

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Λίθιο στο λιγνίτη και τα στείρα από την περιοχή της  
Μελίτης, Αχλάδας. Σύγκριση με την αντίστοιχη  
ιπτάμενη τέφρα.»**

ΠΑΡΛΑΠΑΝΙΔΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Πεντάρη Δέσποινα, επ. Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)

Βάμβουκα Δέσποινα, Καθηγήτρια

Μπαζδάνης Γεώργιος Δρ.

Χανιά 2024

## Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της προπτυχιακής μου εργασίας, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς την επιβλέπουσα καθηγήτρια, κα Δέσποινα Πεντάρη, επίκουρη καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος της εργασίας.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να εκφράσω προς τους εργαστηριακούς συνεργάτες της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, κ. Στρατάκη Α. και κα. Χαμηλάκη Ε., για την άψογη συνεργασία στο εργαστηριακό κομμάτι και τη διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Βάμβουκα Δέσποινα και τον κ. Μπαζδάνη Γεώργιο για τη συμμετοχή τους ως μέλη στην εξεταστική επιτροπή.

## Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες .....	2
Ευρετήριο Εικόνων .....	5
Ευρετήριο Πινάκων .....	6
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	7
Περίληψη .....	8
Λέξεις κλειδιά, θεματικοί όροι .....	8
Εισαγωγή .....	9
Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό μέρος .....	11
1.1    Μέταλλα στρατηγικής σημασίας .....	11
1.1.1    Λίθιο.....	12
1.2    Λιγνίτης.....	16
1.2.1    Αποθέματα Ελληνικού λιγνίτη .....	16
1.2.2    Μετά-Λιγνιτική εποχή .....	17
1.3    Κυκλική οικονομία .....	18
1.3.1    Λιγνίτης και η ιπτάμενη τέφρα του ως πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας 19	
1.4    Ορυκτολογικές αναλύσεις.....	20
1.4.1    Περιθλασιμετρία ακτίνων X .....	20
1.5    Χημικές αναλύσεις.....	21
1.5.1    Φασματομετρία φθορισμού ακτινών X .....	21
1.5.2    Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα .....	21
1.5.3    Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier .....	22
Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος .....	23
2.1    Υλικά και μέθοδοι.....	23
2.2    Περιθλασιμετρία ακτίνων X .....	25
2.2.1    Προετοιμασία δειγμάτων .....	25
2.2.2    Ανάλυση.....	25
2.3    Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X .....	26
2.3.1    Προετοιμασία δειγμάτων .....	26
2.3.2    Ανάλυση.....	26
2.4    Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα .....	27
2.4.1    Προετοιμασία δειγμάτων .....	27
2.4.2    Ανάλυση.....	27

2.5 Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier .....	28
2.5.1 Προετοιμασία δειγμάτων .....	28
2.5.2 Ανάλυση.....	28
Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα.....	29
3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων X.....	29
3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X.....	32
3.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα .....	33
3.4 Αποτελέσματα φασματομετρίας υπέρυθρης απορρόφησης με μετασχηματισμό Fourier.....	36
3.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	40
Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα .....	42
Βιβλιογραφία .....	43

## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Ο στρατηγικός ρόλος των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών .....	12
Εικόνα 1.2: Παγκόσμια κατανομή αποθεμάτων Λιθίου (Kt) ανά χώρα και τύπο αποθεμάτων.....	14
Εικόνα 1.3: Αποθέματα Λιγνίτη στον Ελλαδικό χώρο.....	17
Εικόνα 1.4: Μοντέλο γραμμικής οικονομίας.....	18
Εικόνα 1.5: Μοντέλο κυκλικής οικονομίας.....	19
Εικόνα 2.1: Ατμοηλεκτρικός σταθμός Μελίτης Φλώρινας .....	23
Εικόνα 2.2: Λιγνιτωρυχείο Αχλάδας Φλώρινας .....	23
Εικόνα 2.3: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ.....	25
Εικόνα 2.4: Φασματόμετρο φθορισμού.....	26
Εικόνα 2.5: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης.....	27
Εικόνα 2.6: Φασματόμετρο υπέρυθρης απορρόφησης.....	28

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των στείων εδαφικών υλικών από σωρούς .....	29
Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των στείων εδαφικών υλικών από στρώσεις.....	29
Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης για τις τέφρες και τα υπολείμματα του λιγνίτη .....	30
Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης της Ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας.....	31
Πίνακας 3.5: Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (%) και απώλεια πύρωσης (LOI), από χημική ανάλυση XRF .....	32
Πίνακας 3.6: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg των στείων εδαφικών υλικών από σωρούς .....	33
Πίνακας 3.7: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg των στείων εδαφικών υλικών από στρώσεις.....	33
Πίνακας 3.8: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg της Ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας.....	33
Πίνακας 3.9: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg από τέφρες λιγνίτη και υπολειμμάτων .....	34
Πίνακας 3.10: Ποσοστό υπολείμματος (%) μετά την επεξεργασία τους.....	34
Πίνακας 3.11: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg του λιγνίτη μετά από αναγωγή τιμών της αντίστοιχης τέφρας.....	35

## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Παγκόσμιες εφαρμογές Λιθίου.....	13
Διάγραμμα 3.1: Περιεκτικότητες Li σε mg/Kg στα δείγματα που μελετήθηκαν .....	35
Διάγραμμα 3.2: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης λιγνίτη Α .....	36
Διάγραμμα 3.3: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης λιγνίτη Β .....	36
Διάγραμμα 3.4: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης λιγνίτη Γ .....	37
Διάγραμμα 3.5: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης στείων εδαφικών υλικών σε σωρούς .....	38
Διάγραμμα 3.6: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης στείων εδαφικών υλικών σε στρώσεις.....	38
Διάγραμμα 3.7: Συσχέτιση Μαρμαρυγίες (%) + Πυρόξενο (%) + Χλωρίτης (%) με την περιεκτικότητα (mg/kg) Λιθίου στα δείγματα .....	40
Διάγραμμα 3.8: Συσχέτιση άμορφου συστατικού (%) με την περιεκτικότητα (mg/kg) Λιθίου στα δείγματα .....	41
Διάγραμμα 3.9: Συσχέτιση Κ-άστριοι (%) + Πλαγιόκλαστα (%) με την περιεκτικότητα (mg/kg) Λιθίου στα δείγματα .....	41

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τεχνολογίες που στοχεύουν στην ανάκτηση μετάλλων στρατηγικής σημασίας, όπως το Li, από δευτερογενείς πρώτες ύλες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η παρουσία του Li σε δείγματα λιγνίτη από την περιοχή Αχλάδα στη Φλώρινα. Μελετήθηκαν 3 δείγματα λιγνίτη, οι εργαστηριακές τέφρες τους (350°C, 850°C) και τα υπολείμμά τους ύστερα από επίδραση H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, καθώς και η ιπτάμενη τέφρα που έχει προέλθει από την καύση του λιγνίτη και 8 δείγματα στείρων εδαφικών υλικών. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν:

- Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
- Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
- Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Li με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)
- Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το περιεχόμενο Li ήταν από 20 έως 87 mg/kg για τα δείγματα στείρων υλικών, 106 έως 223 mg/kg για τα δείγματα εργαστηριακής τέφρας και υπολειμμάτων της επίδρασης με υπεροξείδιο του υδρογόνου και 256 mg/kg για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας. Το Li εμφανίζεται εμπλουτισμένο στα δείγματα σε σχέση με τον φλοιό της Γης, τις τέφρες και τους γαιάνθρακες παγκοσμίως και η παρουσία του φαίνεται να συνδέεται με τα αργίλοπυριτικά συστατικά που εντοπίστηκαν στα δείγματα, το Μουλλίτη ή Καολινίτη και το άμορφο περιεχόμενο της ιπτάμενης τέφρας.

## Λέξεις κλειδιά, θεματικοί όροι

- Μέταλλα στρατηγικής σημασίας
- Λίθιο
- Λιγνίτης
- Ιπτάμενη τέφρα
- Κυκλική οικονομία



## Εισαγωγή

Στη σύγχρονη παγκόσμια βιομηχανία τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας είναι απαραίτητα σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Αυτά τα κρίσιμα στοιχεία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές στο άμεσο μέλλον. Μεταξύ αυτών, το Λίθιο (Li) ξεχωρίζει λόγω του καθοριστικού του ρόλου στην παραγωγή και αποθήκευση ανανεώσιμης ενέργειας, περιλαμβάνοντας τη χρήση του σε μπαταρίες ιόντων λιθίου για ηλεκτρικά οχήματα και ηλιακά πάνελ. Αυτή η διπλωματική εργασία εξετάζει την περιεκτικότητα και τους τρόπους εμφάνισης του λιθίου σε δείγματα λιγνίτη, στείρων εδαφικών υλικών και ιπτάμενης τέφρας που προέρχονται από διαδικασία εξόρυξης και καύσης λιγνίτη στην περιοχή Μελίτης και Αχλάδας στη Φλώρινα, μια ανεκμετάλλευτη πηγή λιθίου.

Ο λιγνίτης, ένας χαμηλής ωρίμανσης γαιάνθρακας, είναι ένα ορυκτό καύσιμο που βρίσκεται σε αφθονία και αποτελούσε μια σημαντική πηγή παραγωγής ενέργειας παγκοσμίως. Ωστόσο, η διαδικασία εξόρυξης και χρήσης του λιγνίτη παρουσιάζει σημαντικές περιβαλλοντικές προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένων των υψηλών εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και της παραγωγής αποβλήτων. Η εργασία αυτή, ερευνά την πιθανότητα ενός κυκλικού οικονομικού μοντέλου που αξιοποιεί τον λιγνίτη και ανακτά πολύτιμα μέταλλα όπως το Li από τα παραπροϊόντα του, μειώνοντας έτσι το περιβαλλοντικό αντίκτυπο και προσθέτοντας αξία στα απορρίμματα.

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τέφρες από την θέρμανση λιγνίτη σε θερμοκρασίες 850°C και 350°C, καθώς και υπολείμματα με επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Επίσης μελετήθηκαν δείγματα στείρων υλικών και ιπτάμενης τέφρας.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας και τους τρόπους εμφάνισης του Λιθίου (Li) εφαρμόστηκαν οι παρακάτω αναλυτικές τεχνικές:

- Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), για την ορυκτολογική ανάλυση
- Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRF), για την χημική ανάλυση
- Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS), για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου
- Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων

Μέσω αυτών των αναλύσεων, η μελέτη επιδιώκει να εξετάσει την περιεκτικότητα και τον τρόπο εμφάνισης του λιθίου (Li) στον λιγνίτη, τα στείρα υλικά και την ιπτάμενη τέφρα.

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο της εργασίας γίνεται εισαγωγή στα μέταλλα στρατηγικής σημασίας, με το Li στη συνέχεια να έχει τον κεντρικό ρόλο στα κρίσιμα αυτά μέταλλα. Το κεφάλαιο αυτό αναφέρει τους τρόπους εμφάνισης και την χρησιμότητα του μετάλλου, ενώ αναφέρονται ο λιγνίτης, τα στείρα εδαφικά υλικά και η ιπτάμενη τέφρα ως δευτερογενείς πρώτες ύλες, στο πλαίσιο του μοντέλου κυκλικής οικονομίας. Τέλος, στο κεφάλαιο αυτό αναλύονται οι αρχές λειτουργίας των τεχνικών που εφαρμόστηκαν στην εργασία. Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα δείγματα που μελετήθηκαν, η προετοιμασία τους, η ανάλυση τους καθώς και ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε. Στη συνέχεια, στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των αναλυτικών τεχνικών στα δείγματα που μελετήθηκαν και η συζήτηση των αποτελεσμάτων. Τέλος στο 4<sup>ο</sup> και τελευταίο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα της εργασίας.

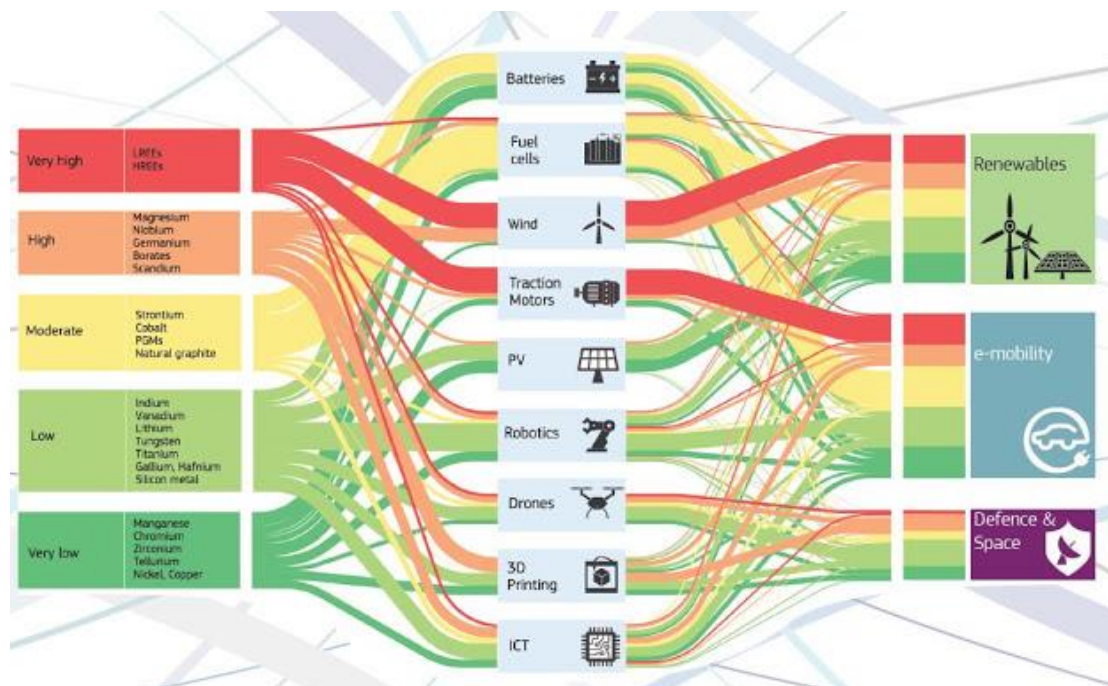
## Κεφάλαιο 1. Θεωρητικό μέρος

### 1.1 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας

Τα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία, υποστηρίζοντας την ανάπτυξη της σύγχρονης τεχνολογίας και της βιομηχανίας. Μεταξύ αυτών, ορισμένα μέταλλα χαρακτηρίζονται ως στρατηγικής σημασίας λόγω του κρίσιμου ρόλου τους σε διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας και των περιορισμένων αποθεμάτων τους [1]. Τα στρατηγικά αυτά μέταλλα είναι αναντικατάστατα σε αρκετούς κλάδους. Στον ενεργειακό τομέα, είναι ζωτικής σημασίας για την παραγωγή και αποθήκευση ανανεώσιμης ενέργειας, με εφαρμογές από ηλιακά πάνελ μέχρι ανεμογεννήτριες, καθώς και στην κατασκευή μπαταριών ιόντων λιθίου για ηλεκτρικά οχήματα [2]. Οι αεροδιαστημικές και αμυντικές βιομηχανίες βασίζονται σε αυτά τα μέταλλα για την κατασκευή υλικών υψηλής απόδοσης που χρησιμοποιούνται στα αεροσκάφη, διαστημόπλοια και στρατιωτική τεχνολογία λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, όπως η αντοχή, η αντίσταση σε ακραίες θερμοκρασίες και το ελαφρύ βάρος [3]. Η αυτοκινητοβιομηχανία εκμεταλλεύεται αυτά τα μέταλλα για να αναπτύξει τεχνολογίες που μειώνουν τις εκπομπές ρύπων των οχημάτων, ενώ στις τηλεπικοινωνίες τα στρατηγικά μέταλλα συμβάλουν στην βελτίωση της λειτουργικότητας των συσκευών [4], [5]. Εν κατακλείδι, τα στρατηγικά μέταλλα είναι θεμελιώδη για την προώθηση τεχνολογικών προόδων, την υποστήριξη της μετάβασης σε βιώσιμη ενέργεια και την ενίσχυση της παγκόσμιας οικονομίας.

Στην Εικόνα 1.1 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα που αναδεικνύει τον στρατηγικό ρόλο των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών στη στήριξη των αναπτυσσόμενων αγορών και τεχνολογιών. Τα μέταλλα που βρίσκονται στα αριστερά του σχήματος υποστηρίζουν την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, που βρίσκονται στη μέση του σχήματος, στους κρίσιμους τομείς της βιομηχανίας στα δεξιά του σχήματος. Με το χρώμα να υποδηλώνει την πίεση που θα ασκηθεί στις κρίσιμες ορυκτές πρώτες ύλες στο μέλλον από τις εξελισσόμενες βιομηχανίες [6].

Η ταξινόμηση των μετάλλων ως στρατηγικής σημασίας διαφέρει ανά χώρα, αντανακλώντας την εστίαση κάθε έθνους στη βιομηχανική ανάπτυξη και την εξάρτηση από πόρους. Ωστόσο, υπάρχει μια συναίνεση για την ένταξη του λιθίου, του κοβαλτίου και των σπάνιων γαιών λόγω της σπανιότητάς τους, της γεωγραφικής συγκέντρωσης των αποθεμάτων, και της αυξανόμενης ζήτησης που μεταβάλλεται από τις πράσινες τεχνολογίες [1].



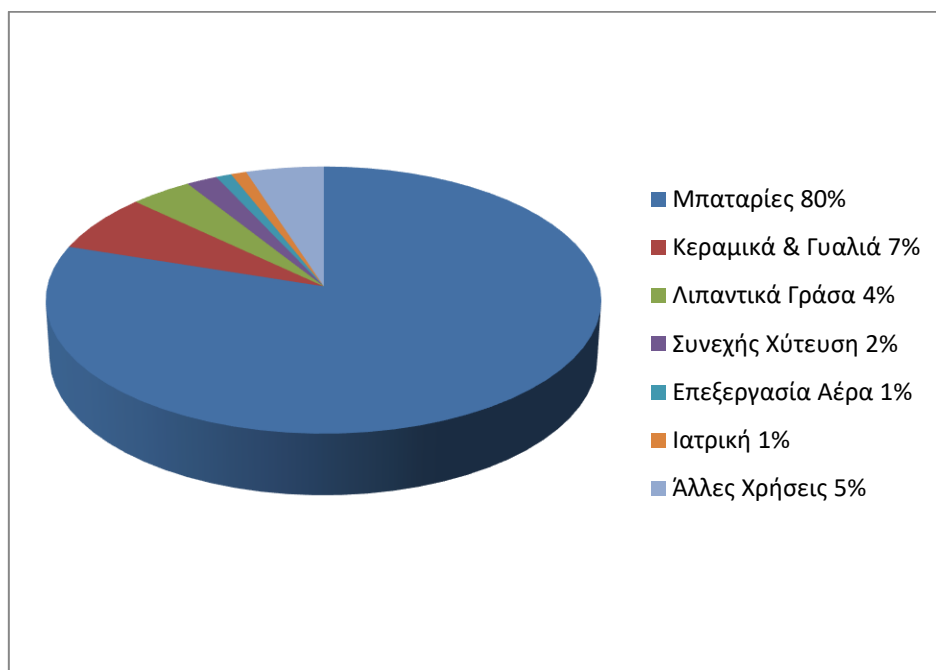
Εικόνα 1.1: Ο στρατηγικός ρόλος των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών [6]

### 1.1.1 Λίθιο

Το Λίθιο (Li) με ατομικό αριθμό 3, είναι το ελαφρύτερο και λιγότερο πυκνό στερεό στοιχείο, χαρακτηριζόμενο από τη μαλακή, ασημένια εμφάνιση του και τη θέση του στην ομάδα των αλκαλικών μετάλλων του περιοδικού πίνακα. Επιδεικνύει υψηλή αντιδραστικότητα, ιδιαίτερα με το νερό, σχηματίζοντας υδροξείδιο του λιθίου και υδρογόνο, επομένως δεν βρίσκεται στη φύση στην καθαρή του μορφή αλλά σε ενώσεις μέσα σε μεταλλεύματα και θαλασσινό νερό [7]. Αποτελεί ένα θεμελιώδες στοιχείο στην προώθηση της σύγχρονης τεχνολογίας και την μετάβαση προς βιώσιμες ενεργειακές λύσεις [8]. Οι μοναδικές του ιδιότητες όπως το υψηλό ηλεκτροχημικό δυναμικό το καθιστούν ανεκτίμητο στην παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου, οι οποίες προτιμώνται λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, της μακράς διάρκειας ζωής και της ευελιξίας που τις χαρακτηρίζουν [9]. Αυτές οι μπαταρίες είναι κρίσιμες για την τροφοδότηση ηλεκτρικών οχημάτων και για την αποθήκευση ανανεώσιμης ενέργειας, παίζοντας έτσι κύριο ρόλο στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και στην προώθηση της ενεργειακής βιωσιμότητας.

Η παγκόσμια ζήτηση για Li, ένα κρίσιμο στοιχείο στη μετάβαση προς την ανανεώσιμη ενέργεια και τις βιώσιμες τεχνολογίες, μεταβάλλεται κυρίως από τη χρήση του σε διάφορες εφαρμογές σε πολλαπλές βιομηχανίες. Η κατανομή των εφαρμογών του λιθίου (Διάγραμμα 1.1) τονίζει την πολυμορφία και τον ουσιαστικό ρόλο του στοιχείου στη σύγχρονη τεχνολογία και τις περιβαλλοντικές λύσεις. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου

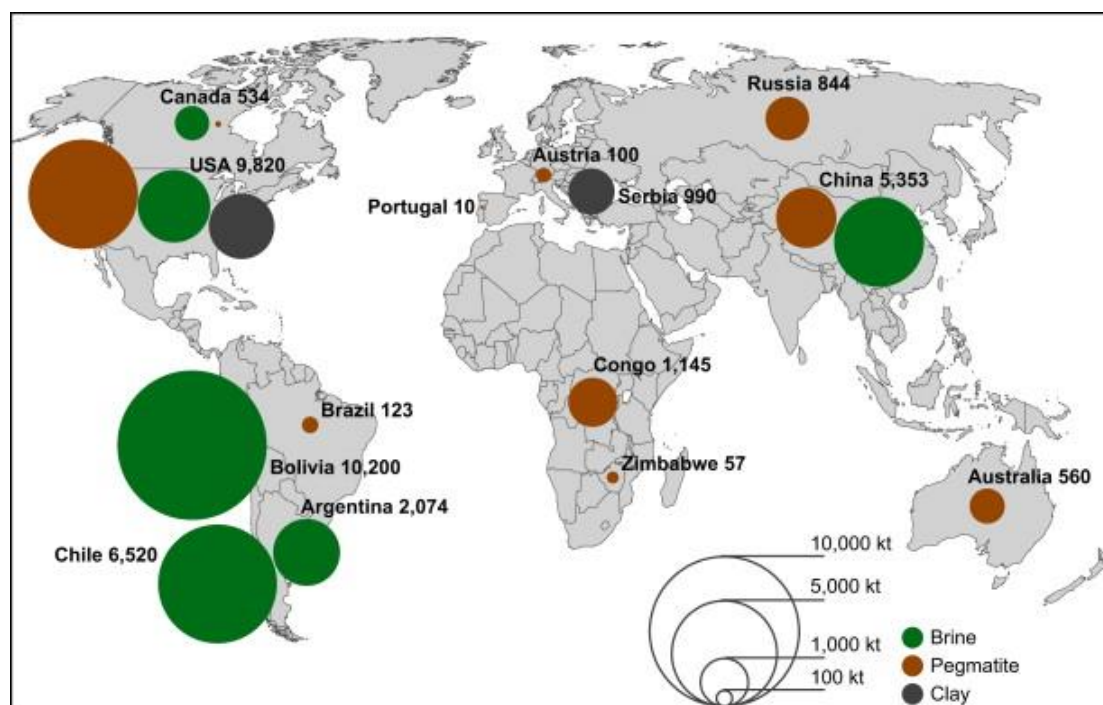
βρίσκονται στην πρώτη γραμμή της ζήτησης λιθίου, αποτελώντας περίπου το 80% της παγκόσμιας χρήσης του. Στα κεραμικά και τα γυαλιά χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένης της αύξησης της αντοχής, της διάρκειας ζωής και της ανθεκτικότητας στη θερμότητα. Τα λιπαντικά γράσα βάσεως λιθίου προτιμώνται για την εξαιρετική τους απόδοση σε μια ευρεία θερμοκρασιακή κλίμακα και την αντίσταση τους στο νερό. Στην παραγωγή χάλυβα, το Li χρησιμοποιείται σε σκόνες ροής για διαδικασίες συνεχούς χύτευσης. Επίσης, οι ενώσεις λιθίου χρησιμοποιούνται σε τεχνολογίες επεξεργασίας αέρα για την καθαριότητα του, ενώ στον ιατρικό τομέα, το Li έχει θεραπευτικές χρήσεις ιδιαίτερα στη θεραπεία της διπολικής διαταραχής. Τέλος, οι εφαρμογές του λιθίου εκτείνονται σε διάφορους άλλους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής πολυμερών και της μεταλλουργίας [10].



Διάγραμμα 1.1: Παγκόσμιες εφαρμογές Λιθίου [10]

Οι ποικίλες εφαρμογές του λιθίου υπογραμμίζουν τη σημασία του στην προώθηση της τεχνολογικής καινοτομίας και της βιωσιμότητας. Καθώς ο κόσμος συνεχίζει να επικεντρώνεται στις πράσινες τεχνολογίες και τις ενεργειακές λύσεις, η ζήτηση για Li αναμένεται να αυξηθεί, επισημαίνοντας την ανάγκη για υπεύθυνη εξόρυξη, ανακύκλωση και διαχείριση των πόρων λιθίου για την υποστήριξη ενός βιώσιμου μέλλοντος.

Η μέση περιεκτικότητα του λιθίου στον φλοιό της Γης είναι 20 ppm [11], γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι πιο σπάνιο από άλλα κρίσιμα μέταλλα για συστήματα αποθήκευσης ενέργειας, όπως το μαγγάνιο, το κοβάλτιο και το νικέλιο. Η παγκόσμια κατανομή των αποθεμάτων λιθίου (Εικόνα 1.3) είναι συγκεντρωμένη σε λίγες χώρες, με την Αυστραλία, τη Χιλή, την Αργεντινή, την Βολιβία την Κίνα και τις ΗΠΑ να αποτελούν τους κύριους παραγωγούς του κόσμου [11], [12]. Οι εκτιμήσεις αυτές διαφέρουν από έρευνα σε έρευνα και ποικίλλουν με την πάροδο του χρόνου. Αυτή η γεωγραφική συγκέντρωση προκαλεί ανησυχίες για την ασφάλεια του εφοδιασμού, ιδιαίτερα σε περιοχές που εξαρτώνται από τις εισαγωγές λιθίου για την τεχνολογική και ενεργειακή τους μετάβαση [13].



Εικόνα 1.2: Παγκόσμια κατανομή αποθεμάτων Λιθίου (Kt) ανά χώρα και τύπο αποθεμάτων [11]

Τα σκληρά πηγματιτικά μεταλλεύματα λιθίου και οι λίμνες άλατος λιθίου είναι οι δύο κύριοι τύποι αποθεμάτων με υψηλές συγκεντρώσεις που συναντάμε. Ορισμένα από τα κύρια ορυκτά που παράγουν σήμερα Li από πηγματιτικά μεταλλεύματα είναι το σποδούμενο  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , ο λεπιδόλιθος  $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ , ο αμβλυγωνίτης  $(\text{Li},\text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$  και ο πεταλίτης  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  [14]. Για την ιστορία το Li εξορυσσόταν από πηγές πηγματιτικών μεταλλευμάτων, ωστόσο λόγω της σκληρότητας για την δυσκολία στην πρόσβαση των φλεβών και του κόστους εξόρυξης, η παραγωγή στράφηκε σε φθηνότερα και πιο προσιτά κοιτάσματα που ήταν οι λίμνες άλατος [13].

Η δαπάνη που απαιτείται για την παραγωγή λιθίου από μια πηγή άλμης είναι χαμηλότερη από αυτή που απαιτείται από μια πηγή πηγματιτικών ορυκτών. Σύμφωνα με βιβλιογραφίες τα πηγματικά μεταλλεύματα λιθίου είναι λιγότερο άφθονα σε σχέση με τις πηγές από λίμνες άλατος, περίπου το 66% των παγκόσμιων πόρων λιθίου βρίσκεται σε λίμνες άλατος, ενώ το 26% σε πηγματίτες και το υπόλοιπο σε αργίλους, όπως σε κοιτάσματα εκτορίτη  $(\text{Ca,Mn})_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  στις ΗΠΑ και ζανταρίτη  $\text{CaMnAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  στη Σερβία, αντιπροσωπεύονταν μια μελλοντική πηγή [15], [11], [16].

Ως ανταπόκριση σε αυτές τις προκλήσεις, οι προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης εστιάζουν σε εναλλακτικές πηγές Λιθίου, συμπεριλαμβανομένης της εξαγωγής Λιθίου από δευτερογενείς πρώτες ύλες, όπως ο λιγνίτης και τα βιομηχανικά απόβλητα. Αυτές οι πρωτοβουλίες αποσκοπούν στην άμβλυνση των κινδύνων εφοδιασμού και στην προώθηση βιώσιμων πρακτικών στην παραγωγή Λιθίου, συμβαδίζοντας με τις παγκόσμιες προσπάθειες για τη διασφάλιση της διαθεσιμότητας των στρατηγικών μετάλλων για τις μελλοντικές γενιές [1].



## 1.2 Λιγνίτης

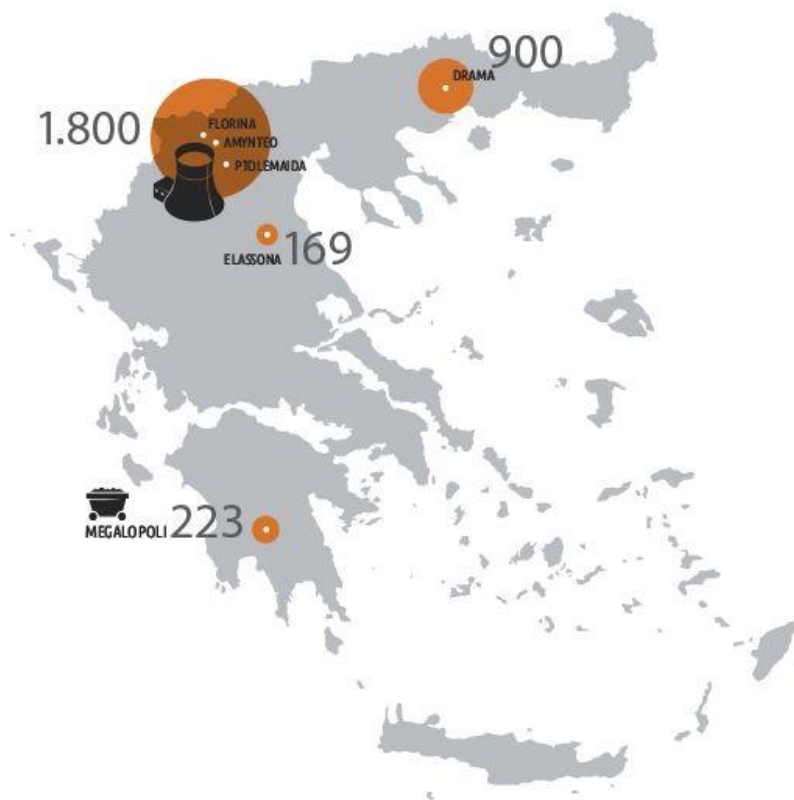
Ο λιγνίτης είναι χαμηλής ωρίμανσης γαιάνθρακας. Αποτελεί ένα είδος γαιάνθρακα με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και υψηλή υγρασία, ενώ τοποθετείται μεταξύ της τύρφης και του λιθάνθρακα στη διαδικασία σχηματισμού του. Το γεγονός αυτό τον κατατάσσει σε μία μεσαία θέση όσον αφορά την ποιότητα και την θερμική του αξία μεταξύ των διάφορων τύπων καυσίμων άνθρακα. Η προέλευσή του είναι οργανική, και προκύπτει από την εξανθράκωση φυτικών οργανισμών, με αποτέλεσμα το κυρίως στοιχείο του να είναι ο άνθρακας, με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 50% έως 70%. Εκτός από άνθρακα, περιέχει και άλλα στοιχεία όπως νερό, υδρογόνο, οξυγόνο και άζωτο.

Ο λιγνίτης τα προηγούμενα χρόνια χρησιμοποιούταν κυρίως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στα ατμοηλεκτρικά εργοστάσια, διότι παρά τη χαμηλότερη θερμική του αξία σε σχέση με άλλους τύπους άνθρακα, είναι οικονομικά προσιτός και ευρέως διαθέσιμος σε πολλές περιοχές του κόσμου. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιείται στην παραγωγή οργανοχημικών λιπασμάτων και έχει εφαρμογές στη γεωργία, μεταξύ άλλων. Το χρώμα του κυμαίνεται από καφέ έως μαύρο και η περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να φτάσει το 35-65%, παράγοντας που επηρεάζει τόσο την θερμική του αξία όσο και την αποτελεσματικότητα της καύσης του [17].

### 1.2.1 Αποθέματα Ελληνικού λιγνίτη

Τα αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα την προηγούμενη δεκαετία αποτελούσαν ένα αξιοσημείωτο στοιχείο των φυσικών πόρων της χώρας (Εικόνα 1.4). Τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα λιγνίτη εκείνη την εποχή εκτιμώνται σε περίπου 3,2 δισεκατομμύρια τόνους. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτών των αποθεμάτων βρισκόταν στη Δυτική Μακεδονία, ιδιαίτερα εντός των ορίων της Πτολεμαΐδας, του Αμυνταίου και της Φλώρινας, φιλοξενώντας εκτιμώμενα 1,8 δισεκατομμύρια τόνους. Επιπλέον, η Πελοπόννησος στη περιοχή της Μεγαλόπολης, διέθετε αποθέματα περίπου 223 εκατομμυρίων τόνων, ενώ άλλα κοιτάσματα στη περιοχή της Δράμας με 900 εκατομμύρια τόνους και στην Ελασσόνα με 169 εκατομμύρια τόνους συμπλήρωναν τα αποθέματα λιγνίτη στην Ελλάδα την προηγούμενη δεκαετία. [18].





Εικόνα 1.3: Αποθέματα Λιγνίτη στον Ελλαδικό χώρο την προηγούμενη δεκαετία [18]

### 1.2.2 Μετά-Λιγνιτική εποχή

Με στόχο την μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα για ένα πιο βιώσιμο περιβάλλον, η χώρα οδεύει προς την απεξάρτηση από τον λιγνίτη ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πηγές. Σύμφωνα με τις αποφάσεις της ελληνικής κυβέρνησης που δημοσιεύθηκαν τον Νοέμβριο του 2019 με το νέο Εθνικό Σχέδιο για την Ενέργεια και το Κλίμα (ΕΣΕΚ), μέχρι το 2028 θα σταματήσει η λειτουργία των λιγνιτικών μονάδων της ΔΕΗ [19].

Η διακοπή της χρήσης του λιγνίτη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα την αναζήτηση άλλων τρόπων χρήσης του, που δεν θα έχουν τον ίδιο αντίκτυπο στο περιβάλλον. Μια από αυτές τις χρήσεις είναι η εξαγωγή κρίσιμων μετάλλων, που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές [19].

### 1.3 Κυκλική οικονομία

Η κυκλική οικονομία αντιπροσωπεύει ένα πράσινο μοντέλο ανάπτυξης για την μείωση των απορριμμάτων και διασφαλίζει την οικολογική βιωσιμότητα των αγαθών στην παραγωγή και κατανάλωση. Αυτό το πράσινο μοντέλο επιδιώκει να μετατρέψει το γραμμικό μοντέλο οικονομίας που στηρίζεται στην, παραγωγή-κατανάλωση-απόρριψη (Εικόνα 1.5), σε έναν κύκλο όπου τα υλικά και τα προϊόντα διατηρούν την αξία τους για όσο το δυνατόν περισσότερο. Κεντρικός πυλώνας είναι η μείωση των αποβλήτων μέσω της ανακύκλωσης, της επαναχρησιμοποίησης και της επεξεργασίας δευτερογενών υλικών, προωθώντας έτσι την αποδοτικότητα των πόρων και την προστασία του περιβάλλοντος [20].



Εικόνα 1.4: Μοντέλο γραμμικής οικονομίας [20]

Σε ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο, η κυκλική οικονομία αναγνωρίζεται ως ένα ζωτικό στοιχείο για την επίτευξη οικονομικής ανάπτυξης που συμβαδίζει με την περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Η Ελλάδα, μέσα από μια σειρά θεσμικών και άλλων πρωτοβουλιών, έχει αρχίσει να ενσωματώνει τις αρχές της κυκλικής οικονομίας στην εθνική της πολιτική. Πρωτοβουλίες όπως η αναθεώρηση του Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων [21] και η έγκριση σχεδίων δράσης για τις πράσινες δημόσιες συμβάσεις δείχνουν τη δέσμευση της χώρας προς την κατεύθυνση αυτή.

Το παραδοσιακό μοντέλο γραμμικής οικονομίας μετατρέπεται σε ένα σύγχρονο μοντέλο με μια πιο βιώσιμη μεθοδολογία, παραγωγή-κατανάλωση-ανακύκλωση (Εικόνα 1.6). Αυτό το μοντέλο τονίζει την σημασία της διατήρησης των υλικών σε χρήση για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, λαμβάνοντας τη μέγιστη αξία από αυτά κατά τη διάρκεια χρήσης τους και ανακτώντας προϊόντα στο τέλος του κύκλου ζωής τους [20].



Εικόνα 1.5: Μοντέλο κυκλικής οικονομίας [20]

### 1.3.1 Λιγνίτης και η ιπτάμενη τέφρα του ως πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας

Η τέφρα λιγνίτη, το υποπροϊόν που προκύπτει από την καύση λιγνίτη, αποτελεί μια σημαντική ευκαιρία στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας. Η προώθηση ενός πιο βιώσιμου και αποδοτικού μέλλοντος από πλευράς πόρων έχει ωθήσει στην διερεύνηση καινοτόμων χρήσεων για την τέφρα λιγνίτη, μετατρέποντας αυτό που κάποτε θεωρούνταν απόβλητο σε πολύτιμο πόρο. Αυτή η προσπάθεια συνάδει με τους κεντρικούς στόχους της κυκλικής οικονομίας, τη μείωση των αποβλήτων, την επέκταση του κύκλου ζωής των πόρων και τη δημιουργία αξίας από τα παραπροϊόντα [22].

Η ερευνητική προσπάθεια στην επεξεργασία αποβλήτων, όπως η ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη, ανοίγει νέους ορίζοντες για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων με στρατηγική σημασία, όπως το Li. Αυτές οι προσπάθειες είναι σύμφωνες με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, καθώς μέσω της ανάπτυξης και εφαρμογής καινοτόμων τεχνολογιών, το Li μπορεί να ανακτηθεί και να επανεισυχθεί στην αλυσίδα παραγωγής, μειώνοντας έτσι την ανάγκη για νέα εξόρυξη και συμβάλλοντας στην προστασία των φυσικών πόρων. Με αυτόν το τρόπο ο κύκλος βιωσιμότητας βοηθά στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος. [1], [19].

## 1.4 Ορυκτολογικές αναλύσεις

### 1.4.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) είναι μια σημαντική μη καταστροφική τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των υλικών. Αυτή η μέθοδος απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος και χρόνο ανάλυσης, και χρησιμοποιείται κυρίως για την ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών δειγμάτων.

Η βάση της XRD είναι ο νόμος του Bragg, ο οποίος περιγράφει τη σχέση μεταξύ της γωνίας πρόσπτωσης των ακτίνων X, του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, και των αποστάσεων μεταξύ των ατομικών επιπέδων στους κρυστάλλους.

Ο νόμος του Bragg διατυπώνεται ως εξής:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Όπου:

- $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός (τάξη της περίθλασης),
- $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
- $d$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων (αποστάσεις πλέγματος),
- $\theta$  είναι η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας.

Όταν οι ακτίνες X προσπίπτουν σε ένα κρυσταλλικό δείγμα, η περίθλαση των ακτίνων συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων στους κρυστάλλους. Οι ανακλώμενες ακτίνες θα συμβάλουν ενισχυτικά μόνο όταν πληρούνται οι συνθήκες του νόμου του Bragg, δημιουργώντας χαρακτηριστικά πρότυπα διάχυσης.

Με την ανάλυση αυτών των προτύπων, μπορούμε να προσδιορίσουμε τα ορυκτά που υπάρχουν στο δείγμα, καθώς και τις συγκεντρώσεις τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται βάσεις δεδομένων που περιλαμβάνουν τις κορυφές ανάκλασης ήδη ταυτοποιημένων ορυκτών, επιτρέποντας έτσι τη σύγκριση και την εξαγωγή της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της XRD είναι η μη καταστροφική φύση της και η δυνατότητα ταυτοποίησης και χαρακτηρισμού σύνθετων κρυσταλλικών μειγμάτων. Ωστόσο, η μέθοδος έχει περιορισμούς, όπως η δυσκολία στην ταυτοποίηση φάσεων που δεν υπάρχουν στις βάσεις δεδομένων ή η ανάλυση άμορφων υλικών και φάσεων που βρίσκονται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. [8]

## 1.5 Χημικές αναλύσεις

### 1.5.1 Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X

Η μέθοδος φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X (XRF) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των χημικών στοιχείων σε δείγματα. Πρόκειται για μια μη καταστροφική μέθοδο, η οποία απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και επιτρέπει την ταχεία ανάλυση.

Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων X με την ύλη. Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα δείγμα, διεγείρει τα άτομα του δείγματος, προκαλώντας την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας, γνωστής ως ακτινοβολίας φθορισμού. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

Η μέθοδος XRF είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση πετρωμάτων, ορυκτών, ιζημάτων και ρευστών. Εφαρμόζεται ευρέως σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένης της γεωλογίας, της μεταλλουργίας και της περιβαλλοντικής επιστήμης. [8]

### 1.5.2 Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια προηγμένη τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση στοιχείων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε διάφορα δείγματα. Είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό κύριων, δευτερευόντων και ιχνοστοιχείων.

Η βασική αρχή λειτουργίας της ICP-MS περιλαμβάνει την εισαγωγή του δείγματος σε μια αντλία, όπου νεφελοποιείται και εισέρχεται στο πλάσμα, που δημιουργείται από φλόγα αργού σε θερμοκρασίες 6000-8000K. Μέσα στο πλάσμα, τα άτομα του δείγματος διεγείρονται ή ιονίζονται. Τα ιόντα αυτά στη συνέχεια εισέρχονται σε ένα φασματόμετρο μάζας, όπου διαχωρίζονται ανάλογα με τον λόγο μάζας προς φορτίο τους ( $m/z$ ) και ανιχνεύονται.

Η ICP-MS χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση μετάλλων και αμετάλλων μέσα σε υγρά δείγματα και εφαρμόζεται σε διάφορες κατηγορίες υλικών, όπως ορυκτά και μεταλλεύματα. Ωστόσο, η μέθοδος απαιτεί ειδική προεργασία των δειγμάτων και είναι καταστροφική για αυτά. [23]

### 1.5.3 Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

Η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μοριακών δομών και συνθέσεων του υλικού. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην αρχή ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών εντός του μορίου. Όταν ένα δείγμα υποβάλλεται σε IR ακτινοβολία, ορισμένες συχνότητες απορροφώνται, και το προκύπτον φάσμα αντιπροσωπεύει τη μοριακή απορρόφηση και διέλευση, παρέχοντας ένα μοριακό αποτύπωμα για κάθε υλικό [24].

Η FTIR χρησιμοποιεί έναν μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier για να μετατρέψει τα πρωτογενή δεδομένα σε ένα φάσμα. Ο βασικός εξοπλισμός ενός φασματόμετρου FTIR περιλαμβάνει μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ένα συμβολόμετρο, έναν θάλαμο δειγμάτων, έναν ανιχνευτή και έναν υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων [25].

Η τεχνική καλύπτει μια ευρεία φασματική περιοχή από 12800 έως 10  $\text{cm}^{-1}$ , με διαιρέσεις σε κοντινό, μεσαίο και μακρύ υπέρυθρο, όπου η περιοχή του μεσαίου υπέρυθρου (5000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) εφαρμόζεται συχνότερα για λεπτομερή χαρακτηρισμό υλικών. Στο φάσμα αυτό οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν απευθείας στις συχνότητες δόνησης των μοριακών δεσμών του υλικού, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύνθεσή του [26].



## Κεφάλαιο 2. Πειραματικό μέρος

### 2.1 Υλικά και μέθοδοι

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα λιγνίτη και στείρων εδαφικών υλικών που προήλθαν από διαδικασία εξόρυξης του λιγνιτωρυχείου Αχλάδας, Φλώρινας (Εικόνα 2.2). Επιπλέον, μελετήθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας που προήλθε από διαδικασία καύσης λιγνίτη στο εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην περιοχή Μελίτης, Φλώρινας (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Ατμοηλεκτρικός σταθμός Μελίτης Φλώρινας



Εικόνα 2.2: Λιγνιτωρυχείο Αχλάδας Φλώρινας

Για την πειραματική διαδικασία μελετήθηκαν 3 δείγματα λιγνίτη (Α, Β, Γ) από τα οποία παρασκευάστηκαν 3 επιμέρους δείγματα από το καθένα. Από τα δείγματα λιγνίτη ζυγίστηκε συγκεκριμένη ποσότητα μέσα σε κάψα πορσελάνης η οποία θερμάνθηκε στους 350°C και 850°C. Στην συνέχεια τα δείγματα ζυγίστηκαν ξανά και οι τέφρες υπολογίστηκαν στη θερμοκρασία αυτή. Τα 3 επιμέρους δείγματα που μελετήθηκαν από τον κάθε λιγνίτη ήταν οι εργαστηριακές τέφρες (Α350, Β350, Γ350) και (Α850, Β850, Γ850). Επιπρόσθετα, παρασκευάστηκαν τα υπολείμματα ( $\text{AH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{GH}_2\text{O}_2$ ) ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης μαζί με τα αντίστοιχα εκχύλισμα τους.

Επίσης μελετήθηκαν δείγματα στείων εδαφικών υλικών που βρίσκονται ενδιάμεσα από τα στρώματα λιγνίτη. Από αυτά, πέντε δείγματα προήλθαν από σωρούς στείων που συλλέχθηκαν από το λιγνιτωρυχείο (D1, D2, D3, D4, D5), ενώ τα υπόλοιπα τρία δείγματα προήλθαν από ενδιάμεσες στρώσεις που βρέθηκαν στον λιγνίτη (Π1, Π2, Π3). Τα δείγματα αυτά υποβλήθηκαν σε διαδικασία ξήρανσης στους 105 °C, με σκοπό την αφαίρεση της υγρασίας που περιείχαν, έπειτα πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση ενός αντιπροσωπευτικού όγκου των δειγμάτων.

Τέλος, μελετήθηκε δείγμα ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας (ΙΤΑ). Σύμφωνα με πληροφορίες που συλλέχθηκαν από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό Μελίτης, ο οποίος κατανάλωνε λιγνίτη από την Αχλάδα, η ΙΤΑ προέρχεται κατά 97% από τον λιγνίτη της Αχλάδας την περίοδο της συλλογής της. Με την παραπάνω διαδικασία, παρασκευάστηκαν συνολικά 18 δείγματα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, καλύπτοντας τόσο τις τέφρες όσο και τα στείρα εδαφικά υλικά και την ιπτάμενη τέφρα.

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας και τους τρόπους εμφάνισης του Λιθίου (Li) εφαρμόστηκαν οι παρακάτω αναλυτικές τεχνικές:

- Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD), για την ορυκτολογική ανάλυση
- Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF), για την χημική ανάλυση
- Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS), για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου
- Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR). για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων

Μέσω αυτών των αναλύσεων, η μελέτη επιδιώκει να εξετάσει την περιεκτικότητα και τον τρόπο εμφάνισης του λιθίου (Li) στον λιγνίτη, τα στείρα υλικά και την ιπτάμενη τέφρα.



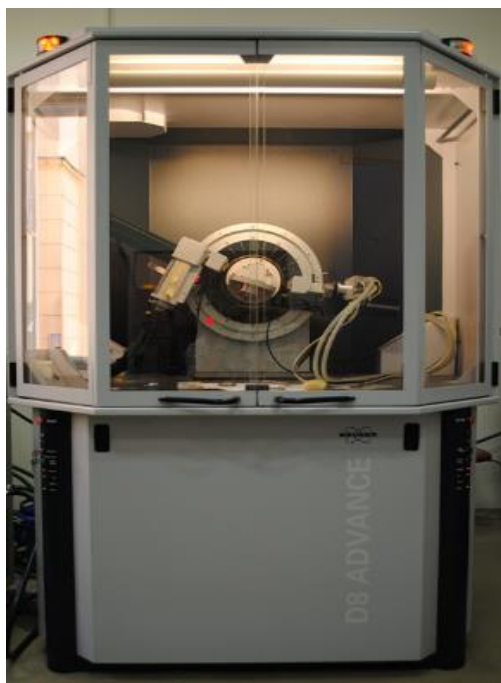
## 2.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

### 2.2.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την ορυκτολογική ανάλυση XRD, τα κονιοποιημένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς, όπου δημιουργήθηκε μια λεία, επίπεδη επιφάνεια με την βοήθεια γυάλινης πλάκας. Η επιφάνεια αυτή δημιουργεί μια τυχαία κατανομή των προσανατολισμένων πλεγμάτων στο δείγμα, ώστε οι ακτίνες X να διέρχονται ομοιόμορφα σε αυτό.

### 2.2.2 Ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων X τύπου D-8 Advance της εταιρείας BrukerAXS (Εικόνα 2.3). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε λυχνία Cu, με τάση 40 kV και ένταση 40 mA. Ο καταμετρητής ήταν LynxEye με φίλτρο Ni και η ακτινοσκόπηση των δειγμάτων έγινε με βήμα 0,02 sec/βήμα. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο γενικής και τεχνικής ορυκτολογίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με αυτή την μέθοδο έγινε ο ποιοτικός προσδιορισμός των κύριων ορυκτολογικών συστατικών των πετρωμάτων στα δείγματα στείρων εδαφικών υλικών (D1, D2, D3, D4, D5, Π1, Π2, Π3), στα δείγματα εργαστηριακής τέφρας (A350, A850, B350, B850, Γ350, Γ850) και στα υπολείμματα ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{AH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{GH}_2\text{O}_2$ ).



Εικόνα 2.3: Περιθλασίμετρο ακτίνων X

## 2.3 Φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X

### 2.3.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την χημική ανάλυση XRF των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα κονιοποιημένα δείγματα από τα οποία παρασκευάστηκαν υαλώδη τήγματα. Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκαν, σε αναλογία 50 προς 50, άνυδρο τετραβορικό λίθιο ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) και μεταβορικό λίθιο ( $\text{LiBO}_2$ ). Κάθε ποσότητα ζυγίστηκε με προσοχή και αναμίχτηκε με το δείγμα, στη συνέχεια εισήχθη σε γουδί από αχάτη για την ομογενοποίηση του. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδική κάψα λευκόχρυσου, μαζί με την παρουσία ελάχιστης ποσότητας βρωμιούχο λίθιο ( $\text{LiBr}$ ) ως ρευστοποιητή. Τέλος η κάψα τοποθετήθηκε στο μηχάνημα σύντηξης για 20 λεπτά όπου το δείγμα μετατράπηκε σε υαλώδες τήγμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μεθόδου XRF.

### 2.3.2 Ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker (Εικόνα 2.4) στο εργαστήριο ανόργανης γεωχημείας και οργανικής γεωχημείας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με την μέθοδο αυτή έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των κύριων στοιχείων της Ιπτάμενης τέφρας (ITA), ενός δείγματος εργαστηριακής τέφρας (A850) και ενός δείγματος στείρου εδαφικού υλικού (Π3). Για την μέτρηση των δειγμάτων το φασματόμετρο παράγει ακτίνες X που αλληλεπιδρούν με τα άτομα στο δείγμα, προκαλώντας την εκπομπή φθορισμού με χαρακτηριστικές ενεργειακές τιμές που αντιστοιχούν στα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα.



Εικόνα 2.4: Φασματόμετρο φθορισμού

## 2.4 Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

### 2.4.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του περιεχόμενου λιθίου, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαλυτοποίηση με επίδραση οξέων για την ανάλυση τους με (ICP-MS). Κάθε δείγμα ζυγίστηκε προσεκτικά, χρησιμοποιώντας 0,250 g από το κάθε δείγμα και μεταφέρθηκε σε χωνευτήρια από Teflon, όπου προστέθηκαν 20 mL πυκνού  $\text{HNO}_3$  και 60 mL πυκνού  $\text{HF}$ . Τα δείγματα εξατμίστηκαν μέχρι ξηρού σε θερμή εστία με τη διαδικασία να επαναλαμβάνεται. Στη συνέχεια, προστέθηκαν επιπλέον 5 mL πυκνού  $\text{HCl}$  και 5 mL πυκνού  $\text{HNO}_3$  και η διαδικασία της εξατμίστης επαναλήφθηκε. Τέλος, προστέθηκαν επιπλέον 5 mL  $\text{HCl}$ , 5 mL  $\text{HNO}_3$  και ακολούθησε αραίωση μέχρι τα 50 mL σε ογκομετρική φιάλη.

Για να ελεγχθεί η ακρίβεια της διαδικασίας, αναλύθηκαν πρότυπα αναφοράς. Τα δείγματα στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε πλαστική φιάλη και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων.

### 2.4.2 Ανάλυση

Η ανάλυση στα δείγματα Ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑ), εργαστηριακής τέφρας (A350, A850, B350, B850, Γ350, Γ850), υπολειμμάτων ύστερα από επίδραση υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{AH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{GH}_2\text{O}_2$ ), στα εκχυλίσματα (Α, Β, Γ) και στεírων εδαφικών υλικών (D1, D2, D3, D4, D5, Π1, Π2, Π3), έγιναν σε ιδιωτικό αναλυτικό εργαστήριο.



Εικόνα 2.5: Φασματομέτρο μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

## 2.5 Φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier

### 2.5.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση FTIR, προστέθηκε KBr σε κάθε δείγμα σε συγκεκριμένη αναλογία, κάθε δείγμα ζυγίστηκε με προσοχή και στη συνέχεια εισήχθη σε γουδί από αχάτη για την ομογενοποίηση του. Η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν 150 mg KBr ανά 5 mg δείγματος. Στη συνέχεια το μείγμα συμπίεστηκε σε υδραυλική πρέσα υψηλής πίεσης, η οποία άσκησε πίεση 10 N, για τη δημιουργία συμπαγών δισκίων πάχους περίπου 3mm.

### 2.5.2 Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με το φασματόμετρο Perkin Elmer Spectrum FT IR (Εικόνα 2.6), στο εργαστήριο ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπογείων ταμιευτήρων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με την μέθοδο αυτή έγινε η ανάλυση των χημικών ενώσεων, τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στείρα εδαφικά υλικά (D1, D2, D3, D4, D5, Π1, Π2, Π3) δείγματα εργαστηριακής τέφρας (A350, A850, B350, B850, Γ350, Γ850) και υπολείμματα ( $\text{AH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BH}_2\text{O}_2$ ,  $\text{GH}_2\text{O}_2$ ) ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

Για την ανάλυση τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κάτοπτρο του φασματόμετρου υπέρυθρων και υποβλήθηκαν σε μέτρηση με τη μέθοδο FTIR. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η ακτινοβολία υπέρυθρων διαπερνά το δείγμα και αντανακλάται προς τον ανιχνευτή. Το φάσμα των υπέρυθρων που καταγράφεται παρέχει πληροφορίες για τον προσδιορισμό των μοριακών δομών και συνθέσεων στα δείγματα.



Εικόνα 2.6: Φασματόμετρο υπέρυθρης απορρόφησης

## Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα

### 3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ

Με την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ έγινε ο προσδιορισμός των κύριων ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των στείων εδαφικών υλικών από σωρούς

	D1	D2	D3	D4	D5
<b>Χαλαζίας (%)</b> $\text{SiO}_2$	34	37	21	22	39
<b>Πλαγιόκλαστα (%)</b> $(\text{Ca, Na}) \text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8$	34	30	30	29	31
<b>Κ-άστριοι (%)</b> $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	12	11	9	10	12
<b>Μαρμαρυγίες (%)</b> $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2]$	8	9	14	13	7
<b>Χλωρίτης (%)</b> $(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	4	6	8	9	5
<b>Σμεκτίτης (%)</b> $(\text{Na, Ca})0.33(\text{Al, Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	8	7	9	7	6
<b>Ασβεστίτης (%)</b> $\text{CaCO}_3$	-	-	-	2	-
<b>Άμορφο (%)</b>	-	-	9	8	-

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα (Πίνακα 3.1), φαίνεται πως όλα τα δείγματα, που προέρχονται από τις σωρούς των εδαφικών υλικών, έχουν κατά κύριο λόγο τα ίδια ορυκτά, όπως Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστα, Κ-άστριοι, Μαρμαρυγίες, Χλωρίτης, Σμεκτίτης και Ασβεστίτης. Το πιο άφθονο είναι ο Χαλαζίας με το D5 να έχει το μεγαλύτερο ποσοστό (39%). Επίσης παρατηρείται ότι μόνο τα D3 και D4 περιέχουν άμορφο με ποσοστά 9% και 8% αντίστοιχα, ενώ το D4 είναι το μόνο που περιέχει Ασβεστίτη με ποσοστό 2%. Τέλος όλα τα δείγματα είναι πιθανό να φιλοξενούν Li καθώς περιέχουν ορυκτά, όπως Μαρμαρυγίες, Χλωρίτης και Σμεκτίτης που πιθανόν να περιέχουν λιθιούχες φάσεις.

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των στείων εδαφικών υλικών από στρώσεις

	Π1	Π2	Π3
<b>Χαλαζίας (%)</b> $\text{SiO}_2$	29	22	33
<b>Πλαγιόκλαστα (%)</b> $(\text{Ca, Na}) \text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8$	34	23	26
<b>Κ-άστριοι (%)</b> $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	8	9	7
<b>Μαρμαρυγίες (%)</b> $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2]$	12	16	12
<b>Χλωρίτης (%)</b> $(\text{Mg, Fe})_3(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	6	18	4
<b>Ανκερίτης (%)</b> $\text{Ca}(\text{Fe, Mg, Mn})(\text{CO}_3)_2$	2	2	2
<b>Σμεκτίτης (%)</b> $(\text{Na, Ca})0.33(\text{Al, Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	-	-	11
<b>Άμορφο (%)</b>	9	10	5

Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης των στείων εδαφικών υλικών από τις στρώσεις ενδιάμεσα από το λιγνίτη. Παρατηρείται ότι και σε αυτή τη περίπτωση τα τρία δείγματα περιέχουν τα ίδια ορυκτά, όπως Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστα, Κ-άστριοι, Μαρμαρυγίες, Χλωρίτης, Ανκερίτης και Σμεκτίτης. Το πιο άφθονο από αυτά είναι ο Χαλαζίας και τα Πλαγιόκλαστα με ποσοστά 33% και 34% για τα δείγματα Π3 και Π1 αντίστοιχα. Επίσης παρατηρείται ότι και τα 3 δείγματα (Π1, Π2, Π3) περιέχουν άμορφο σε ποσοστά 9%, 10% και 5% αντίστοιχα, ενώ ο Σμεκτίτης συναντάται σε ποσοστό 11%, μόνο στο Π3. Τέλος και σε αυτή τη περίπτωση τα δείγματα είναι πιθανόν να φιλοξενούν Li λόγω της παρουσίας ορυκτών όπως Μαρμαρυγίες, Χλωρίτης και Σμεκτίτης.

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης για τις τέφρες και τα υπολείμματα του λιγνίτη

	A 350°C	B 350°C	Γ 350°	A 850°C	B 850°C	Γ 850°C	A H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	B H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Γ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Χαλαζίας (%)</b> SiO <sub>2</sub>	13	14	14	19	19	21	10	12	15
<b>Πλαγιόκλαστα (%)</b> (Ca, Na) Al <sub>1-2</sub> Si <sub>2-3</sub> O <sub>8</sub>	13	19	23	18	17	24	10	13	22
<b>Κ-άστριοι (%)</b> KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	6	8	7	10	13	13	4	4	5
<b>Μαρμαρυγίες (%)</b> [KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F,OH) <sub>2</sub> ]	20	24	22	14	12	11	20	32	23
<b>Χλωρίτης (%)</b> (Mg, Fe) <sub>3</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	12	9	10	-	-	-	12	9	8
<b>Ανυδρίτης (%)</b> CaSO <sub>4</sub>	4	3	2	16	10	7	1	1	2
<b>Βασσανίτης</b> CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	4	2	1	-	-	-	-	-	-
<b>Αιματίτης (%)</b> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1	1	5	4	2	-	-	-
<b>Καολινίτης (%)</b> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	5	5	6	-	-	-	4	5	5
<b>Πυρόξενος (%)</b> □ (Si, Al) O <sub>6</sub>	-	-	-	4	12	7	-	-	-
<b>Βεϊδελίτης (%)</b> Mn Be (PO <sub>4</sub> ) (OH, F)	-	-	-	-	-	-	14	12	6
<b>Άμορφο (%)</b>	21	15	14	14	13	15	25	12	14

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές αναλύσεις για τις τέφρες του λιγνίτη και τα υπολείμματα υπεροξειδίου του υδρογόνου. Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστα και Μαρμαρυγίες απαντώνται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα δείγματα.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι τα δείγματα περιέχουν Μαρμαρυγίες σε ποσοστά που κυμαίνονται από 32-11% και μπορεί να περιέχονται Li-Μαρμαρυγίες.

Στην επεξεργασία με το υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) και την θέρμανση στους  $350^\circ\text{C}$ , απομακρύνεται η οργανική ύλη χωρίς να αλλάξει η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων. Στα αποτελέσματα παρατηρείται μια συσχέτιση για τις τέφρες των  $350^\circ\text{C}$  και των υπολειμμάτων ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), καθώς περιέχουν τα ίδια ορυκτά και σχεδόν στα ίδια ποσοστά. Επίσης παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ομάδας των Μαρμαρυγιών τα ποσοστά στις τέφρες των  $850^\circ\text{C}$  είναι χαμηλότερα. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας στους  $850\text{-}900^\circ\text{C}$  τα αργιλοπυριτικά ορυκτά διασπώνται και σχηματίζονται οι Πυρόξενοι. Όπως φαίνεται και στα αποτελέσματα η παρουσία του Πυρόξενου εμφανίζεται στις τέφρες των  $850^\circ\text{C}$  με ποσοστό 12-4%, που μπορεί να περιέχουν Li-Πυρόξενους [27]

Επίσης από τα αποτελέσματα παρατηρείται η παρουσία Χλωρίτη με ποσοστά 12-8%, όπου μπορεί να περιέχεται Li-Χλωρίτη, τον οποίο συναντάμε μόνο στις τέφρες των  $350^\circ\text{C}$  και του  $\text{H}_2\text{O}_2$ , κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο και σε αυτή την περίπτωση. Ένα ακόμα σημαντικό ορυκτό για την παρουσία Li είναι ο Καολινίτης, τον οποίο συναντάμε στις τέφρες  $350^\circ\text{C}$  και  $\text{H}_2\text{O}_2$  σε χαμηλά ποσοστά 6-4% [28].

Τέλος, τα παραπάνω δείγματα είναι πιθανόν να φιλοξενούν Li λόγω της παρουσίας ορυκτών όπως Μαρμαρυγίες, Χλωρίτη και Καολινίτη.

**Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης της Ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας**

	<b>ΙΤΑ</b>
<b>Ανυδρίτης (%)</b> $\text{CaSO}_4$	1
<b>Αιματίτης (%)</b> $\text{Fe}_2\text{O}_3$	1
<b>Κ-άστριοι (%)</b> $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	11
<b>Χαλαζίας (%)</b> $\text{SiO}_2$	8
<b>Μαρμαρυγίες (%)</b> $[\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2]$	1
<b>Πυρόξενος (%)</b> $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_6]$	2
<b>Σπινέλιο (%)</b> $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	3
<b>Μουλλίτης (%)</b> $\text{Al}_2\text{SiO}_5$	10
<b>Άμορφο (%)</b>	63

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το δείγμα τις ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑ) (Πίνακας 3.4) με τα αποτελέσματα από τις τέφρες και τα υπολείμματα λιγνίτη, παρατηρείται ότι το ποσοστό του άμορφου υλικού (63%) είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό για τις τέφρες του λιγνίτη. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας τα αργιλοπυριτικά ορυκτά διασπώνται και σχηματίζεται το άμορφο υλικό που πιθανόν να περιέχει Li [29]. Επίσης παρατηρείται σημαντικό ποσοστό Κ-αστρίων (11%) καθώς και Μουλλίτη (10%), ο οποίος έχει μετατραπεί από Καολινίτη λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας [28].

### 3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X

Η χημική μέθοδο ανάλυσης φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X πραγματοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των κύριων στοιχείων στα δείγματα Ιπτάμενης τέφρας (ΙΤΑ), τέφρας από επεξεργασία λιγνίτη (Α850) και στείρων εδαφικών υλικών (Π3). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένα δείγματα, καθώς βάσει της ορυκτολογικής τους σύστασης, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές αλλαγές στην περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων.

**Πίνακας 3.5:** Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (%) και απώλεια πύρωσης (LOI), από χημική ανάλυση XRF

Κύρια στοιχεία	Ιπτάμενη Τέφρα Αχλάδας	Λιγνίτης Αχλάδας Α 850°C	Στείρα Αχλάδας Π3
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	47,5	48,5	49,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	30,3	31,3	30,5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	7,9	6,6	6,2
<b>CaO (%)</b>	4,3	3,8	3,9
<b>MgO (%)</b>	2,8	2,8	2,9
<b>SO<sub>3</sub> (%)</b>	0,6	0,5	0,5
<b>K<sub>2</sub>O (%)</b>	2,9	3,1	2,9
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	0,2	0,2	0,2
<b>Na<sub>2</sub>O (%)</b>	1,2	1,2	1,2
<b>TiO<sub>2</sub> (%)</b>	0,9	0,9	0,9
<b>MnO (%)</b>	0,1	0,1	0,1
<b>LoI (%)</b>	1,5	0,7	0,9
<b>ΣΥΝΟΛΟ (%)</b>	99,9	99,7	99,8

Από την εξέταση των δεδομένων της χημικής ανάλυσης που αναφέρονται στον Πίνακα 3.5, παρατηρήθηκε μια κυρίαρχη παρουσία των συστατικών διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και τριοξειδίου του αργιλίου (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) στα δείγματα (ΙΤΑ, Α350°C, Π3) που μελετήθηκαν, δείχνοντας μια σταθερά υψηλή συγκέντρωση αυτών των στοιχείων. Η σημαντική περιεκτικότητα σε Si και Al υποδηλώνει την πιθανή παρουσία του Λιθίου (Li), καθώς αυτά τα μέταλλα συχνά συνδέονται με την παρουσία άμορφου υλικού και αργιλοπυριτικών φάσεων. Επιπρόσθετα, με ένα σαφώς μικρότερο ποσοστό ακολουθεί το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), και στη συνέχεια το οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Εν κατακλείδι, η ανάλυση αυτή συνάδει με τα ευρήματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD, επιβεβαιώνοντας τη συνέπεια και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. [30], [31]



### 3.3 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα

Από τη χημική μέθοδο ανάλυσης φασματομετρίας ατομικής μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα προέκυψαν οι περιεκτικότητες (mg/kg) Λιθίου (Li) στα δείγματα. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι το Li εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν. Επίσης παρατηρείται ότι η μεγαλύτερες περιεκτικότητες Λιθίου εμφανίζονται στην ιπτάμενη τέφρα και στα δείγματα τέφρας 850°C.

Πίνακας 3.6: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg των στείων εδαφικών υλικών από σωρούς

Δείγμα	mg/kg
D1	23
D2	22
D3	80
D4	87
D5	20

Πίνακας 3.7: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg των στείων εδαφικών υλικών από στρώσεις

Δείγμα	mg/kg
Π1	35
Π2	82
Π3	24

Στους Πίνακες 3.6 και 3.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα στεία εδαφικά υλικά. Οι περιεκτικότητες Λιθίου που μετρήθηκαν κυμαίνονται από 20 έως 87 mg/kg, αυτό υποδεικνύει ότι τα δείγματα είναι εμπλουτισμένα σε σχέση με το στερεό φλοιό της Γης καθώς σύμφωνα με βιβλιογραφίες αναφέρεται ότι περιέχει κατά μέσο όρο 20 mg/kg Λιθίου [11].

Πίνακας 3.8: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας

Δείγμα	mg/kg
ΙΤΑ	256

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας. Το δείγμα έχει την μεγαλύτερη τιμή που μετρήθηκε στην ανάλυση με την περιεκτικότητα να φτάνει τα 256 mg/kg. Η αντίστοιχη τιμή της τέφρας παγκοσμίως είναι 66 mg/kg [32], γεγονός που υποδεικνύει ότι είναι εμπλουτισμένη.

**Πίνακας 3.9: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg από τέφρες λιγνίτη και τα υπολείμματα**

Δείγμα	mg/kg
A 350 °C	128
A 850 °C	223
A H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	106
B 350 °C	118
B 850 °C	190
B H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	115
Γ 350 °C	130
Γ 850 °C	200
Γ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	120

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες για τις τέφρες των 350°C, 850 °C και υπολειμμάτων υπεροξειδίου του υδρογόνου. Οι εργαστηριακές τέφρες και τα υπολείμματα και σε αυτή την περίπτωση είναι εμπλουτισμένες σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για τις τέφρες παγκοσμίως (66 mg/kg) [32] και κυμαίνονται από 106 mg/kg έως 223 mg/kg. Τέλος συμπεραίνεται ότι το Li δεν συνδέεται με το οργανικό μέρος του λιγνίτη καθώς η περιεκτικότητα του Li που μετρήθηκε στο εκχύλισμα που προέκυψε ύστερα από την επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου.

Για την αναγωγή των τιμών που προέκυψαν από την μέθοδο φασματομετρίας ατομικής μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) στον αρχικό λιγνίτη υπολογίστηκε το ποσοστό υπολείμματος της τέφρας με τον τύπο:

$$\gamma(\%) = \frac{\text{Αρχικό βάρος} - \text{Τελικό βάρος}}{\text{Αρχικό βάρος}} \times 100\%$$

και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.10.

**Πίνακας 3.10: Ποσοστό υπολείμματος (%) μετά την επεξεργασία τους**

Δείγμα	Υπόλειμμα (%)
A 350 °C	38
A 850 °C	33
A H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43
B 350 °C	44
B 850 °C	38
B H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43
Γ 350 °C	56
Γ 850 °C	51
Γ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	43

Τέλος, από το ποσοστό απώλειας της τέφρας προκύπτουν οι περιεκτικότητες Li στους αρχικούς λιγνίτες που υπολογίστηκαν από τον τύπο:

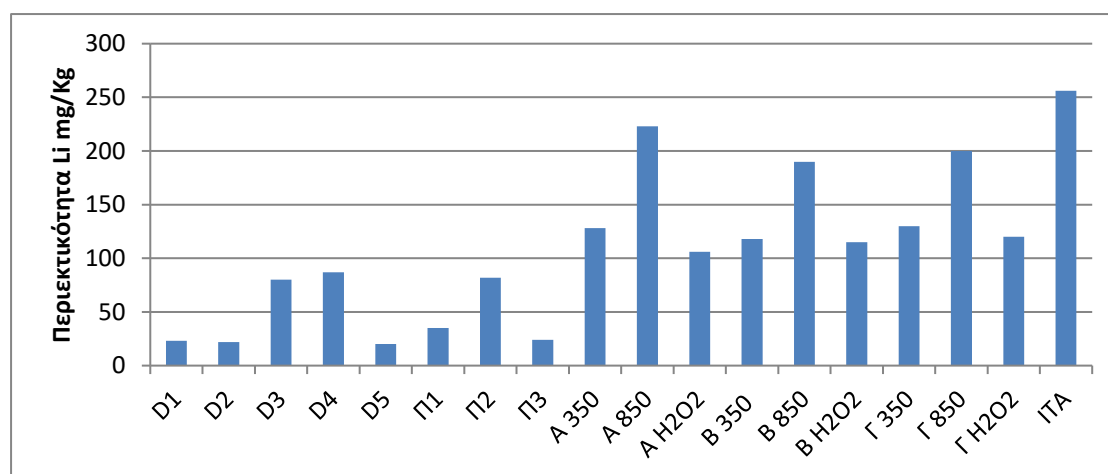
$$\text{Ανηγμένες περ/τες Li } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right) = \frac{Y (\%)}{100} \times \text{Μετρημένες περ/τες } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)$$

και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11.

**Πίνακας 3.11: Περιεκτικότητες Λιθίου (Li) σε mg/kg του λιγνίτη μετά από αναγωγή τιμών της αντίστοιχης τέφρας**

Δείγμα	mg/kg
A 350 °C	49
A 850 °C	74
A H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46
B 350 °C	52
B 850 °C	72
B H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	49
Γ 350 °C	78
Γ 850 °C	102
Γ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52

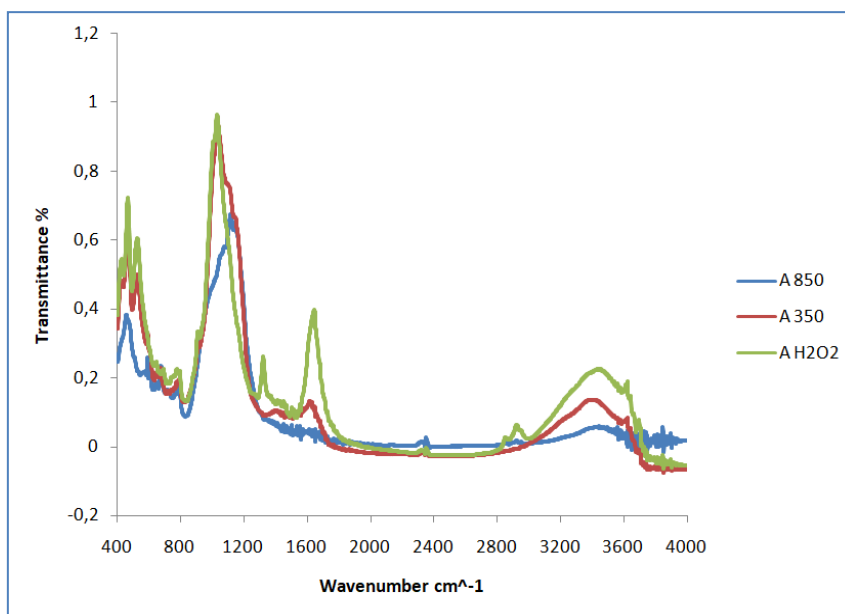
Οι περιεκτικότητες του Λιθίου που απεικονίζεται στο Πίνακα 3.11 αντιστοιχούν στις ανηγμένες τιμές του λιγνίτη και κυμαίνονται από 46 mg/kg έως 102 mg/kg. Σύμφωνα με βιβλιογραφίες η μέση περιεκτικότητα σε Li στους γαιάνθρακες παγκοσμίως είναι 12 mg/kg [32], κάτι που αποδεικνύει ότι και σε αυτή την περίπτωση οι λιγνίτες μας είναι εμπλουτισμένοι. Αξίζει να σημειωθεί ότι, για τους γαιάνθρακες τις Κίνας, ως ελάχιστος βαθμός εξόρυξης προτείνονται τα 80 mg/kg, ενώ για να παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον προτείνονται τα 120 mg/kg [11], [32]. Τέλος συγκρίνοντας τις τιμές με τα κριτήρια εκμεταλλεύσιμης περιεκτικότητας, έπειτα από την αναγωγή στον αρχικό λιγνίτη, διαπιστώνεται ότι τα δείγματα μπορεί να μη ξεπερνούν τα 120 mg/kg όμως είναι συγκρίσιμα σε σχέση με τους γαιάνθρακες της Κίνας. Επιπλέον, ανάλογα με την μορφή και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα το Li να είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμο.



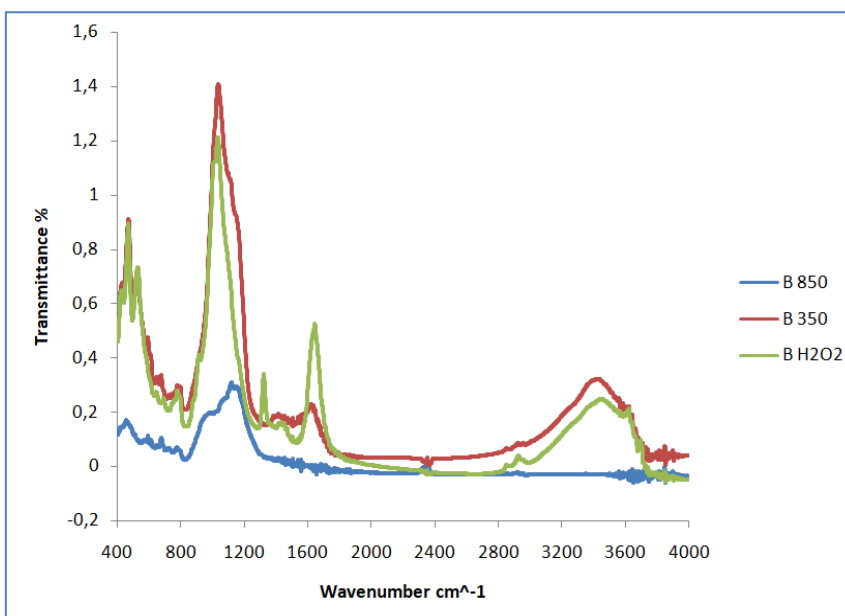
**Διάγραμμα 3.1: Περιεκτικότητες Li σε mg/Kg στα δείγματα που μελετήθηκαν**

### 3.4 Αποτελέσματα φασματομετρίας υπέρυθρης απορρόφησης με μετασχηματισμό Fourier

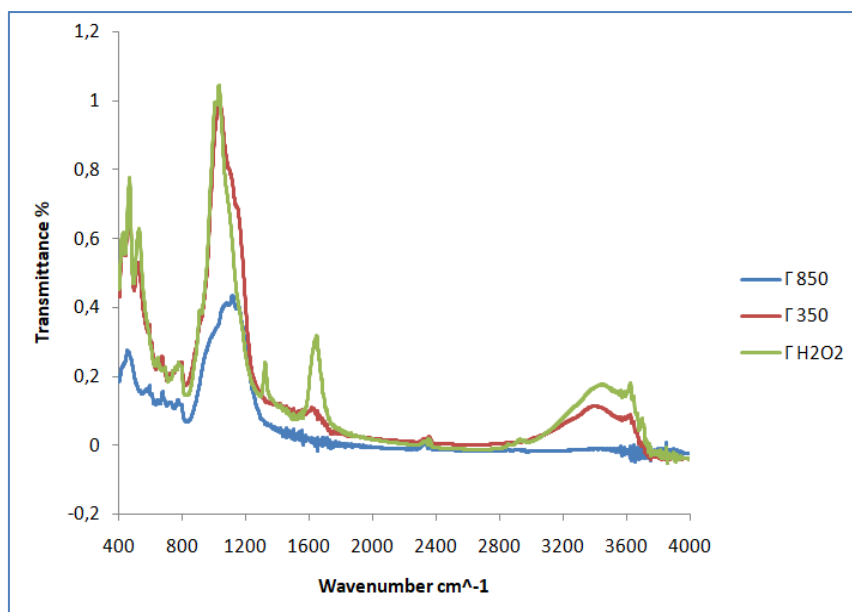
Από την χημική μέθοδο ανάλυσης φασματομετρίας υπέρυθρης απορρόφησης προέκυψαν οι μοριακές δομές και συνθέσεις των δειγμάτων.



Διάγραμμα 3.2: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες του λιγνίτη A

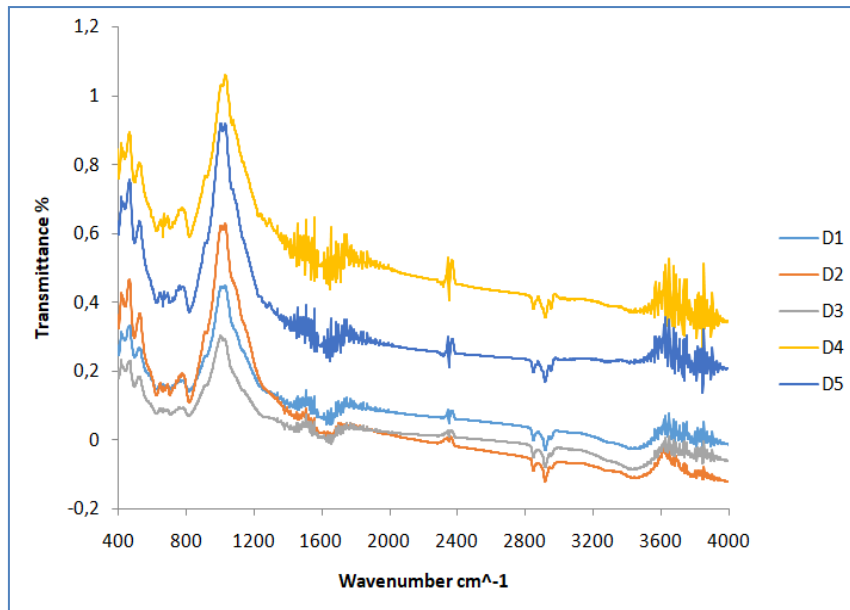


Διάγραμμα 3.3: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες του λιγνίτη B

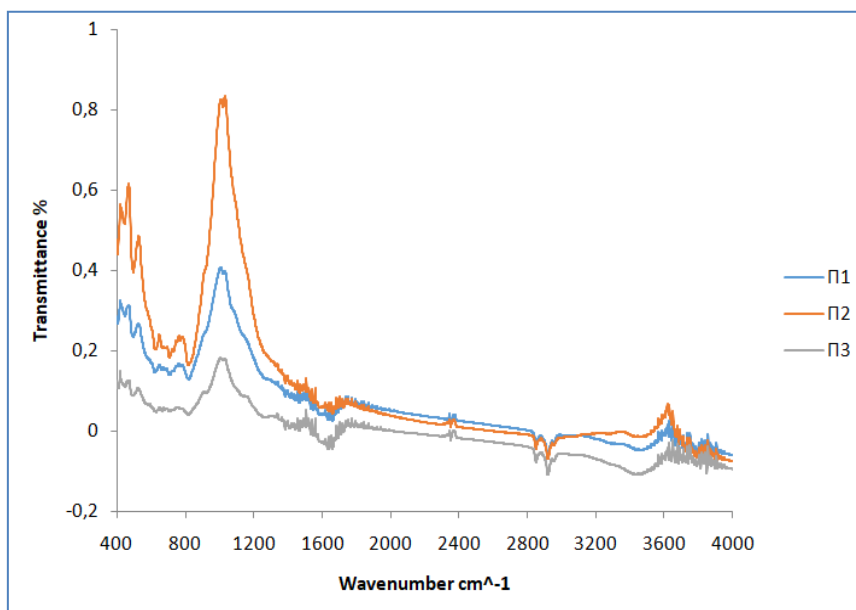


Διάγραμμα 3.4: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες του λιγνίτη Γ

Στα φάσματα που έχουν αναλυθεί και αντιστοιχούν στα δείγματα λιγνίτη, οι ενώσεις που σχετίζονται με το πυρίτιο (Si) κυριαρχούν. Η μεγαλύτερη κορυφή ανιχνεύεται κοντά στα  $1100\text{ cm}^{-1}$ , συνδεδεμένη με ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, επιπλέον η ζώνη που εμφανίζεται από τα  $915\text{ cm}^{-1}$  μέχρι τα  $1010\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O και Al-O όπου παρουσιάζονται στις δομές των αργιλοπυριτικών. Μια άλλη σημαντική κορυφή εμφανίζεται περίπου στα  $460\text{ cm}^{-1}$ , αντιπροσωπεύει τις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si. Η κορυφή που παρατηρείται στα  $1640\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών -OH, καθώς στα Διαγράμματα 3.2, 3.3 και 3.4, φαίνεται ξεκάθαρα ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας στις εργαστηριακές τέφρες των  $350^{\circ}\text{C}$  και  $850^{\circ}\text{C}$  οι δεσμοί αυτοί εξασθενούν. Η χαμηλή έντασης απορρόφηση που παρατηρείται στα  $2900\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται συνήθως με τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H. Αυτή η απορρόφηση αντιστοιχεί σε ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης στις αλυσίδες υδρογονανθράκων. Η συγκεκριμένη κορυφή απεικονίζεται μόνο στα υπολείμματα ύστερα από υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), αυτό μπορεί να υποδεικνύει ότι με την συγκεκριμένη τεχνική δεν απομακρύνθηκε τελείως η οργανική ύλη από τα δείγματα. Επίσης η χαμηλής έντασης κορυφή στα  $2340\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Αυτή η συγκεκριμένη απορρόφηση είναι χαρακτηριστική για την παρουσία  $\text{CO}_2$  είτε διαλυμένου στο δείγμα είτε ως μέρος της ατμόσφαιρας στο δοχείο μέτρησης κατά τη διάρκεια της φασματομετρικής ανάλυσης. Επιπλέον, μια ζώνη με χαμηλότερη ένταση, εντοπιζόμενη κοντά στα  $3450\text{ cm}^{-1}$ , αντιπροσωπεύει τις δονήσεις τάσης των δεσμών -OH. [33], [34], [35], [36]



Διάγραμμα 3.5: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης στείρων εδαφικών υλικών σε σωρούς



Διάγραμμα 3.6: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης στείρων εδαφικών υλικών σε στρώσεις

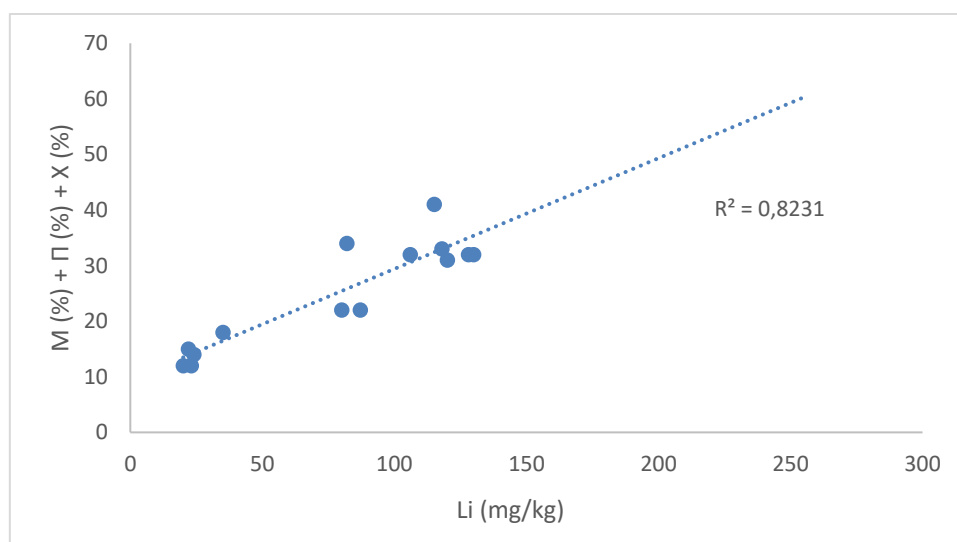
Τα φάσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των στείρων εδαφικών υλικών του λιγνίτη (Διαγράμματα 3.5, 3.6) αποκάλυψαν ότι δεν υπήρξαν σημαντικές αλλαγές στις ζώνες απορρόφησης. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η έντονη κορυφή της κύριας ζώνης απορρόφησης βρίσκεται στα  $1100\text{ cm}^{-1}$ , που αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O, ενώ και σε αυτό το σημείο εμφανίζεται η ζώνη απορρόφησης μεταξύ  $915$  με  $1010\text{ cm}^{-1}$ , που συνδέεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O(Al). Παρόμοια

απορρόφηση παρατηρήθηκε και στα  $460\text{ cm}^{-1}$ , για τις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μικρότερη ένταση απορρόφησης στις ζώνες  $1640\text{ cm}^{-1}$  και  $3450\text{ cm}^{-1}$ , όπου και σε αυτή την περίπτωση οι κορυφές αυτές αντιπροσωπεύουν τους δεσμούς -OH. Τέλος και σε αυτή τη περίπτωση η απορρόφηση που παρατηρείται στα  $2900\text{ cm}^{-1}$  σχετίζεται με τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, ενώ η χαμηλής έντασης κορυφή στα  $2340\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). [33], [34], [35], [36]

### 3.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Με βάση τα αποτελέσματα οι αναλυτικές τεχνικές παρέχουν μοναδικές πληροφορίες για τις ορυκτολογικές και χημικές συνθέσεις. Τα αποτελέσματα από κάθε μέθοδο δεν είναι ταυτόσημα, είναι συμπληρωματικά και συλλογικά ενισχύουν την κατανόηση της ορυκτολογικής και χημικής σύνθεσης των δειγμάτων. Η παρουσία Li σε όλους τους τύπους των δειγμάτων, με διαφορετικές συγκεντρώσεις και συσχετίσεις, υποδηλώνει την δυνατότητα για ανάκτηση Li από τα δείγματα αυτά, ιδιαίτερα από την ιπτάμενη τέφρα, όπου παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Li.

Στο διάγραμμα 3.7 παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας Λιθίου με το άθροισμα του ποσοστού των ορυκτών Μαρμαρυγίες, Πυρόξενος και Χλωρίτης, που είναι πιθανό να περιέχουν Li, στα δείγματα στείρων υλικών, εργαστηριακής τέφρας και υπολειμμάτων ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

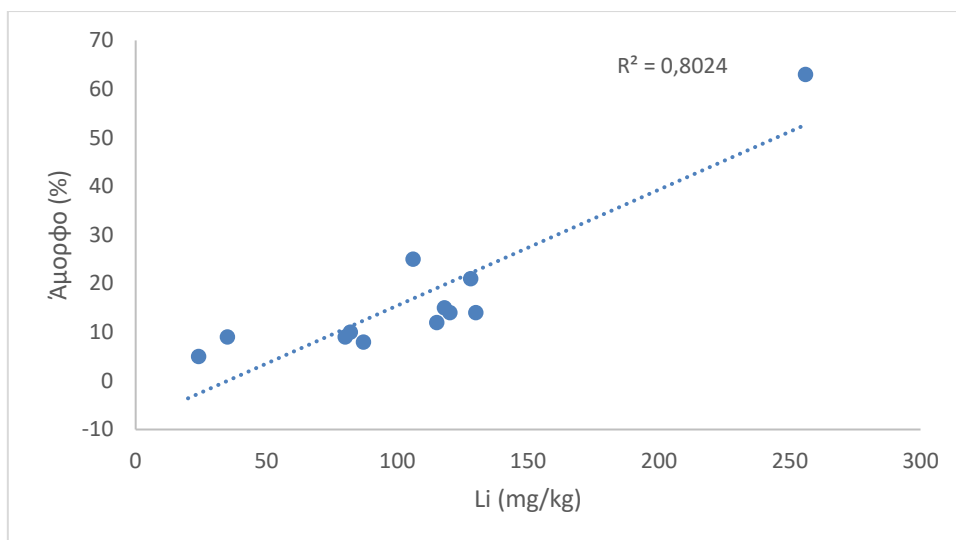


**Διάγραμμα 3.7: Συσχέτιση Μαρμαρυγίες (%) + Πυρόξενος (%) + Χλωρίτης (%) με την περιεκτικότητα λιθίου Li (mg/kg) στα δείγματα**

Όπως παρατηρείται η συσχέτιση των ορυκτών Μαρμαρυγίες, Πυρόξενος και Χλωρίτης που είναι πιθανό να περιέχουν Li είναι καλή με  $R^2=0,8231$ .

Επίσης στο διάγραμμα 3.8 παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας Λιθίου με το άμορφο συστατικό στα δείγματα στείρων υλικών, εργαστηριακής τέφρας, ιπτάμενης και υπολειμμάτων ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου.

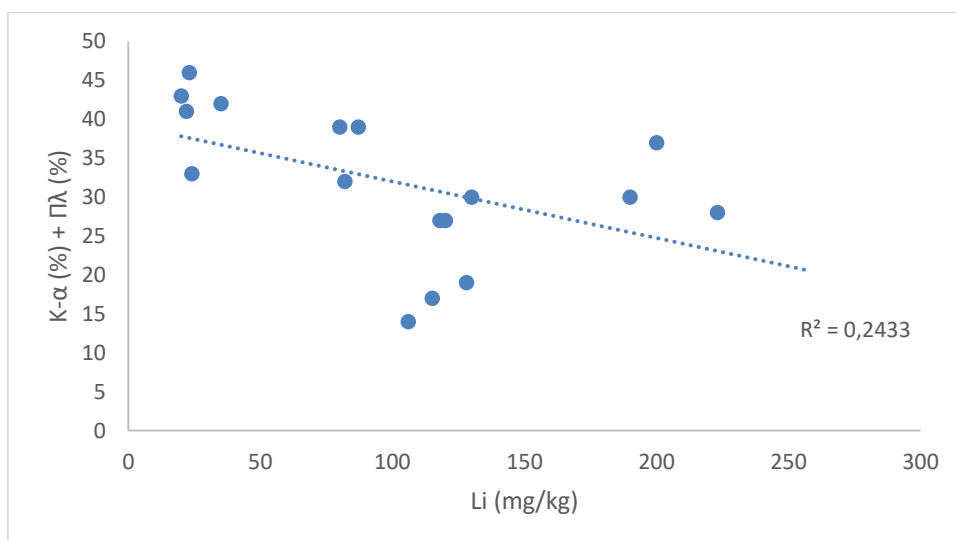




Διάγραμμα 3.8: Συσχέτιση άμορφου συστατικού (%) με την περιεκτικότητα λιθίου Li (mg/kg) στα δείγματα

Όπως παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση, η συσχέτιση του άμορφου συστατικού με τα δείγματα τέφρας και ιπτάμενης είναι καλή με  $R^2=0,8024$ .

Τέλος, στο διάγραμμα 3.9 παρουσιάζεται η συσχέτιση της περιεκτικότητας Λιθίου με το άθροισμα του ποσοστού των ορυκτών Κ-άστριοι και Πλαγιόκλαστα, στα δείγματα στείρων υλικών, εργαστηριακής τέφρας και υπολειμμάτων ύστερα από επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου.



Διάγραμμα 3.9: Συσχέτιση Κ-άστριοι (%) + Πλαγιόκλαστα (%) με την περιεκτικότητα λιθίου Li (mg/kg) στα δείγματα

Όπως παρατηρείται η συσχέτιση είναι αρνητική με  $R^2=0,2574$ , κάτι που είναι αναμενόμενο καθώς τα ορυκτά αυτά δεν συνδέονται με το Li.

## Κεφάλαιο 4. Συμπεράσματα

- Οι περιεκτικότητες που μετρήθηκαν στα δείγματα στείρων υλικών κυμαίνονται από 20 mg/Kg έως 87 mg/Kg, στα δείγματα τέφρας από 106 mg/Kg έως 223 mg/Kg, ενώ στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας η περιεκτικότητα είναι 256 mg/Kg. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το Li είναι εμπλουτισμένο στα δείγματα σε σχέση με τον φλοιό της Γης και τις τέφρες παγκοσμίως. Επιπλέον, οι περιεκτικότητες που αντιστοιχούν στις ανηγμένες τιμές του λιγνίτη, κυμαίνονται από 46 mg/kg έως 102 mg/kg. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το Λίθιο (Li) είναι εμπλουτισμένο σε σχέση με τους γαιάνθρακες παγκοσμίως.
- Το Λίθιο (Li) στα δείγματα δεν είναι πτητικό, καθώς δεν παρατηρείται μείωση στις περιεκτικότητες των τεφρών υψηλής θερμοκρασίας (850°C) και ιπτάμενης (ITA).
- Μετά την επεξεργασία των δειγμάτων λιγνίτη με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, παρατηρήθηκε ότι το Li δεν φαίνεται να είναι συνδεδεμένο με την οργανική φάση. Αυτό διαπιστώθηκε από το γεγονός ότι η περιεκτικότητα του Li στα εκχυλίσματα ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης.
- Μελετώντας την ορυκτολογική σύσταση της τέφρας των 350 °C και του υπολείμματος H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> παρατηρείται μεγάλη συσχέτιση στα αποτελέσματα παρόλο που η ανάλυση είναι ημιποσοτική. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η απομάκρυνση της οργανικής ύλης έγινε και με τους δύο τρόπους. Με την διαφορά ότι στη μέθοδο FTIR παρατηρείται μια μικρή ένταση που αντιστοιχεί σε δεσμούς C-H στα δείγματα υπολειμμάτων H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- Σύμφωνα με τα ορυκτολογικά και χημικά αποτελέσματα το Li συνδέεται με τις λιθιούχες φάσεις μέσα στις αργιλοπηριτικές δομές των ορυκτών που εντοπίστηκαν όπως, Μαρμαρυγίες ή Πυρόξενους, Χλωρίτης, Σμεκτίτης και Καολινίτης ή Μουλλίτης. Επιπρόσθετα, το Li μπορεί να βρίσκεται στο άμορφο συστατικό της ιπτάμενης τέφρας.
- Η ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσε να εξεταστεί ως δευτερογενής πρώτη ύλη για την ανάκτηση λιθίου. Η επίδραση με NaOH, το οποίο προσβάλλει τις ναλώδεις φάσεις, θα μπορούσε να εξεταστεί ως τρόπος ανάκτησης του Λιθίου από το άμορφο υλικό, στο οποίο μπορεί να θεωρηθεί ότι εμφανίζονται. Η έρευνα θα μπορούσε να συμπληρωθεί με άλλες σύγχρονες τεχνικές προσδιορισμού του τρόπου εμφάνισης ή εφαρμόζοντας διαδοχικές ή επιλεκτικές εκχυλίσεις.

## Βιβλιογραφία

- [1] P. Christmann, ‘Mineral Resource Governance in the 21st Century and a sustainable European Union’, *Miner. Econ.*, τ. 34, τχ. 2, σσ. 187–208, Ιουλίου 2021, doi: 10.1007/s13563-021-00265-4.
- [2] L. Depraeter και S. Goutte, ‘The role and challenges of rare earths in the energy transition’, *Resour. Policy*, τ. 86, σ. 104137, Οκτωβρίου 2023, doi: 10.1016/j.resourpol.2023.104137.
- [3] S. Siengchin, ‘A review on lightweight materials for defence applications: Present and future developments’, *Def. Technol.*, τ. 24, σσ. 1–17, Ιουνίου 2023, doi: 10.1016/j.dt.2023.02.025.
- [4] M. L. C. M. Henckens, ‘The Energy Transition and Energy Equity: A Compatible Combination?’, *Sustainability*, τ. 14, τχ. 8, Art. τχ. 8, Ιανουαρίου 2022, doi: 10.3390/su14084781.
- [5] J. Xia και A. Ghahreman, ‘Platinum group metals recycling from spent automotive catalysts: metallurgical extraction and recovery technologies’, *Sep. Purif. Technol.*, τ. 311, σ. 123357, Απριλίου 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.123357.
- [6] Π. Τζεφέρης, ‘Ορυκτά και Μέταλλα: Κρίσιμες Πρώτες Ύλες στην Ηλεκτροκίνητη «Ενεργοποίηση» της Ευρωπαϊκής Οικονομίας (I)’, Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος. Ημερομηνία πρόσβασης: 3 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: [https://www.oryktosploutos.net/2020/09/blog-post\\_58/](https://www.oryktosploutos.net/2020/09/blog-post_58/)
- [7] L. Oliveira, M. Messagie, S. Rangaraju, J. Sanfeliix, M. Hernandez Rivas, και J. Van Mierlo, ‘Key issues of lithium-ion batteries – from resource depletion to environmental performance indicators’, *J. Clean. Prod.*, τ. 108, σσ. 354–362, Δεκεμβρίου 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.021.
- [8] Γενική Χημεία -Θεωρία και Εφαρμογές: Μιχαήλ Ι. Κονσολάκης | [metabook.gr](https://metabook.gr). Ημερομηνία πρόσβασης: 2 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://metabook.gr/books/geniki-ximia-theoria-kai-efarmoghes-mikhail-i-konsolakis-68740>
- [9] A. Toor, A. Wen, F. Maksimovic, A. M. Gaikwad, K. S. J. Pister, και A. C. Arias, ‘Stencil-printed Lithium-ion micro batteries for IoT applications’, *Nano Energy*, τ. 82, σ. 105666, Απριλίου 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105666.
- [10] S. Lähdesmäki, J. Hanski, και E. Huttunen-Saarivirta, ‘Insights into Circular Economy Potential of Lithium by System Dynamic Modelling of Material Streams’, *Batter. Supercaps*, τ. 6, τχ. 12, σ. e202300231, 2023, doi: 10.1002/batt.202300231.
- [11] M. Weil και S. Ziemann, ‘22 - Recycling of Traction Batteries as a Challenge and Chance for Future Lithium Availability’, στο *Lithium-Ion Batteries*, G. Pistoia, Επιμ., Amsterdam: Elsevier, 2014, σσ. 509–528. doi: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00022-4.
- [12] C. Grosjean, P. H. Miranda, M. Perrin, και P. Poggi, ‘Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry’, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, τ. 16, τχ. 3, σσ. 1735–1744, Απριλίου 2012, doi: 10.1016/j.rser.2011.11.023.
- [13] L. Kavanagh, J. Keohane, G. Garcia Cabellos, A. Lloyd, και J. Cleary, ‘Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A

- Review', *Resources*, τ. 7, τχ. 3, Art. τχ. 3, Σεπτεμβρίου 2018, doi: 10.3390/resources7030057.
- [14] 'Ορυκτοί πόροι και η διαχρονική σημασία τους στην οικονομία'. Ημερομηνία πρόσβασης: 2 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.orykta.gr/oryktoi-poroi-kai-h-diahroniki-simasia-tous-stin-oikonomia>
- [15] P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, S. E. Kesler, M. P. Everson, και T. J. Wallington, 'Global Lithium Availability', *J. Ind. Ecol.*, τ. 15, τχ. 5, σσ. 760–775, 2011, doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x.
- [16] C. B. Tabelin κ.ά., 'Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives', *Miner. Eng.*, τ. 163, σ. 106743, Μαρτίου 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2020.106743.
- [17] 'Λιγνίτης', *Βικιπαίδεια*. 10 Απρίλιος 2022. Ημερομηνία πρόσβασης: 9 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%9B%CE%B9%CE%B3%CE%BD%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82&oldid=9420116>
- [18] 'Αποθέματα και χαρακτηριστικά του Ελληνικού Λιγνίτη | Heinrich-Böll-Stiftung Θεσσαλονίκη'. Ημερομηνία πρόσβασης: 9 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://gr.boell.org/el/2015/12/15/apothemata-kai-haraktiristika-toy-ellinikoy-ligniti>
- [19] 'Απολιγνιτοποίηση της Ελλάδας: Διαχείριση της μεταλιγνιτικής εποχής', Ακαδημία Αθηνών. Ημερομηνία πρόσβασης: 9 Μάιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <http://www.academyofathens.gr/el/announcements/press-releases/20200519-0>
- [20] M. Goyal, K. Singh, και N. Bhatnagar, 'Circular economy conceptualization for lithium-ion batteries- material procurement and disposal process', *Chem. Eng. Sci.*, τ. 281, σ. 119080, Νοεμβρίου 2023, doi: 10.1016/j.ces.2023.119080.
- [21] 'Στερεά Απόβλητα -'. Ημερομηνία πρόσβασης: 5 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://ypen.gov.gr/diacheirisi-apovlita/sterea-apovlita/>
- [22] J. Lehmusto, F. Tesfaye, O. Karlström, και L. Hupa, 'Ashes from challenging fuels in the circular economy', *Waste Manag.*, τ. 177, σσ. 211–231, Απριλίου 2024, doi: 10.1016/j.wasman.2024.01.051.
- [23] 'ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ', Κορφιάτης Books. Ημερομηνία πρόσβασης: 30 Ιούνιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://korfiatisbooks.gr/eshop/product/enorgani-chimiki-analysi/>
- [24] Μ. Κουή κ.ά., 'Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση', Μαΐου 2016, Ημερομηνία πρόσβασης: 2 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <http://repository.kallipos.gr/handle/11419/6175>
- [25] F. W. von Aulock κ.ά., 'Advances in Fourier transform infrared spectroscopy of natural glasses: From sample preparation to data analysis', *Lithos*, τ. 206–207, σσ. 52–64, Οκτωβρίου 2014, doi: 10.1016/j.lithos.2014.07.017.
- [26] A. Mokari, S. Guo, και T. Bocklitz, 'Exploring the Steps of Infrared (IR) Spectral Analysis: Pre-Processing, (Classical) Data Modelling, and Deep Learning', *Molecules*, τ. 28, τχ. 19, Art. τχ. 19, Ιανουαρίου 2023, doi: 10.3390/molecules28196886.
- [27] J. Zou, L. Cheng, Y. Guo, Z. Wang, H. Tian, και T. Li, 'Mineralogical and Geochemical Characteristics of Lithium and Rare Earth Elements in High-Sulfur

- Coal from the Donggou Mine, Chongqing, Southwestern China’, *Minerals*, τ. 10, τχ. 7, Art. τχ. 7, Ιουλίου 2020, doi: 10.3390/min10070627.
- [28] J. Zou κ.ά., ‘Enrichment of critical elements (Li-Ga-Nb-Ta-REE-Y) in the coals and host rocks from the Daping Mine, Yudongnan Coalfield, SW China’, *Ore Geol. Rev.*, τ. 152, σ. 105245, Ιανουαρίου 2023, doi: 10.1016/j.oregeorev.2022.105245.
- [29] ‘Minerals | Free Full-Text | X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions’. Ημερομηνία πρόσβασης: 3 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/2/205>
- [30] B. Jiu, W. Huang, και N. Mu, ‘Mineralogy and elemental geochemistry of Permo-Carboniferous Li-enriched coal in the southern Ordos Basin, China: Implications for modes of occurrence, controlling factors and sources of Li in coal’, *Ore Geol. Rev.*, τ. 141, σ. 104686, Φεβρουαρίου 2022, doi: 10.1016/j.oregeorev.2021.104686.
- [31] ‘Materials | Free Full-Text | Study of In Situ Foamed Fly Ash Geopolymer’. Ημερομηνία πρόσβασης: 3 Απρίλιος 2024. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/18/4059>
- [32] S. Qin, C. Zhao, Y. Li, και Y. Zhang, ‘Review of coal as a promising source of lithium’, *Int. J. Oil Gas Coal Technol.*, τ. 9, σσ. 215–229, Ιανουαρίου 2015, doi: 10.1504/IJOGCT.2015.067490.
- [33] W. Mozgawa, M. Król, J. Dyczek, και J. Deja, ‘Investigation of the coal fly ashes using IR spectroscopy’, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, τ. 132, σσ. 889–894, Νοεμβρίου 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.05.052.
- [34] R. A. J. C. Ranasinghe, M. A. C. K. Hansima, και K. G. N. Nanayakkara, ‘Adsorptive removal of fluoride from water by chemically modified coal fly ash: Synthesis, characterization, kinetics, and mechanisms’, *Groundw. Sustain. Dev.*, τ. 16, σ. 100699, Φεβρουαρίου 2022, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100699.
- [35] Z. Shen κ.ά., ‘Facile synthesis of silica nanosheets with hierarchical pore structure and their amine-functionalized composite for enhanced CO<sub>2</sub> capture’, *Chem. Eng. Sci.*, τ. 217, σ. 115528, Μαΐου 2020, doi: 10.1016/j.ces.2020.115528.
- [36] B. Saikia, G. Parthasarathy, N. Sarmah, και G. Baruah, ‘Fourier-transform infrared spectroscopic characterization of naturally occurring glassy fulgurites’, *Bull. Mater. Sci.*, τ. 31, σσ. 155–158, Απριλίου 2008, doi: 10.1007/s12034-008-0027-z.



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE