το ταντάλιο χρήσιμο στη χημική βιομηχανία, γενικά ως επένδυση σωλήνων, δεξαμενών και δοχείων (Schulz et al, 2017). Τα υπερκράματα βρίσκουν εφαρμογές στην κατασκευή κινητήρων αεριωθούμενων αεροσκαφών, αλλά και σε αεριοστροβίλους εδάφους (European Commission, 2020).

2.24.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το ταντάλιο ανακυκλώνεται κυρίως από νέα απορρίμματα που προέκυψαν κατά την κατασκευή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και από απορρίμματα τσιμεντοκαρβιδίου και υπερκράματος που περιέχουν ταντάλιο (U.S.G.S., 2022).

Το νιόβιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πυκνωτών αντί του τανταλίου, με χαμηλότερο κόστος, αλλά είναι συνήθως μεγαλύτεροι και έχουν μικρότερη διάρκεια ζωής. Το βολφράμιο, το τιτάνιο και το μολυβδαίνιο μπορούν επίσης να υποκαταστήσουν το ταντάλιο σε καρβίδια, αν και οι τιμές τους είναι συχνά συγκρίσιμες (European Commission, 2020).

Σε πολλούς τύπους υπερκράματων το ταντάλιο είναι ένα από τα διάφορα στοιχεία που προστίθενται στο βασικό μέταλλο σε μικρές αλλά ακριβείς ποσότητες. Η αντικατάστασή του με κάποιο άλλο στοιχείο θα άλλαζε δραματικά τις ιδιότητες του υπερκράματος. Το ταντάλιο διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στα υπερκράματα και στην παρούσα εφαρμογή αποτελεί σχετικά αμελητέο στοιχείο του κόστους, καθιστώντας την αντικατάσταση απίθανη (European Commission, 2020).

2.24.5. Κόστος

Οι τιμές του τανταλίου έχουν παρουσιάσει αρκετές διακυμάνσεις. Το 2011 η τιμή του εκτοξεύτηκε στα 270 δολάρια ανά κιλό από τα 75 που ήταν το 2010. Έκτοτε, η τιμή του μειώθηκε ελάχιστα και σήμερα κοστολογείται περίπου στα 250 δολάρια ανά κιλό (CRM Alliance, 2022).

2.25. Τιτάνιο

2.25.1. Γενικά

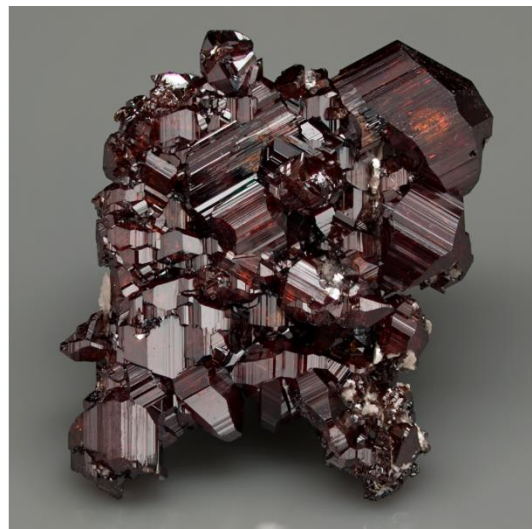
Το τιτάνιο είναι ένα στιλπνό λευκό μέταλλο χαμηλής πυκνότητας με υψηλή μηχανική αντοχή. Αν και έχει υψηλό σημείο τήξης, δεν είναι κατάλληλο για εφαρμογές υψηλών

θερμοκρασιών, καθώς η μηχανική του αντοχή μειώνεται απότομα όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τους 426°C (European Commission, 2020).

Ο ιλμενίτης (εικόνα 36) και το ρουτίλιο (εικόνα 37) είναι τα κύρια μεταλλευτικά ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο, αν και άλλα ορυκτά θα μπορούσαν να έχουν οικονομική σημασία στο μέλλον. Τα ορυκτά που περιέχουν τιτάνιο εμφανίζονται σε ποικίλες γεωλογικές συνθήκες, αλλά πολλά από τα γνωστά κοιτάσματα είναι επί του παρόντος υποοικονομικά για την παραγωγή τιτανίου (Woodruff et al, 2017).



Εικόνα 36: ιλμενίτης
(<https://www.mindat.org/photo-173863.html>)



Εικόνα 37: ρουτίλιο
(<https://www.mindat.org/photo-252406.html>)

2.25.2. Παραγωγή

Η παραγωγή τιτανίου διακρίνεται σε δύο κατηγορίες: την παραγωγή μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων και την παραγωγή μετάλλων τιτανίου. Το σφουγγάρι τιτανίου είναι μια πορώδης, εύθραυστη μορφή του τιτανίου, ενός εξαιρετικά όλκιμου μετάλλου που έχει υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος. Ο σπόγγος είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ράβδων τιτανίου (European Commission, 2020).

Η παγκόσμια παραγωγή ορυκτών τιτανίου κυριαρχείται σήμερα από την Αυστραλία, τον Καναδά, τη Νορβηγία και τη Νότια Αφρική. Πρόσθετες ποσότητες παράγονται στη Βραζιλία, την Ινδία, τη Μαδαγασκάρη, τη Μοζαμβίκη, τη Σιέρα Λεόνε και τη Σρι Λάνκα. Οι Ηνωμένες Πολιτείες αντιπροσωπεύουν περίπου το 4% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου και εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις εισαγωγές συμπυκνωμάτων ορυκτών τιτανίου για την κάλυψη των εγχώριων αναγκών τους (Woodruff et al, 2017).

2.25.3. Χρήσεις

Το τιτάνιο εξυπηρετεί ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών αγορών λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων του, όπως το χαμηλό βάρος, η υψηλή μηχανική αντοχή, το υψηλό σημείο τήξης και η μικρή θερμική διαστολή, που καθιστούν το τιτάνιο και τα κράματα τιτανίου σημαντικά για πολλές εφαρμογές, π.χ. για τη βιομηχανία αεροσκαφών ή για ιατρικούς σκοπούς (European Commission, 2020).

Το μεγαλύτερο μέρος του παγκόσμιου τιτανίου εξευγενίζεται σε TiO_2 για χρωστικές ουσίες. Το διοξείδιο του τιτανίου έχει ιδιότητες λευκότητας, αδιαφάνειας και χημικής αδράνειας που το καθιστούν ιδιαίτερα κατάλληλο για χρήση ως χρωστική ουσία για να προσδώσει ένα ανθεκτικό λευκό χρώμα σε χρώματα, χαρτί, πλαστικό, αντηλιακά, οδοντόκρεμες και γυψοσανίδες (Woodruff et al, 2017).

Τα κράματα μετάλλων τιτανίου είναι επιθυμητά για την υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος και την αντοχή τους στη διάβρωση και χρησιμοποιούνται ευρέως στις μεταφορές, την αεροδιαστημική και άλλες συναφείς βιομηχανίες, για εμφυτεύματα, λάμες και βηματοδότες (European Commission 2020, Woodruff et al 2017).

Το τιτάνιο έχει και άλλες σημαντικές τελικές χρήσεις. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται σε επικαλύψεις ράβδων συγκόλλησης, σε κεραμικά εξαρτήματα για ηλεκτρονικό εξοπλισμό και σε καρβίδια και άλλα χημικά προϊόντα. Λόγω της αντίστασής του στη διάβρωση στο αλμυρό νερό, χρησιμοποιείται στη ναυπηγική, στην αναζήτηση και παραγωγή πετρελαίου σε μεγάλα βάθη της θάλασσας και σε εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας. Επιπλέον, σημαντική ποσότητα τιτανίου με τη μορφή σιδηροτιτανίου, θραυσμάτων και σφουγγαριού καταναλώνεται στις βιομηχανίες χάλυβα και κραμάτων μη σιδηρούχων μετάλλων (Woodruff et al, 2017).

2.25.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Έχει αποδειχθεί δύσκολο να βρεθεί ένας οικονομικά βιώσιμος τρόπος ανακύκλωσης των απορριμμάτων τιτανίου. Ωστόσο, νέες τεχνολογίες προσπαθούν να επιλύσουν αυτό το ζήτημα με τη χρήση προηγμένων κλιβάνων για την ανακύκλωση τιτανίου. Η διαδικασία αυτή μειώνει τις εκπομπές και εξασφαλίζει ότι η ανακύκλωση του τιτανίου είναι λιγότερο ενεργοβόρα από τη διύλιση του πρωτογενούς μετάλλου. Το ανακυκλωμένο τιτάνιο δεν χάνει συγκεκριμένες ιδιότητες, όπως η ελαφρότητα, η αντοχή αλλά και η ευκαμψία και μπορεί να αντικαταστήσει το πρωτογενές τιτάνιο (CRM Alliance, 2022).

Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του τιτανίου, μόνο λίγα υλικά μπορούν να ανταγωνιστούν την αναλογία αντοχής προς βάρος και την αντοχή στη διάβρωση. Όταν απαιτείται καλή αντοχή στη διάβρωση, το τιτάνιο μπορεί να αντικατασταθεί από αλουμίνιο,

νικέλιο, ειδικούς χάλυβες ή κράματα ζirkονίου. Για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή ανθεκτικότητα, το τιτάνιο ανταγωνίζεται τα υπερκράματα, τον χάλυβα, τα σύνθετα υλικά, το αλουμίνιο και τα διαμεταλλικά. Ως λευκή χρωστική ουσία, το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να αντικατασταθεί από ανθρακικό ασβέστιο, καολίνη ή τάλκη (U.S.G.S., 2022).

2.25.5. Κόστος

Το τιτάνιο παρά το γεγονός ότι είναι το 7ο πιο άφθονο μέταλλο και το 9ο πιο άφθονο στοιχείο συνολικά στον φλοιό της γης, είναι αρκετά ακριβό. Σχεδόν κάθε κομμάτι πυριγενούς πετρώματος το περιέχει, ωστόσο δεν είναι εύκολο να εξαχθεί (European Commission, 2020).

Ιστορικά υπήρξε αστάθεια στις τιμές του τιτανίου, ανάλογα με τις διάφορες τάσεις της αγοράς και τις νέες εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιήθηκε. Οι τιμές του τιτανίου παρέμειναν σε υψηλό επίπεδο με μικρές διακυμάνσεις μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 2000. Η τάση των τελευταίων ετών αποτελεί ένδειξη της αστάθειας των τιμών. Αυτό που φαίνεται σαφώς είναι μια τάση σημαντικής μείωσης των τιμών από το 2006, κυρίως λόγω της οικονομικής κρίσης που επηρέασε και τη βιομηχανία μετάλλων. Ενώ η τιμή το 2006 ήταν 21.000 δολάρια/τόνο, το 2018 η τιμή ήταν μόλις 4.800 δολάρια/τόνο (European Commission, 2020).

2.26. Φυσικό καουτσούκ

2.26.1. Γενικά

Το φυσικό καουτσούκ (εικόνα 38) είναι γνωστό στους κατοίκους της Νότιας Αμερικής εδώ και αιώνες. Ο Χριστόφορος Κολόμβος θεωρείται ο πρώτος Ευρωπαίος που το ανακάλυψε, κατά τη διάρκεια του δεύτερου ταξιδιού του το 1493. Βρήκε τους ιθαγενείς στην Αϊτή να παίζουν με μπάλες φτιαγμένες από το εκχύλισμα ενός δέντρου που ονομαζόταν "cau-uchu" ή "δάκρυα ξύλου". Ο όρος "καουτσούκ" επινοήθηκε το 1770, όταν διαπιστώθηκε ότι το υλικό μπορούσε να σβήσει τα σημάδια από μολύβι (Subramaniam, 1987). Σήμερα, το φυσικό καουτσούκ είναι μια από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες στον κόσμο και αποτελεί έναν απαραίτητο υποτομέα της σύγχρονης τεχνολογίας (Umar et al, 2011).



Εικόνα 38: φυσικό καουτσούκ (CRM Alliance, 2022)

2.26.2. Παραγωγή

Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα βιοπολυμερές που απαντάται σε πολλά φυτά, αλλά παράγεται κυρίως από το *Hevea brasiliensis* με τη μορφή λατέξ. Μπορεί επίσης να παραχθεί από περισσότερα από 200 άλλα είδη φυτών, ωστόσο το καουτσούκ που εξάγεται από το *H. brasiliensis* αντιπροσωπεύει το 99% του ελαστομερούς που διατίθεται στο εμπόριο (Soares and Steinbüchel, 2022).

Η παγκόσμια παραγωγή φυσικού καουτσούκ το 2018 ήταν περίπου 13.869 kt, με κορυφαίους παραγωγούς την Ταϊλάνδη, την Ινδονησία και τη Μαλαισία (Umar et al, 2011).

2.26.3. Χρήσεις

Η βιομηχανία ελαστικών χρησιμοποιεί έως και το 72% του φυσικού καουτσούκ που καταναλώνεται στην ΕΕ, καθώς και το 3% σε άλλα εξαρτήματα αυτοκινήτων. Ένα κοινό ελαστικό αυτοκινήτου περιέχει 15% φυσικό καουτσούκ κατά βάρος και ένα ελαστικό φορτηγού περιέχει κατά μέσο όρο 30% (European Commission, 2020).

Άλλες χρήσεις των γενικών προϊόντων από καουτσούκ είναι τα βιομηχανικά προϊόντα, όπως χυτά, ζώνες, σωλήνες και λάστιχα, προϊόντα που χρησιμοποιούνται γενικά σε μηχανήματα και οικιακά είδη και, επιπλέον, τα τελικά καταναλωτικά προϊόντα, όπως τα υποδήματα, τα παιχνίδια, τα αθλητικά και τα είδη αναψυχής και τα προϊόντα λατέξ (European Commission, 2020).

2.26.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Το φυσικό καουτσούκ δεν χρησιμοποιείται σχεδόν ποτέ μόνο του, αλλά αναμιγνύεται με συνθετικό καουτσούκ για να επιτευχθούν οι επιθυμητές επιδόσεις του προϊόντος. Αυτό δεν επιτρέπει την ανακύκλωση ή την επαναχρησιμοποίηση του φυσικού καουτσούκ καθεαυτού, αλλά ενός μείγματος φυσικού και συνθετικού. Με την παρούσα τεχνολογία, η ανακύκλωση του φυσικού καουτσούκ στο τέλος του κύκλου ζωής του είναι περιορισμένη λόγω των προβλημάτων μόλυνσης και της αδυναμίας επαναχρησιμοποίησης της εφαρμογής του σε νέα προϊόντα. Επιπλέον, μόλις ανακυκλωθεί το φυσικό καουτσούκ χάνει τις ειδικές ιδιότητες που κατέχει στην αρχική του μορφή (CRM Alliance, 2022).

Σήμερα, γίνονται έρευνες που επικεντρώνονται στην ανάπτυξη φυσικού καουτσούκ από εναλλακτικές φυτικές πηγές λατέξ, που μπορούν να αναπτυχθούν σε άλλες γεωγραφικές περιοχές και κυρίως στην Ευρώπη (European Commission, 2020).

Το συνθετικό καουτσούκ χρησιμοποιείται εδώ και καιρό ως εναλλακτική λύση ή συμπλήρωμα του φυσικού καουτσούκ. Ωστόσο, αυτά τα συνθετικά ελαστικά δεν μπορούν να ανταγωνιστούν την τιμή και τις επιδόσεις του φυσικού καουτσούκ (European Commission, 2020).

2.26.5. Κόστος

Η τιμή του φυσικού καουτσούκ κυμαίνεται μεταξύ 0,49 και 6,56 δολαρίων ανά κιλό τα τελευταία 19 χρόνια (2000-2019). Το απόγειο της αξίας του επιτεύχθηκε το 2011, όταν εκτινάχθηκε στα 4,82 δολάρια ανά κιλό. Η μεταβλητότητα της τιμής επηρεάζεται κυρίως από τη μεταβαλλόμενη ζήτηση από τη βιομηχανία και τη μεταβαλλόμενη προσφορά ως αποτέλεσμα επιδράσεων από το περιβάλλον (π.χ. καιρικές συνθήκες) (European Commission, 2020).

2.27. Φυσικός Γραφίτης

2.27.1. Γενικά

Ο γραφίτης (εικόνα 39) είναι μια μορφή καθαρού άνθρακα που συνήθως εμφανίζεται ως μαύρες κρυσταλλικές νιφάδες και μάζες. Είναι ένα μαλακό, γκριζόμαυρο ορυκτό με σημαντικές ιδιότητες, όπως χημική αδράνεια, θερμική σταθερότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και λιπαντικότητα (ολισθηρότητα) που τον καθιστούν κατάλληλο για πολλές βιομηχανικές εφαρμογές (Robinson et al, 2017).

Υπάρχουν τρεις τύποι φυσικού γραφίτη για εμπορική χρήση, οι οποίοι ταξινομούνται ανάλογα με την καθαρότητα και το μέγεθος των σωματιδίων και είναι ο γραφίτης σε νιφάδες (με ευδιάκριτη δομή νιφάδων που κατηγοριοποιείται από τη βιομηχανία ως προς το μέγεθος

σε λεπτό, μεσαίο ή μεγάλο), ο άμορφος γραφίτης (χωρίς δομή νιφάδων και συνήθως με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα) και ο φλεβώδης γραφίτης (European Commission, 2020).



Εικόνα 39: φυσικός γραφίτης
(<https://www.mindat.org/photo-116469.html>)

2.27.2. Παραγωγή

Ο φυσικός γραφίτης παράγεται από περισσότερα από 20 κράτη, αλλά η παγκόσμια παραγωγή κυριαρχείται από την Κίνα, την Ινδία και τη Βραζιλία. Μικρές ποσότητες φυσικού γραφίτη παράγονται σήμερα στη Γερμανία και την Αυστρία (European Commission, 2020). Από το 2010 έως το 2012 αναφέρθηκε παγκόσμια παραγωγή περίπου 1 εκατομμυρίου μετρικών τόνων συμπυκνώματος γραφίτη (Robinson et al, 2017).

2.27.3. Χρήσεις

Ορισμένες από τις σημαντικότερες τελικές χρήσεις του γραφίτη είναι οι επενδύσεις φρένων, τα πυρίμαχα υλικά και η χαλυβουργία. Τα πυρίμαχα υλικά για τη χαλυβουργία αποτελούν τη μεγαλύτερη αγορά φυσικού γραφίτη και καταναλώνουν περίπου το ήμισυ της παγκόσμιας παραγωγής φυσικού γραφίτη. Οι μπαταρίες, οι ψήκτρες για ηλεκτρικούς κινητήρες, τα υλικά χυτηρίου, οι κυψέλες καυσίμου και τα λιπαντικά υψηλής θερμοκρασίας αποτελούν πρόσθετες τελικές χρήσεις του γραφίτη (Robinson et al, 2017).

2.27.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Όταν ο φυσικός γραφίτης μπορεί να διαχωριστεί επιτυχώς από άλλα υλικά και η μόλυνση δεν αποτελεί πρόβλημα, μπορεί να ανακυκλωθεί αντί να οδηγηθεί σε χώρους

υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, λόγω της αφθονίας του γραφίτη στη φύση, η ανακύκλωση δεν αποτελεί επί του παρόντος προτεραιότητα και το μεγαλύτερο μέρος του φυσικού γραφίτη που περιέχεται στα προϊόντα καταλήγει στις χωματερές ως επικίνδυνο απόβλητο. Ταυτόχρονα, η ανακύκλωση γραφίτη από μπαταρίες ιόντων λιθίου αναμένεται να αποκτήσει σημαντικά μεγαλύτερη σημασία (CRM Alliance, 2022).

Τα πιο συνηθισμένα υποκατάστατα του φυσικού γραφίτη είναι άλλες μορφές άνθρακα. Οι κατασκευασμένες σκόνες συνθετικού γραφίτη και ο γραφίτης που ανακτάται από απορριπτόμενα υλικά χυτηρίων και βιομηχανιών μπορούν να υποκαταστήσουν τον φυσικό γραφίτη σε ορισμένες εφαρμογές, ανάλογα με τη σχετική τιμή (Robinson et al, 2017).

2.27.5. Κόστος

Η τιμή του φυσικού γραφίτη είναι συνάρτηση του τύπου του γραφίτη. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα και το μέγεθος των σωματιδίων είναι οι κύριες παράμετροι που ελέγχουν την ποιότητα και την τιμή κάθε τύπου. Η φύση και η ποσότητα των προσμίξεων επηρεάζουν επίσης τις τιμές. Οι μεγαλύτερες και καθαρότερες νιφάδες τιμολογούνται σε υψηλότερες τιμές, καθώς είναι επιθυμητές για πολλές χρήσεις, ενώ οι τιμές του άμορφου γραφίτη είναι πολύ χαμηλότερες (European Commission, 2020).

Από το 2009 έως το 2011 οι τιμές του φυσικού γραφίτη αυξήθηκαν απότομα, με τις μεγάλες νιφάδες να φτάνουν έως και τα 3.000 δολάρια ανά τόνο. Το 2019, οι τιμές παρουσίασαν αναπροσαρμογή προς τα κάτω, λόγω των πιέσεων από την πλευρά της προσφοράς (European Commission, 2020). Σήμερα, οι τιμές του γραφίτη κυμαίνονται από 500 ευρώ/τόνο έως 15.000 ευρώ/τόνο (CRM Alliance, 2022).

2.28. Φωσφορικό πέτρωμα και Φωσφόρος

2.28.1. Γενικά

Ο φώσφορος είναι ένα από τα έξι κύρια δομικά στοιχεία της ζωής μαζί με το οξυγόνο, το υδρογόνο, το κάλιο, το άζωτο και τον άνθρακα και είναι ζωτικής σημασίας για όλη τη ζωή στον πλανήτη γη, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων, και για τις οικονομικές διαδικασίες που βασίζονται στη βιολογία και λαμβάνουν χώρα στην παγκόσμια οικονομία (European Commission, 2020).

Το φωσφορικό πέτρωμα (εικόνα 40) είναι ένας μη ανανεώσιμος φυσικός πόρος, ο οποίος βρίσκεται κυρίως σε ιζηματογενείς και πυριγενείς αποθέσεις. Είναι η κύρια πηγή φωσφόρου και αποτελεί ουσιαστικά "δείκτη" του φωσφόρου σε διάφορες μορφές που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και τη βιομηχανία. Το φωσφορικό πέτρωμα αναφέρεται σε

πετρώματα που περιέχουν διάφορα φωσφορικά ορυκτά, ιδίως φωσφορικό ασβέστιο ως απατίτη, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί εμπορικά (Cisse and Mrabet 2004, European Commission 2020).

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι κοιτασμάτων φωσφορικού πετρώματος. Ιζηματογενή κοιτάσματα που παρέχουν περισσότερο από το 80% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής και πυριγενή κοιτάσματα χαμηλότερης περιεκτικότητας που μέσω διεργασιών εμπλουτισμού μπορούν να παρέχουν φωσφορίτη με 30% P_2O_5 (Cisse and Mrabet, 2004).



Εικόνα 40: φωσφορικό πέτρωμα (CRM Alliance, 2022)

2.28.2. Παραγωγή

Οι κύριοι παραγωγοί φωσφορικού πετρώματος είναι η Κίνα, το Μαρόκο και οι Ηνωμένες Πολιτείες. Η παραγωγή στην Ιορδανία και τη Σαουδική Αραβία αυξήθηκε, καθώς οι επεκτάσεις της παραγωγικής δυναμικότητας αυξάνονταν το 2021. Έργα επέκτασης της δυναμικότητας βρίσκονταν σε εξέλιξη στη Βραζιλία, το Καζακστάν, το Μεξικό, τη Ρωσία και τη Νότια Αφρική, ωστόσο, κανένα από τα έργα δεν αναμένεται να ολοκληρωθεί πριν από το 2024 (U.S.G.S., 2022). Κατά την περίοδο μεταξύ 2012 και 2016, η παγκόσμια παραγωγή φωσφορικού πετρώματος ήταν κατά μέσο όρο 76.719kt P_2O_5 ετησίως (European Commission, 2020).

Όσον αφορά τον στοιχειακό φώσφορο, ο κύριος παραγωγός ήταν η Κίνα με το 87% της παγκόσμιας παραγωγής το 2016. Ωστόσο, στην Κίνα το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής χρησιμοποιείται εσωτερικά. Επιπλέον, η κινεζική παραγωγή έχει μειωθεί σημαντικά από το 2012 και μετά. Το Καζακστάν είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός και ο

σημαντικότερος παγκόσμιος προμηθευτής. Ο στοιχειακός φώσφορος παράγεται μόνο εκτός της ΕΕ σε ηλεκτροθερμικούς αναγωγικούς κλιβάνους. (European Commission, 2020).

2.28.3. Χρήσεις

Σε παγκόσμια κλίμακα, το 95% των φωσφορικών πετρωμάτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων, συμπληρωμάτων διατροφής για ζωοτροφές καθώς και φυτοφαρμάκων. Ένα μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται στην παραγωγή απορρυπαντικών και άλλων χημικών προϊόντων. Υπάρχουν διάφορα απορρυπαντικά και η σύνθεσή τους εξαρτάται από το σκοπό εφαρμογής τους π.χ. απορρυπαντικά πλυντηρίων ρούχων και πιάτων (European Commission, 2020).

Ο φωσφόρος αποτελεί ζωτικό μέρος της διατροφής των φυτών και των ζώων. Παγκοσμίως, το 91% των φωσφορικών πετρωμάτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή λιπασμάτων. Για τα λιπάσματα ο φωσφόρος χρησιμοποιείται μαζί με τα άλλα δύο κύρια θρεπτικά συστατικά, το νάτριο και το κάλιο και συχνά με άλλα θρεπτικά συστατικά, όπως θείο, μαγνήσιο, ασβέστιο, χαλκό (European Commission, 2020).

Περίπου το 10% του φωσφορικού πετρώματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή συμπληρωμάτων διατροφής για ζωοτροφές κυρίως με τη μορφή φωσφορικού ασβεστίου και περίπου 4% χρησιμοποιείται στην παραγωγή απορρυπαντικών και άλλων χημικών προϊόντων. Υπάρχουν διάφορα απορρυπαντικά και η σύνθεσή τους εξαρτάται από τον σκοπό εφαρμογής τους (European Commission, 2020).

Περίπου το 5% της παγκόσμιας παραγωγής φωσφορικών πετρωμάτων χρησιμοποιείται σε εφαρμογές εκτός της γεωργίας. Οι «βιομηχανικές» εφαρμογές περιλαμβάνουν: πρόσθετα λιπαντικών, φαρμακευτικά προϊόντα, αγροχημικά προϊόντα, μέσα κατά της αφαλάτωσης, επιβραδυντικά φλόγας, πρόσθετα πετρελαίου, βιομηχανική επεξεργασία νερού, γαλακτωματοποιητές, σπέρτα και πυροτεχνήματα, επινικελώσεις, πρόσθετα ασφάλτου και πλαστικών, καταλύτες, φωσφορίζοντα υλικά, καθώς και εξόρυξη μετάλλων (European Commission, 2020).

2.28.4. Ανακύκλωση και υποκατάστατα

Δεδομένης της περιορισμένης ποσότητας φωσφορικού πετρώματος στον κόσμο και της αυξανόμενης δυσκολίας πρόσβασης σε νέες πηγές, οι βιομηχανίες αναζητούν εναλλακτικές λύσεις. Συχνά τα φωσφορικά πετρώματα αντικαθίστανται από δευτερογενείς πηγές φωσφόρου που ανακυκλώνονται από βιογενείς ροές αποβλήτων, όπως απόβλητα τροφίμων και φυτών, κοπριά και λυματολάσπη (CRM Alliance, 2022).

Αν και ο φωσφόρος είναι ανακυκλώσιμος, το υλικό εισόδου (φωσφορικό πέτρωμα) δεν είναι ανακυκλώσιμο. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ανάκτηση και η επαναχρησιμοποίηση του φωσφόρου από τα υπάρχοντα απόβλητα αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη λύση για τα εξαφανιζόμενα αποθέματα φωσφορικών πετρωμάτων. Πρόσφατες έρευνες φαίνεται να δείχνουν ότι ο ανακυκλωμένος φωσφόρος έχει την ίδια ποιότητα με την πρωτογενή πηγή φωσφορικού πετρώματος (CRM Alliance, 2022).

Όσον αφορά τα υποκατάστατα του φωσφορικού πετρώματος για την παραγωγή λιπασμάτων, δεν υπάρχουν. Οι υπάρχουσες ευκαιρίες για άλλες πηγές φωσφόρου αντιπροσωπεύονται από το εφαρμοζόμενο ποσοστό ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής του (17%) και όχι από τη μείωση του κινδύνου εφοδιασμού από την υποκατάσταση (European Commission, 2020).

Η υποκατάσταση του στοιχειακού φωσφόρου P_4 και συνεπώς και του φωσφορικού πετρώματος σε άλλες χημικές εφαρμογές επίσης δεν είναι εφικτή, επειδή πολλές από αυτές είναι ειδικές χημικές ουσίες φωσφόρου, για τις οποίες δεν υπάρχει μέχρι σήμερα υποκατάστατα (European Commission, 2020).

2.28.5. Κόστος

Η τιμή του φωσφορικού πετρώματος ήταν σταθερή μέχρι το 2008, όταν ξαφνικά σημειώθηκε μια κορύφωση της τιμής από την ανισορροπία μεταξύ της προσφοράς και της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης επί δεκαετίες, ιδίως στην Ασία. Η τιμή για 1 τόνο φωσφορικού πετρώματος ήταν περίπου 50 δολάρια πριν από το 2008, αλλά μετά οι τιμές αυξήθηκαν πάνω από 800%. Μετά από αυτή την κορύφωση της τιμής, η τιμή μειώθηκε, αλλά εξακολουθεί να είναι κατά μέσο όρο περισσότερο από δύο φορές υψηλότερη από ό,τι πριν από το 2008 (De Boer et al, 2019).

Το 2019 οι τιμές του στοιχειακού φωσφόρου κυμάνθηκαν μεταξύ 2,1 και 3,7 δολαρίων ανά χιλιόγραμμο. Η μέση αξία των εξαγωγών στοιχειακού φωσφόρου από τις Ηνωμένες Πολιτείες μεταξύ 2015 και 2016 ήταν περίπου 3,4 δολάρια ανά χιλιόγραμμο (European Commission, 2020).

Βιβλιογραφία

- Anderson, C. (2019). *Antimony Production and Commodities*. SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook. Society for Mining, Metallurgy and Exploration 431-442.
- Arndt, N. & Ganino, C. (2012). *Metals and society: An introduction to economic geology*. Springer.
- Arndt, N. T., Fontboté, L., Hedenquist, J. W., Kesler, S. E., Thompson, J. F., & Wood, D. G. (2017). *Future global mineral resources*. *Geochemical Perspectives*, 6(1), 1-171.
- Arrobas, D. L. P., Hund, K. L., McCormick, M. S., Ningthoujam, J., & Drexhage, J. R. (2017). *The growing role of minerals and metals for a low carbon future*.
- Bonel, K. A. (2005). *Barytes*.
- Bradley, C., D., Stilings, L., L., Jaskula, W., B., Munk, L., & McCauley D., A. (2017). *Lithium*, in Schulz, K. J. (Ed.). *Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply*. Geological Survey.
- Brown, T., & Pitfield, P. (2014). *Tungsten*, in Gunn, G. (Ed.). *Critical metals handbook*. John Wiley & Sons, 385-413
- Buchert, M., Schüler, D., Bleher, D., & Programme des Nations Unies pour l'environnement. (2009). *Critical metals for future sustainable technologies and their recycling potential*. UNEP DTIE; Öko-Institut.
- Butcher, T., & Brown, T. (2014). *Gallium*, in Gunn, G. (Ed.). *Critical metals handbook*. John Wiley & Sons, 150-176
- Cisse, L., & Mrabet, T. (2004). *World phosphate production: overview and prospects*. *Phosphorus Research Bulletin*, 15, 21-25.
- CRM Alliance. (2022). *Critical Raw Materials*. Retrieved from <https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials>
- De Boer, M. A., Wolzak, L., & Slootweg, J. C. (2019). *Phosphorus: reserves, production, and applications*. *Phosphorus recovery and recycling*, 75-100.
- Duda, A., & Fidalgo Valverde, G. (2021). *The economics of coking coal mining: A fossil fuel still needed for steel production*. *Energies*, 14(22), 7682.
- Enterprise and Industry European Commission. (2010). *Annex V to the Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*.
- European Commission. (2020). *Study on the EU's List of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials*.

Evans, K. (2014). *Lithium*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 230-260

Foley, K., N., Jaskula, W., B., Kimball, E., B., & Schulte, F., R. (2017). *Gallium*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Frenzel, M., Ketris, M. P., & Gutzmer, J. (2014). *On the geological availability of germanium*. Mineralium Deposita, 49, 471-486.

Gunn, G. (2014). *Platinum-group metals*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 284-311

Junior, A. B., Espinosa, D. C. R., Vaughan, J., & Tenório, J. A. S. (2021). *Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects*. Minerals Engineering, 172, 107148.

Kelley, D., K., Scott, T., C., Polyak, E., D., & Kimball, E., B. (2017). *Vanadium*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Linnen, R., Trueman, D., & Burt, R. (2014). *Tantalum and niobium*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 361-384

Matyjaszek, M., Wodarski, K., Krzemień, A., García-Miranda, C. E., & Sánchez, A. S. (2018). *Coking coal mining investment: Boosting European Union's raw materials initiative*. Resources Policy, 57, 88-97.

Maurits, J. E. A. (2014). *Silicon production*. In Treatise on process Metallurgy (pp. 919-948). Elsevier.

Melcher, F., & Buchholz, P. (2014). *Germanium*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 177-203

Moss, R. L., Tzimas, E., Kara, H., Willis, P., & Kooroshy, J. (2011). *Critical metals in strategic energy technologies*. Publications Office of the European Union, Luxembourg.

Neelameggham, R., N., & Brown, B. (2014). *Magnesium*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 261-283

Pathak, P., & Gupta, D. K. (Eds.). (2020). *Strontium contamination in the environment*. Springer International Publishing.

Robinson, R., G., Jr., Hammarstrom, M., J., & Olson, W., D. (2017). *Graphite*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Schulz, J., K., Piatak, M., N., & Papp, F., J. (2017). *Niobium and Tantalum*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Schwarz-Schanpera, U. (2014). *Indium*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 204-229

Soares, F. A., & Steinbüchel, A. (2022). *Natural rubber degradation products: Fine chemicals and reuse of rubber waste*. European Polymer Journal, 111001.

Subramaniam, A. (1987). *Natural rubber*. Rubber Technology, 179-208.

Tan, J., & Ramakrishna, S. (2021). *Applications of magnesium and its alloys: A review*. Applied Sciences, 11(15), 6861.

U.S.G.S. (2019). *Mineral commodity summaries*. US Geological Survey

U.S.G.S. (2022). *Mineral commodity summaries*. US Geological Survey

Umar, H. Y., Giroh, D. Y., Agbonkpolor, N. B., & Mesike, C. S. (2011). *An overview of world natural rubber production and consumption: An implication for economic empowerment and poverty alleviation in Nigeria*. Journal of Human Ecology, 33(1), 53-59.

Van Gosen, S., B., Verplanck, L., P., Seal II, R., R., Long, R., K., & Gambogi, J. (2017). *Rare-Earth Elements*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Wall, F. (2014). *Rare earth elements*, in Gunn, G. (Ed.). Critical metals handbook. John Wiley & Sons, 312-339

Wang, W., Pranolo, Y., & Cheng, C. Y. (2011). *Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review*. Hydrometallurgy, 108(1-2), 100-108.

Woodruff, G., L., Bedinger, M., G., & Piatak, M., N. (2017). *Titanium*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.

Zientek, L., M., Loferski, J., P., Parks, L., H., Schulte, F., R., & Seal II, R., R. (2017). *Platinum-Group Elements*, in Schulz, K. J. (Ed.). Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.