



[18/02/2025]

«Εκχύλιση με καρβοξυλικά οξέα μετάλλων στρατηγικής σημασίας από ιπτάμενη τέφρα της Αχλάδας Φλώρινας. Ανάλυση αποτελεσμάτων με μεθόδους στατιστικής προσομοίωσης.»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Της φοιτήτριας: **Κεραυνοπούλου Δέσποινα**

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Αν. Καθηγήτρια Δ. Πεντάρη (επιβλέπουσα)

Επ. Καθηγητής Ε. Βαρουχάκης

Δρ. Π. Μακρή (ΕΔΙΠ)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	10
1.1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ	10
1.2. ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ	11
1.2.1. Λίθιο (Li).....	12
1.2.2. Λανθάνιο (La)	13
1.2.3. Δημήτριο (Ce).....	14
1.2.4. Χρώμιο (Cr)	14
1.2.5. Νικέλιο (Ni).....	15
1.2.6. Ψευδάργυρος (Zn).....	16
1.2.7. Κοβάλτιο (Co)	17
1.2.8. Μαγγάνιο (Mn).....	17
1.3. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	18
1.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	19
1.4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	19
1.4.2. Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)	20
1.4.3. Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)	20
1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ MONTE CARLO	21
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	24
2.2. ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ ΜΕ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ	25
2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	26
2.3.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD	26
2.3.2. Αποτελέσματα XRF.....	27
2.3.3. Αποτελέσματα ICP-MS.....	28
2.3.4. Λίθιο (Li)- Πίνακες και σχόλια.....	29
2.3.5. Δημήτριο (Ce) - Πίνακες και σχόλια	35
2.3.6. Λανθάνιο (La) - Πίνακες και σχόλια	40
2.3.7. Χρώμιο (Cr) - Πίνακες και σχόλια	45
2.3.8. Νικέλιο (Ni) - Πίνακες και σχόλια.....	50
2.3.9. Ψευδάργυρος (Zn) - Πίνακες και σχόλια	55
2.3.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn	58
2.3.11. Κοβάλτιο (Co) - Πίνακες και σχόλια.....	60
2.3.12. Μαγγάνιο (Mn) - Πίνακες και σχόλια.....	65

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ (Monte Carlo).....	70
3.1. Λίθιο (Li)	70
3.1.1. Γραμμή τάσης.....	70
3.1.2. Προσωμοίωση.....	71
3.2. Μαγγάνιο (Mn)	71
3.2.1. Γραμμή τάσης.....	71
3.2.2. Προσωμοίωση.....	72
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
4.1. Η επίδραση του χρόνου στην απόδοση εκχύλισης του κιτρικού οξέος (ca) και του οξικού οξέος (aa) (S/L αναλογία: 0,5 g/50 mL, θερμοκρασία: 60°C, συγκέντρωση οξέος: 10 %)	73
4.4. Η υψηλότερη % αποτελεσματικότητα εκχύλισης, για το κιτρικό οξύ (ca) και οξικό οξύ (aa) για τις αντίστοιχες πειραματικές παραμέτρους, για κάθε μεμονωμένο στοιχείο που μελετάται.	76
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	83

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.2.1: Παράμετροι πειράματος.....	25
Πίνακας 2.3.1: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD.....	26
Πίνακας 2.3.2: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF.....	27
Πίνακας 2.3.3: Περιεκτικότητα (mg/kg) των μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας.....	28
Πίνακας 2.3.4: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος.....	29
Πίνακας 2.3.5: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li με χρήση οξικού οξέος.....	29
Πίνακας 2.3.6: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος.....	31
Πίνακας 2.3.7: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li με χρήση οξικού οξέος.....	31
Πίνακας 2.3.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος	33
Πίνακας 2.3.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li με χρήση οξικού οξέος.....	33
Πίνακας 2.3.10: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος.....	35
Πίνακας 2.3.11: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος.....	35

Πίνακας 2.3.12: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος.....	36
Πίνακας 2.3.13: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος.....	37
Πίνακας 2.3.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος.....	38
Πίνακας 2.3.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος.....	38
Πίνακας 2.3.16: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος.....	40
Πίνακας 2.3.17: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La με χρήση οξικού οξέος.....	40
Πίνακας 2.3.18: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος.....	41
Πίνακας 2.3.19: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La με χρήση οξικού οξέος.....	42
Πίνακας 2.3.20: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος.....	43
Πίνακας 2.3.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος.....	43
Πίνακας 2.3.22: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος.....	45
Πίνακας 2.3.23: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος.....	45
Πίνακας 2.3.24: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος.....	46
Πίνακας 2.3.25: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος.....	47
Πίνακας 2.3.26: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος.....	48
Πίνακας 2.3.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος.....	48
Πίνακας 2.3.28: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος.....	50
Πίνακας 2.3.29: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος.....	50
Πίνακας 2.3.30: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος.....	51
Πίνακας 2.3.31: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος.....	52
Πίνακας 2.3.32: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος.....	53

Πίνακας 2.3.33: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος.....	53
Πίνακας 2.3.34: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος.....	55
Πίνακας 2.3.35: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος.....	55
Πίνακας 2.3.36: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος.....	56
Πίνακας 2.3.37: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος.....	57
Πίνακας 2.3.38: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος.....	58
Πίνακας 2.3.39: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος.....	58
Πίνακας 2.3.40: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος.....	60
Πίνακας 2.3.41: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος.....	60
Πίνακας 2.3.42: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος.....	61
Πίνακας 2.3.43: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος.....	62
Πίνακας 2.3.44: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος.....	63
Πίνακας 2.3.45: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος.....	63
Πίνακας 2.3.46: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος.....	65
Πίνακας 2.3.47: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού οξέος.....	65
Πίνακας 2.3.48: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος.....	66
Πίνακας 2.3.49: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού οξέος.....	67
Πίνακας 2.3.50: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος.....	68
Πίνακας 2.3.51: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού.....	68

Ευρετήριο Γραφημάτων

Γράφημα 2.3.1: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li.....	27
Γράφημα 2.3.2: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li.....	29
Γράφημα 2.3.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li.....	31
Γράφημα 2.3.4: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce.....	33
Γράφημα 2.3.5: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce.....	34
Γράφημα 2.3.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce.....	36
Γράφημα 2.3.7: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La.....	38
Γράφημα 2.3.8: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La.....	39
Γράφημα 2.3.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La.....	41
Γράφημα 2.3.10: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr.....	43
Γράφημα 2.3.11: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr.....	44
Γράφημα 2.3.12: Διάγραμμα ποσοστού ανάκτησης Cr με παράμετρο την θερμοκρασία.....	46
Γράφημα 2.3.13: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni.....	47
Γράφημα 2.3.14: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni.....	49
Γράφημα 2.3.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni.....	50
Γράφημα 2.3.16: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn.....	52
Γράφημα 2.3.17: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn.....	53
Γράφημα 2.3.18: Διάγραμμα ποσοστού ανάκτησης Zn με παράμετρο την θερμοκρασία.....	55
Γράφημα 2.3.19: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co.....	57
Γράφημα 2.3.20: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co.....	58
Γράφημα 2.3.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co.....	60
Γράφημα 2.3.22: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn.....	61
Γράφημα 2.3.23: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn.....	63
Γράφημα 2.3.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn.....	64
Γράφημα 4.1: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο τον χρόνο με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ.....	68
Γράφημα 4.2: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο τον χρόνο με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ.....	68
Γράφημα 4.3: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την περιεκτικότητα του οξέος με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ.....	69
Γράφημα 4.4: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την περιεκτικότητα του οξέος με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ.....	69
Γράφημα 4.5: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την θερμοκρασία με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ.....	70
Γράφημα 4.6: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την θερμοκρασία με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ.....	70
Γράφημα 4.7: Μέγιστα ποσοστά ανάκτησης από εκχύλιση με κιτρικό και οξικό οξύ.....	71

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Κύκλος της κυκλικής οικονομίας	9
Εικόνα 1.2: Ιπτάμενη τέφρα	17
Εικόνα 3.1: Γραμμή τάσης ανάκτησης Li συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος.....	61
Εικόνα 3.2: Προσωμοίωση ανάκτησης Li συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος	62
Εικόνα 3.3: Προσωμοίωση ανάκτησης Mn συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος	63
Εικόνα 5.1: Επίδραση χρόνου για Li.....	67
Εικόνα 5.2: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Li.....	67
Εικόνα 5.3: Επίδραση θερμοκρασίας για Li.....	67
Εικόνα 5.4: Επίδραση χρόνου για La	68
Εικόνα 5.5: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για La	68
Εικόνα 5.6: Επίδραση θερμοκρασίας για La	68
Εικόνα 5.7: Επίδραση χρόνου για Ce.....	69
Εικόνα 5.8: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Ce.....	69
Εικόνα 5.9: Επίδραση θερμοκρασίας για Ce.....	69
Εικόνα 5.10: Επίδραση χρόνου για Mn.....	70
Εικόνα 5.11: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Mn.....	70
Εικόνα 5.12: Επίδραση θερμοκρασίας για Mn.....	70
Εικόνα 5.13: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Zn.....	71
Εικόνα 5.14: Επίδραση θερμοκρασίας για Zn.....	71
Εικόνα 5.15: Επίδραση χρόνου για Zn.....	71

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας, είναι η διερεύνηση της δυνατότητας εκχύλισης μετάλλων στρατηγικής σημασίας μέσω εκχυλίσεων με καρβοξυλικά οξέα από την ιπτάμενη τέφρα που προκύπτει από την καύση λιγνίτη της περιοχής της Αχλάδας Φλώρινας. Τα καρβοξυλικά οξέα που μελετήθηκαν είναι το κιτρικό (ca) και το οξικό οξύ (aa), ως πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Στα δείγματα που ελήφθησαν, εξετάζεται η παρουσία των ακόλουθων μετάλλων: i) λίθιο (Li), ii) λανθάνιο (La), iii) δημήτριο (Ce), iv) χρώμιο (Cr), v) νικέλιο (Ni), vi) ψευδάργυρος (Zn), vii) κοβάλτιο (Co) και viii) μαγγάνιο (Mn).

Πραγματοποιήθηκαν:

A) Χαρακτηρισμός του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας:

- Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
- Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
- Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας των στοιχείων με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένο πλάσματος (ICP-MS)

B) Εκχυλίσεις με καρβοξυλικά οξέα

Πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με κιτρικό και οξικό οξύ στο υπό εξέταση δείγμα της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας όπου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος.

Γ) Στατιστική προσομοίωση

Διεξήχθη στατιστική προσομοίωση με τις μεθόδους Monte Carlo με εστίαση στην ομοιότητα κατανομή πιθανοτήτων. Από την συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε η δυνατότητα πρόβλεψης της απόδοσης των εκχυλίσεων με καρβοξυλικά οξέα και τα προβλεπόμενα ποσοστά ανάκτησης σε κάποιο άλλο πείραμα με τις συνθήκες που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι περιεκτικότητες που προσδιορίστηκαν για τα στοιχεία Li, Ce, La, Cr, Ni, Zn, Co και Mn, είναι 251, 151, 79, 148, 215, 50, 15 και 389 mg/kg αντίστοιχα. Από τις δοκιμές των εκχυλίσεων προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι μέγιστες αποδόσεις εμφανίζονται για τα περισσότερα στοιχεία μέσω των εκχυλίσεων με κιτρικό οξύ. Μόνο για τα στοιχεία Cr, Ni και Zn παρατηρήθηκε ότι μεγαλύτερη επιτυχία είχε η εκχύλιση της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας με χρήση οξικού οξέος. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η ανάκτηση των μετάλλων κυμάνθηκε από 9% έως 88%. Τέλος μέσω της στατιστικής ανάλυσης, προσδιορίστηκε η βέλτιστη καμπύλη προσομοίωσης για τη μεταβολή της ποσοστιαίας ανάκτησης σε σχέση με το χρόνο τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του οξέος.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με την πάροδο των χρόνων η τεχνολογία εξελίσσεται με ραγδαίους ρυθμούς αυξάνοντας ολοένα την ζήτηση των μετάλλων. Αυτά τα μέταλλα αναφέρονται ως κρίσιμα ή μέταλλα στρατηγικής σημασίας λόγω της αυξανόμενης ζήτησης τους, της σπανιότητας τους, της οικονομικής τους σημασίας αλλά και της συμβολής τους στην τεχνολογική πρόοδο. Πρόκειται για μέταλλα απαραίτητα για διάφορες βιομηχανίες και εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Στην κατηγορία των κρίσιμων μετάλλων ανήκουν μέταλλα όπως το λίθιο (Li), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), οι σπάνιες γαίες (REE) κ.α., τα οποία καθίστανται απαραίτητα για τεχνολογικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα η χρήση τους σε μπαταρίες. Πλέον λόγω της αύξησης των τιμών και της έλλειψης των πόρων αρκετές χώρες έχουν στραφεί από ένα οικονομικό γραμμικό μοντέλο σε ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας που στοχεύει στην ελαχιστοποίηση της σπατάλης και στην αξιοποίηση των φυσικών πόρων στο έπακρο, μεγιστοποιώντας έτσι την αξία και την χρησιμότητα των υλικών, με την έννοια της ανακύκλωσης υφιστάμενων στοιχείων και τη ταυτόχρονη μείωση έως ελαχιστοποίηση της εξόρυξης των πρώτων υλών. Σκοπός αυτής της ανακύκλωσης είναι τα παραπροϊόντα που προέρχονται από διεργασίες πρώτων υλών να αξιοποιούνται στο έπακρο τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους. Με έρευνες και μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη μεταλλικών στοιχείων σε ένα από τα παραπροϊόντα καύσης λιγνίτη για τη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όπου είναι η ιπτάμενη τέφρα. Με την ανάκτηση αυτών των στοιχείων, το παραπροϊόν της καύσης του λιγνίτη από ένα μη χρήσιμο συστατικό και επιβλαβές για το περιβάλλον, πλέον γίνεται ένα χρήσιμο συστατικό, όπου συνεισφέρει σημαντικά στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από την εξόρυξη πρώτων υλών και ταυτόχρονα γίνεται ένας εναλλακτικός πόρος προς αξιοποίηση. Στο πλαίσιο, λοιπόν, της εργασίας αυτής, διερευνάται η παρουσία τέτοιων μετάλλων, σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, από τη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από καύση λιγνίτη, στην περιοχή της Αχλάδας. Για τη διερεύνηση ύπαρξης μετάλλων στα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσσεις με χρήση καρβοξυλικών οξέων και συγκεκριμένα του κιτρικού και του οξικού οξέος. Στα υπό μελέτη δείγματα τα μέταλλα που ανακτήθηκαν είναι το λίθιο (Li), το δημήτριο (Ce), το λανθάνιο (La), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), ο ψευδάργυρος (Zn), το κοβάλτιο (Co) και το μαγγάνιο (Mn).

Πραγματοποιήθηκαν:

A) Χαρακτηρισμός του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας:

- [1] **Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)**, όπου παρέχει πληροφορίες για την περιεκτικότητα των κύριων στοιχείων αλλά και των ιχνοστοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα.
- [2] **Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)**, όπου παρέχει πληροφορίες για την κρυσταλλογραφική δομή του υλικού.
- [3] **Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)**, όπου παρέχει ακριβή ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των στοιχείων.

B) Εκχυλίσεις με καρβοξυλικά οξέα

Πραγματοποιήθηκαν εκχυλίσεις με κιτρικό και οξικό οξύ στο υπό εξέταση δείγμα της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας όπου μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος.

Γ) Στατιστική προσομοίωση

Εφαρμόστηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία των εκχυλίσεων, με τις μεθόδους Monte Carlo (MC), με σκοπό να βρεθεί η βέλτιστη καμπύλη προσαρμογής έτσι ώστε να προβλεφθεί η συμπεριφορά των δειγμάτων και σε άλλες παρόμοιες συνθήκες.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη παρουσίαση της κυκλικής οικονομίας, των τεχνικών ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν (XRD, XRF, ICP-MS), της μεθόδου στατιστικής προσομοίωσης Monte Carlo, της ιπτάμενης τέφρας και των λόγων που μελετάται και προτείνεται η ανάκτηση των μετάλλων από αυτή. Ακολουθούν κάποιες παράγραφοι για τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας, τα οποία είναι το λίθιο (Li), το λανθάνιο (La), το δημήτριο (Ce), το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), το μαγγάνιο (Mn) και ο ψευδάργυρος (Zn) που παρουσιάζονται στη συνέχεια πιο εκτεταμένα. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται ο τρόπος δημιουργίας και η επεξεργασία των δειγμάτων προς μελέτη. Γίνεται αναφορά στην αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και παρουσιάζονται οι πίνακες και τα διαγράμματα που προέκυψαν για κάθε στοιχείο ανάλογα με τις μελετούμενες παραμέτρους. Επίσης, αναφέρονται συμπεράσματα που αφορούν την συμπεριφορά του κάθε στοιχείου σε συγκεκριμένες συνθήκες. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού απεικονίζονται δύο ραβδογράμματα του μέγιστου και του ελάχιστου ποσοστού ανάκτησης κάθε στοιχείου. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων με μεθόδους στατιστικής προσομοίωσης (Monte Carlo) και στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την συγκεκριμένη πειραματική μελέτη. Τέλος ακολουθεί η βιβλιογραφία.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1. ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Η κυκλική οικονομία αντιπροσωπεύει μια εναλλακτική συμβολή για την οικονομική, περιβαλλοντική και κοινωνική ανάπτυξη, στην οποία οι κυβερνήσεις, οι επιχειρήσεις και οι πολίτες καλούνται να συνεισφέρουν και από την οποία μπορούν να επωφεληθούν. Αυτό το σύστημα είναι ο τρόπος με τον οποίο η ανθρώπινη κοινωνία συνδέεται με τη φύση και στοχεύει να αποτρέψει την εξάντληση των πόρων, να κλείσει βρόχους ενέργειας και υλικών και να διευκολύνει τη βιώσιμη ανάπτυξη μέσω της εφαρμογής του σε μικρό και μακροεπίπεδο. Στόχος της είναι η πραγματοποίηση μιας βιώσιμης οικονομικής ανάπτυξης συνδυάζοντας την οικολογία και την οικονομία μετά τη μετάβαση από τη γραμμική σε μια κυκλική οικονομία. Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί μεγάλη τεχνολογική πρόοδος για τη μετατροπή των απορριμμάτων σε πολύτιμους πόρους. Η έννοια της κυκλικής οικονομίας (CE) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο για τους μελετητές όσο και για τους επαγγελματίες, επειδή θεωρείται ως μια λειτουργικότητα για τις επιχειρήσεις για την εφαρμογή της πολυσυζητημένης έννοιας της βιώσιμης ανάπτυξης. Ο όρος αυτός θεωρείται ως κατευθυντήρια αρχή για την ανάπτυξη που περιλαμβάνει τρεις στόχους που πρέπει να επιτευχθούν ταυτόχρονα: i) Περιβαλλοντική ποιότητα, ii) οικονομική ευημερία και iii) κοινωνική ισότητα [1],[2],[3]. Η παραγωγή απορριμμάτων είναι αναπόσπαστο μέρος της ανθρώπινης ύπαρξης. Με την ανάπτυξη της βιομηχανικής παραγωγής, η ανθρώπινη κοινωνία παράγει αυξανόμενη ποσότητα διαφορετικών αποβλήτων, μέρος των οποίων αποτελείται από μη αποικοδομήσιμα απόβλητα. Η παραγωγή αποβλήτων και η επακόλουθη συσσώρευση αυτών προκαλεί ουσιαστικά προβλήματα στο περιβάλλον αφού δημιουργεί πιθανό κίνδυνο μόλυνσης των υδάτινων πόρων, του αέρα και, φυσικά, της γεωργικής γης [3].

Διάγραμμα. Το υπόδειγμα της κυκλικής οικονομίας



Πηγή: Ευρωπαϊκή Επιτροπή (2014), Προς μια κυκλική οικονομία: πρόγραμμα μηδενικών αποβλήτων για την Ευρώπη, COM/2014/0398 final.

Εικόνα 1.1: Μοντέλο της κυκλικής οικονομίας

1.2. ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ

Τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας ή αλλιώς τα κρίσιμα μέταλλα είναι πρώτες ύλες που έχουν μεγάλη οικονομική και στρατηγική σημασία για την παγκόσμια οικονομία. Ωστόσο έχουν υψηλό κίνδυνο που συνδέεται με την προμήθεια τους. Οι χρήσεις αυτών των μετάλλων είναι πολλές και ποικίλουν, ορισμένες από αυτές είναι στις περιβαλλοντικές τεχνολογίες, στα ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην υγεία, στην χαλυβουργία, στην άμυνα και στην αεροπορία [4]. Τα μέταλλα αυτά χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολλών προϊόντων υψηλής τεχνολογίας, χωρίς να υπάρχουν άλλα υποκατάστατα γι' αυτά. Με τον τρόπον αυτόν, η ζήτηση για στρατηγικά μέταλλα παραμένει διαχρονικά σταθερή έως αυξανόμενη και είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητη από την τιμή τους. Αποτελούν τα «κρίσιμα» υλικά για τους βασικούς κλάδους της βιομηχανίας αλλά και για τη βιώσιμη λειτουργία της οικονομίας. Τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται ως «κρίσιμα» όχι επειδή είναι σπάνια αλλά γιατί έχουν σημαντική οικονομική σημασία. Κρίσιμα για την παραγωγή εξοπλισμού υψηλής τεχνολογίας και για καινοτόμες τεχνολογίες είναι τα στοιχεία σπάνιων γαιών (REEs) ή όπως αναφέρονται και ορισμένες φορές μέταλλα σπάνιων γαιών (REMs), τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως κράματα προκειμένου να βελτιστοποιηθούν τα χαρακτηριστικά απόδοσης του υλικού [4],[5]. Λόγω της μεγάλης εξάρτησης τους από τις εισαγωγές και της συσσώρευσης κρίσιμων πρώτων υλών σε συγκεκριμένες χώρες παρουσιάζουν υψηλό κίνδυνο προσφοράς, καθώς υπάρχει και έλλειψη βιώσιμων υποκατάστατων, εξαιτίας των πολύ μοναδικών και αξιόπιστων ιδιοτήτων αυτών των υλικών για

υπάρχουσες και μελλοντικές εφαρμογές. Οι σπάνιες γαίες γενικά θεωρούνται κρίσιμες πρώτες ύλες (CRMs), μαζί με ορισμένους άλλους στρατηγικούς ορυκτούς πόρους, όπως το κοβάλτιο, λίθιο, τελλούριο και νικέλιο. Υπάρχουν 17 REE που ομαδοποιούνται σύμφωνα με τις παρόμοιες χημικές και φυσικές τους ιδιότητες, 8 ανήκουν στην κατηγορία των ελαφρών REE και 7 στην κατηγορία των βαρέων REE. Αυτά τα υλικά αποτελούνται από 15 λανθανίδες, συν σκάνδιο και ύτριο. Σύμφωνα με τη Διεθνή Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) τα στοιχεία από το La έως το Eu αποτελούν τοις ελαφριές σπάνιες γαίες και τα στοιχεία από το Gd έως το Lu και το Y ως βαριές σπάνιες γαίες. Κατά τη διάρκεια των χρόνων έχουν παρουσιαστεί διάφορες αναφορές για τον διαχωρισμό στοιχείων σπάνιων γαιών με διαφορετικά μέσα και εκχυλιστικά. Οι σπάνιες γαίες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι το δημήτριο (Ce) και το λανθάνιο (La) [5],[6]. Ο μπάσναζιτης, ο μοναζίτης και ο ξενοτίμης είναι οι κύριες εμπορευματικές πηγές των σπάνιων γαιών, οι οποίες γενικά επωφελούνται από διαδικασίες επίπλευσης, βαρύτητας ή μαγνητικού διαχωρισμού για τη λήψη συμπυκνωμάτων που υποβάλλονται σε επεξεργασία χρησιμοποιώντας πυρο/υδρομεταλλουργικές οδούς. Για την ανάπτυξη εφικτών και φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών, διεξάγονται μελέτες για την εκχύλιση μετάλλων σπάνιων γαιών από εκχυλισμένα διαλύματα (χλωριούχο, νιτρικό, θειικό κ.λπ.) με χρήση διαφορετικών κατιονικών, ανιονικών και διαλυτικών διαλυτών ή ιόντων ανάλογα με το υλικό. Η εμπορική εξόρυξη μετάλλων σπάνιων γαιών έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικά μέσα εκχύλισης [7].

1.2.1. Λίθιο (Li)

Το λίθιο (Li) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 3. Πρόκειται για ένα μέταλλο που παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον ιδίως τα τελευταία χρόνια, διότι αποτελεί το κύριο στοιχείο βιομηχανικών προϊόντων όπως είναι οι μπαταρίες ιόντων λιθίου. Θεωρείται κρίσιμο λόγω της υψηλής οικονομικής του σημασίας και παρουσιάζεται ως το ελαφρύτερο και πιο αναγωγικό μέταλλο. Πρόκειται για ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στον τομέα των μεταφορών εφόσον είναι απαραίτητο για την δημιουργία ηλεκτρικών αυτοκινήτων. Αποτελεί το 25^ο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη καθώς βρίσκεται σε περισσότερα από 150 ορυκτά, σε αργίλους, σε πολλές ηπειρωτικές άλμες, σε γεωθερμικά νερά και στο θαλασσίνο νερό. Οι κυριότερες πηγές λιθίου βρίσκονται σε κοιτάσματα λιμνών άλμης και σε πηγματίτες. Η αυξανόμενη χρήση προσωπικών ηλεκτρονικών συσκευών έχει προκαλέσει σημαντική αύξηση στη ζήτηση μετάλλου λιθίου με την αύξηση της παραγωγής από έτος σε έτος να ξεπερνά αυτή πολλών άλλων ορυκτών πόρων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται η ανάγκη εύρεσης νέων τρόπων ανάκτησης του. Έναν από αυτούς αποτελεί και η ανάκτηση του λιθίου με

γεωχημικές μεθόδους κυρίως από δευτερογενείς πρώτες ύλες αλλά και από αργίλους. Τα παραπροϊόντα όπως είναι η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα, η σκωρία, ο ηλεκτρολύτης αλουμινίου, τα κλάσματα πυκνότητας ασφαλούχου άνθρακα, η προσομοιωμένη πυρομεταλλουργική σκωρία, το διάλυμα έκπλυσης κιτρικού οξέος αποβλήτων καθόδων, το προ-πυριτικό διάλυμα κ.α. έχουν μελετηθεί και έχει υπολογιστεί πειραματικά υπό συγκεκριμένες συνθήκες το ποσοστό ανάκτησης του λιθίου από αυτά. Το προ-πυριτικό διάλυμα είναι απόβλητο υγρό που παράγεται από την εξαγωγή αλουμινίου από ιπτάμενη τέφρα. Ο τρόπος που παράγεται η ιπτάμενη τέφρα επηρεάζει και την περιεκτικότητά της σε λίθιο. Το ποσοστό επιτυχίας εξαρτάται και από το υλικό αλλά και από τον τρόπο ανάκτησής του λιθίου, το συχνότερο υλικό από το οποίο πραγματοποιείται η ανάκτηση του Li είναι η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι ένα υλικό που έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε λίθιο και είναι εφικτό να υποβληθεί σε διαφορετικές διαδικασίες έτσι ώστε το ποσοστό ανάκτησης να είναι το επιθυμητό. Η μέση περιεκτικότητα σε λίθιο στους παγκόσμιους άνθρακες και στις τέφρες άνθρακα υπολογίστηκε ότι είναι περίπου 12 ppm και 66 ppm, αντίστοιχα. Η υδρομεταλλουργία είναι η κύρια μέθοδος ανάκτησης μετάλλων από ιπτάμενη τέφρα άνθρακα [43],[44],[45].

1.2.2. Λανθάνιο (La)

Το λανθάνιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 57 και ανήκει στις ελαφριές σπάνιες γαίες ή λανθανίδες του περιοδικού πίνακα. Είναι το 28ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης. Τα διαλύματά του δεν έχουν φάσμα απορρόφησης. Γενικά είναι ένα λευκό, ισχυρό, βασικό οξείδιο La_2O_3 το οποίο είναι διαμαγνητικό. Το λανθάνιο είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία των λανθανίδων. Η υψηλή αξία αυτών των στοιχείων εξαρτάται από τον αποτελεσματικό διαχωρισμό τους σε ενώσεις υψηλής καθαρότητας. Ο διαχωρισμός των άλλων στοιχείων (REE), που συνήθως πραγματοποιείται με εκχύλιση με διαλύτη ή ανταλλαγή ιόντων, βασίζεται σε συστηματικές διαφορές στη βασικότητά τους, η οποία μειώνεται από La σε Lu. Ορυκτά που περιέχουν λανθάνιο είναι ο μοναζίτης, ο τσερίτης και ο αλλανίτης. Η χημεία του λανθανίου περιλαμβάνει τόσο το σχηματισμό της ιοντικής + 3 κατάστασης οξειδωσης όσο και την υψηλότερη βασικότητά του σε σύγκριση με 17 στοιχεία σπάνιων γαιών που καθορίζει το βαθμό στον οποίο το κατιόν υδρολύεται σε υδατικό διάλυμα και τη σχετική σταθερότητα των αλάτων. Με την εκμετάλλευση αυτού του χημικού χαρακτηριστικού, μπορεί να διαχωριστεί με μια ποικιλία τεχνικών όπως είναι η εκχύλιση με διαλύτη, η ανταλλαγή ιόντων, η μέθοδοι κλασματικής κατακρήμνισης, κ.α. [8], [9]. Η ανάκτηση του λανθανίου από τα μεταλλεύματά του σε σημαντική ποσότητα συνήθως περιλαμβάνει πυρομεταλλουργική, υδρομεταλλουργική ή συνδυασμένη πυρο-υδρομεταλλουργική διαδικασία. Ω-

στόσο, η κατανάλωση ενέργειας είναι υψηλότερη στις πυρομεταλλουργικές διεργασίες. Το λανθάνιο βρέθηκε βελτιωμένο σε σκωρίες, υπολείμματα, απορρίμματα και παράγεται κυρίως ως υποπροϊόν κατά την επεξεργασία διαφόρων μεταλλευμάτων. Οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες, οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως έκπλυση, εκχύλιση με διαλύτες και καθίζηση χρησιμοποιούνται συχνότερα για την ανάκτηση λανθανίου [9].

1.2.3. Δημήτριο (Ce)

Το δημήτριο μαζί με το λανθάνιο αντιπροσωπεύουν περίπου το 70% του όγκου των σπάνιων γαιών που υπάρχουν στα ορυκτά αλλά λιγότερο από το 10% της οικονομικής αξίας των συνολικών σπάνιων γαιών που εξορύσσονται [10]. Το δημήτριο και το λανθάνιο είναι υποπροϊόντα χαμηλής αξίας και αποτελούν τις μεγαλύτερες εκροές της εξόρυξης σπάνιων γαιών. Η προώθηση της ζήτησης για δημήτριο και λανθάνιο είναι πιθανό να διαφοροποιήσει τα οικονομικά της εξόρυξης σπάνιων γαιών και να βελτιώσει τη σταθερότητα της εφοδιαστικής αλυσίδας για όλα τα στοιχεία σπάνιων γαιών. Η κύρια οικονομική κινητήρια δύναμη για την εκμετάλλευση του μεταλλεύματος (νεοδύμιο (Nd), πρασεοδύμιο (Pr), δυσπρόσιο (Dy) και σαμάριο (Sm)) είναι λιγότερο από το 25% της συνολικής περιεκτικότητας σε REE. Αυτά τα στοιχεία που αναφέρθηκαν αποτελούν τις επιθυμητές σπάνιες γαίες, τα οποία εξορύσσονται συνήθως από τα ίδια κοιτάσματα με τα υποπροϊόντα των σπάνιων γαιών όπως είναι το λανθάνιο (La) και το δημήτριο (Ce) [11]. Μεταξύ των τρισθενών λανθανίδων, το Ce και το Eu μπορούν να διαχωριστούν μέσω αλλαγών στην κατάσταση οξειδωσής τους [12]. Το δημήτριο (Ce) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 58. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την εκχύλιση και τον διαχωρισμό του δημητρίου από διάφορα διαλύματα περιλαμβάνουν την καθίζηση, την προσρόφηση και την εκχύλιση με διαλύτη. Η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια από τις πιο ευρέως γνωστές τεχνικές σε υδρομεταλλουργικές διεργασίες για εμπορική παραγωγή δημητρίου υψηλής καθαρότητας. Για την εκχύλιση και το διαχωρισμό του δημητρίου από υπολείμματα σπανίων γαιών έχουν μελετηθεί διαφορετικές προσεγγίσεις συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με διαλύτη, της ανταλλαγής ιόντων, της προσρόφησης, της καθίζησης, του διαχωρισμού μεμβράνης, της διήθησης και της ηλεκτροχημικής επεξεργασίας [13].

1.2.4. Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι το 7^ο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη και το 21^ο στον φλοιό της Γης, με ατομικό αριθμό 24. Οι πιο σταθερές μορφές αυτού του μετάλλου στο περιβάλλον και

στα βιολογικά συστήματα είναι το τρισθενές Cr (III) και το εξασθενές Cr (VI). Το χρώμιο εμφανίζει διαφορετικούς βαθμούς τοξικότητας ανάλογα με τη χημική του μορφή και προκαλεί ένα ευρύ φάσμα αντιδράσεων στο περιβάλλον [14]. Η κινητικότητα και η κατανομή των μετάλλων στο περιβάλλον σχετίζεται όχι μόνο με τη συγκέντρωσή τους αλλά και με τη διαθεσιμότητά τους στο περιβάλλον. Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου (Cr) υπάρχει σε καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνονται από 0 έως VI στα εδάφη, αλλά οι πιο σταθερές και κοινές μορφές είναι τα είδη Cr (0), Cr (III) και Cr (VI). Το Cr (III) έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί στην επιφάνεια ορυκτών αργίλου σε ιζήματα ή σύμπλοκα. Οι ενώσεις Cr (III) είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό και μπορούν να βρεθούν σε υδάτινα σώματα ως διαλυτά σύμπλοκα Cr (III), ενώ οι ενώσεις Cr (VI) είναι εύκολα διαλυτές στο νερό. Τα αποτελέσματα μιας έρευνας που πραγματοποιήθηκε σε ιπτάμενη τέφρα έδειξαν ότι η ελαχιστοποίηση της έκπλυσης για την ικανοποίηση των οριακών τιμών όλων των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν, με ένα από αυτά να είναι και το χρώμιο, μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα με το συνδυασμό πλύσης με νερό, ηλεκτροδιαλυτικού διαχωρισμού και θερμικής επεξεργασίας. Η τέφρα που υποβλήθηκε σε αυτόν τον συνδυασμό είχε χαμηλότερο Cr από την τέφρα που υποβλήθηκε αποκλειστικά σε θερμική επεξεργασία ή που υποβλήθηκε σε πλύση με νερό πριν από τη θερμική επεξεργασία. Η τέφρα γενικά παρουσιάζει λιγότερη έκπλυση βαρέων μετάλλων μετά τη θερμική επεξεργασία από ότι πριν από την επεξεργασία. [14],[15].

1.2.5. Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 28. Το οξείδιο λιθίου/κοβαλτίου/νικελίου είναι ένα από τα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα στις εμπορικές μπαταρίες ιόντων λιθίου. Η ανάκτηση μετάλλου Ni υψηλής καθαρότητας επιτεύχθηκε με τη χρήση γαλβανοστατικών και ποτενσιοστατικών μεθόδων: η πρώτη χρησιμοποιήθηκε για την απόκτηση καλής απόθεσης μετάλλου Ni και η δεύτερη για την παροχή εξάντλησης νικελίου στον ηλεκτρολύτη. Είναι ένα σημαντικό μέταλλο που εφαρμόζεται σε πολλούς τομείς, όπως ενεργειακά και λειτουργικά υλικά, χημικά και καταλύτες, μπαταρίες και έχει πολλά μεταλλουργικά οφέλη όπως υψηλό σημείο τήξης, σιδηρομαγνητικές ιδιότητες και ευκολία στην ηλεκτρολυτική επίστρωση. Η υδρομεταλλουργική επεξεργασία βρίσκεται συνήθως ως η προτιμώμενη οδός για την ανάκτηση βαναδίου και νικελίου από την ιπτάμενη τέφρα, λόγω του σχετικά χαμηλού λειτουργικού και ενεργειακού κόστους [16],[17]. Το νικέλιο (Ni) ταξινομείται ως ένα από τα πιο επικίνδυνα είδη μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα βαρέων καυσίμων στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η ταυτόχρονη ανάκτηση τους μελετήθηκε χρησιμοποιώντας μια υδρομεταλλουργική διαδικασία που περιλαμβάνει έκπλυση οξέος με χρήση

θεικού οξέος. Οι ανεξάρτητες παράμετροι έκπλυσης που ερευνήθηκαν ήταν η αναλογία υγρού προς στερεό (S/L), η θερμοκρασία, η συγκέντρωση θεικού οξέος και ο χρόνος έκπλυσης. Η πιο αποτελεσματική παράμετρος για την ανάκτηση και των δύο στοιχείων παρατηρήθηκε να είναι η θερμοκρασία και η λιγότερο αποτελεσματική για το Ni η συγκέντρωση. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η μέγιστη προβλεπόμενη ανάκτηση V και Ni ήταν 91,34% και επετεύχθη 80,26%. Η ανάκτηση βαναδίου και νικελίου από τη βαριά ιπτάμενη τέφρα καυσίμων είναι σημαντική εφόσον πρόκειται για τα πιο επικίνδυνα είδη μετάλλων που δημιουργούν σοβαρό υδρομεταλλουργικό πρόβλημα όσον αφορά τη διατήρηση του περιβάλλοντος. Η ανάκτηση βαναδίου και νικελίου από αυτή την τέφρα είναι επίσης οικονομική ανησυχία. Το βανάδιο και το νικέλιο έχουν πολλές και συνεχώς αυξανόμενες βιομηχανικές εφαρμογές [17].

1.2.6. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος (Zn) έχει ατομικό αριθμό 30 και αποτελεί μέταλλο που βρίσκεται παντού στη φύση. Εμφανίζεται ως αποτέλεσμα, της διάβρωσης, των δασικών πυρκαγιών, και των ηφαιστειακών εκρήξεων. Ο ψευδάργυρος είναι ένας σημαντικός πόρος μετάλλων για βιομηχανική ανάπτυξη, που εφαρμόζεται ευρέως στην επιμετάλλωση, τη μεταλλουργία και την κατασκευή αυτοκινήτων. Το μεγαλύτερο μέρος του ψευδαργύρου εξάγεται από συμπύκνωμα θειούχου ψευδαργύρου μέσω της διαδικασίας ψησίματος-έκπλυσης-ηλεκτροτρίβης. Για την ανάκτηση ψευδαργύρου από υπολείμματα έκπλυσης ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται υδρομεταλλουργικές και πυρομεταλλουργικές διεργασίες. Η υψηλή συγκέντρωση ψευδαργύρου μπορεί να είναι επιβλαβής για τον άνθρωπο καθώς και τοξική για το περιβάλλον εφόσον μπορεί να θεωρηθεί ως τοξικός ρύπος όταν βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση. Επίσης, έχει καταχωριστεί ως η 2^η πιο επικίνδυνη ουσία. Η ιπτάμενη τέφρα περιέχει πολύτιμα μέταλλα, όπως ψευδάργυρο (Zn) σε σημαντικές συγκεντρώσεις, τα οποία θα μπορούσαν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Το 70% του Zn στην ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσε να ανακτηθεί με έκπλυση και καθίζηση. Τα πολύτιμα μέταλλα (στην προκειμένη περίπτωση Zn) υπάρχουν κυρίως ως οξείδια και χλωρίδια και επομένως δεν μπορούν να ανακτηθούν με μηχανικές μεθόδους. Αντίθετα, πρέπει να χρησιμοποιούνται διεργασίες έκπλυσης ή θερμότητας [18], [19]. Από διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει προκύψει το συμπέρασμα ότι το υδροχλωρικό οξύ είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των Cr, Cu, Pb και Zn από την ιπτάμενη τέφρα [20].

1.2.7. Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι ένα σχετικά σπάνιο στοιχείο του φλοιού της Γης και έχει ατομικό αριθμό 27. Αποτελεί σπάνιο μαγνητικό στοιχείο και εμφανίζει παρόμοιες ιδιότητες με τον σίδηρο και το νικέλιο. Το κοβάλτιο εμφανίζεται στη φύση κυρίως ως οξείδια και σουλφίδια. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής κοβαλτίου περιλαμβάνει τη μεταλλική μορφή που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό υπερκραμάτων κοβαλτίου. Τα τελευταία χρόνια παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στη ζήτηση του κοβαλτίου λόγω της χρήσης του σε πολλές κρίσιμες βιομηχανίες. Ωστόσο, περισσότερο από το ήμισυ της παγκόσμιας ζήτησης κοβαλτίου παρέχεται μόνο από μία χώρα (Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό), προκαλώντας ανησυχίες σχετικά με την πιθανή μελλοντική προσφορά. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το κοβάλτιο αποτελεί κρίσιμη πρώτη ύλη, η ανακύκλωση θεωρείται ως μια επιλογή για την παροχή μιας εναλλακτικής ροής εφοδιασμού μέσω της ανάκτησης του κοβαλτίου από δευτερογενείς πόρους. Η ανάκτηση του Co επιτυγχάνεται από δευτερογενείς πόρους όπως καταλύτες, μαγνήτες, υπερκράματα, τσιμεντοειδείς καρβίδια, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και μεταλλουργικά απόβλητα. Η ανάκτηση μετάλλων και κυρίως κοβαλτίου από υγρό έκπλυσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω επιλεκτικής καθίζησης, μέσω εκχύλισης με διαλύτη ή μέσω ανταλλαγής ιόντων. Η εκχύλιση με διαλύτη για τον διαχωρισμό σπάνιων γαιών και μετάλλων μετάπτωσης έχει μελετηθεί εντατικά λόγω της αυξανόμενης ζήτησης [21], [22].

1.2.8. Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο (Mn) είναι το δωδέκατο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης και είναι ευρέως κατανομημένο σε όλη την επιφάνεια του πλανήτη. Έχει ατομικό αριθμό 25 και απαντάται σε βράχους, στο έδαφος και στο νερό. Στην καθαρή του μορφή, το Mn είναι ένα ασημί μέταλλο, ωστόσο, δεν συναντάται σε αυτή τη μορφή στο περιβάλλον. Αντίθετα, εμφανίζεται ως οργανική ή ανόργανη ένωση, με την ανόργανη μορφή να υπάρχει συχνότερα σε περιβαλλοντικές ουσίες. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή χάλυβα και είναι επίσης συστατικό πολλών καταναλωτικών προϊόντων, όπως πυροτεχνήματα, μπαταρίες, λιπάσματα και χρώματα [23]. Το μαγγάνιο είναι ένα από τα σημαντικότερα συστατικά στη χαλυβουργία ως αποξειδωτικό, αποθειωτικό και ως κράμα μαζί με το πυρίτιο. Το μαγγάνιο ενισχύει την αποτελεσματικότητά του λόγω του σχηματισμού σταθερών πυριτικών και αργιλικών αλάτων μαγγανίου. Το μαγγάνιο χρησιμοποιείται ως στοιχείο κράματος σχεδόν σε όλους τους τύπους χάλυβα λόγω της τροποποιητικής του επίδρασης στο σύστημα σιδήρου-άνθρακα και αυξάνοντας τη σκληρότητα του χάλυβα [24]. Οι κύριες μέθοδοι διαχωρισμού και ανάκτησης του Mn περιλαμβάνουν την εκχύλιση με διαλύτη, την κατακρήμνιση σουλφιδίου, την ανταλλαγή

ιόντων, την καθίζηση με υδροξείδιο και την οξειδωτική κατακρήμνιση. Πιθανή πηγή μαγγανίου αποτελούν τα βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν σημαντική ποσότητα μαγγανίου [25].

1.3. ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Η τέφρα αποτελεί δευτερογενή πρώτη ύλη που αν δεν χρησιμοποιηθεί ώστε να ανακτηθεί ό τι χρήσιμο μέταλλο εμπεριέχεται σε αυτή θεωρείται απόβλητο και δρα ως επιβλαβές προϊόν για το περιβάλλον, αφού παρουσιάζει επικίνδυνες ιδιότητες, όπως αναφλεξιμότητα, διαβρωτικότητα, αντιδραστικότητα και τοξικότητα. Η παγκόσμια ετήσια παραγωγή τέφρας άνθρακα από τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα κατά την διαδικασία της καύσης εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 600 και 800 εκατομμυρίων τόνων. Από τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής άνθρακα παράγονται δύο βασικοί τύποι τέφρας άνθρακα, των οποίων η χημική σύσταση εξαρτάται από τον άνθρακα τροφοδοσίας. Πρόκειται για την τέφρα πυθμένα άνθρακα (CBA) και την ιπτάμενη τέφρα άνθρακα (CFA). Η τέφρα πυθμένα άνθρακα κατακάθεται στον πυθμένα του θαλάμου καύσης και αφαιρείται μετά την ψύξη, σε αντίθεση με την ιπτάμενη τέφρα άνθρακα η οποία εξέρχεται από τον θάλαμο καύσης μέσω αερίων που εξάγονται και δεσμεύονται από φίλτρα. Η τέφρα άνθρακα έχει χρησιμοποιηθεί σε προϊόντα με βάση το τσιμέντο, σε ασφάλτους, σε οδοστρώματα από σκυρόδεμα, σε θεμέλια δρόμων, σε κατασκευές πλήρωσης, σε κεραμικά, σε αποκατάσταση ορυχείων και λιπάσματα. Όμως μόνο το 25% της ιπτάμενης τέφρας έχει τη δυνατότητα χρήσης στις παραπάνω εφαρμογές. Η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα αποτελείται από λεπτά σφαιρικά σωματίδια μεγέθους 1 έως 100 μm και αποτελεί πηγή διαφόρων πολύτιμων στοιχείων όπως Fe, Al, Ni, Zn, V, Ge και Li, με το λίθιο (Li), το γερμάνιο (Ge) και το βανάδιο (V) να αποτελούν τα κυριότερα κρίσιμα μέταλλα. Σχετικά με την ανάκτηση μετάλλων στρατηγικής σημασίας από ιπτάμενη τέφρα κατά βάση προερχόμενη από άνθρακα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες, με τις περισσότερες να καταλήγουν στην υδρομεταλλουργία ως κύρια μέθοδο ανάκτησης [3],[26],[27]. Μελέτη για την ανάκτηση μετάλλων, στη συγκεκριμένη περίπτωση αλουμινίου, από ιπτάμενη τέφρα άνθρακα σχηματιζόμενη από την καύση άνθρακα σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα έδειξε ότι η περιεκτικότητα της σε αλουμίνα (Al_2O_3) είναι 26% - 31%. Αυτές οι μέθοδοι αποτελούν την πρόταση μιας οικονομικά βιώσιμης διαδικασίας για την ανάκτηση αργιλίου από μεγάλες ποσότητες ανεκμετάλλευτης ιπτάμενης τέφρας άνθρακα [26]. Η ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από καύση άνθρακα επισημαίνεται ότι περιέχει σημαντικές ποσότητες κρίσιμων μετάλλων και μπορεί να θεωρηθεί ως δευτερεύων πόρος για αυτά τα μέταλλα. Όπως αναφέρεται και παραπάνω για την ανάκτηση μετάλλων χρησιμοποιείται κυρίως η πυρομεταλλουργία και η έκπλυση με ανόργανα οξέα (υδρομεταλλουργία). Αυτές οι μέθοδοι πραγματοποιούνται κατά κύριο λόγο σε υψηλές θερ-

μοκρασίες, υψηλή πίεση ή πολύ όξινες συνθήκες, με τη χρήση πολλών τοξικών χημικών ουσιών. Παρουσιάζουν υψηλές περιεκτικότητες ανάκτησης μετάλλου όμως πρόκειται για ενεργοβόρες διαδικασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται σε ένα πολύ διαβρωτικό περιβάλλον [27].



Εικόνα 1.2: Ιπτάμενη τέφρα

1.4. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1.4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) είναι μια μη καταστροφική τεχνική που παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με την κρυσταλλογραφική δομή ενός υλικού. Το υλικό μπορεί να είναι είτε αλεσμένο είτε ομογενοποιημένο. Εάν το μέγεθος του κρυστάλλου είναι πολύ μικρό, μπορεί να καθορίσει τη σύνθεση του δείγματος και την κρυσταλλικότητα. Είναι μια πολύ σημαντική τεχνική για την αναγνώριση των φάσεων του υλικού και την ποσοτική τους αναλογία, την αξιολόγηση της μικροδομής και τον προσδιορισμό της μοριακής δομής. Τα περισσότερα υλικά έχουν κάποια αναγνωρίσιμη ατομική περιοδικότητα και επομένως δημιουργούν ένα σχέδιο περίθλασης ακτίνων X. Αυτό δίνει στην περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη έναν σημαντικό ρόλο σε πολλές βιομηχανίες από οικοδομικά υλικά, φαρμακευτικά προϊόντα, εξόρυξη, εγκληματολογική ανάλυση κ.λπ., έως επιστημονικές μελέτες για την αξιολόγηση της μικροδομής και τον προσδιορισμό της στερεοχημείας των μοριακών δομών. Αυτές οι αναλύσεις δίνουν πληροφορίες για την αντοχή των υλικών, την πιθανότητα ρωγμών στις δομές, την αναγνώριση των πολύμορφων στο σχεδιασμό φαρμάκων, την αναγνώριση των φάσεων και τις αναλογίες τους σε χρώματα και τσιμέντο κ.λπ. Ο αντίκτυπός του παγκοσμίως ήταν τεράστιος και πολλές σημαντικές διεργασίες εξαρτώνται από τη διάθλαση σκόνης ακτίνων X. Για αυτές τις αναλύσεις που αναφέρθηκαν τις πληροφορίες δίνουν η θέση, το πλάτος και η ένταση των κορυφών περίθλασης. Το XRD χρησιμοποιείται για την

[19]

ταυτοποίηση της κρυσταλλικότητας, τον προσανατολισμό των πολυμερών και την αναγνώριση των κρυσταλλικών φάσεων. Συνεπώς, η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X είναι μια φυσική ιδιότητα του υλικού και επιτρέπει όχι μόνο την περιγραφή αλλά και την πλήρη αποκάλυψη της δομής του [28], [29].

1.4.2. Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Το XRF είναι μια αναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης σε κύθρια στοιχεία. Τα υλικά μπορεί να είναι σε στερεά, υγρά, σκόνη, φιλτραρισμένα ή άλλης μορφής. Το XRF μπορεί επίσης μερικές φορές να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του πάχους και της σύνθεσης των στρωμάτων και των επικαλύψεων. Πρόκειται για μια γρήγορη, ακριβής και μη καταστροφική μέθοδο, η οποία συνήθως απαιτεί μόνο μια ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες μετάλλων, τσιμέντου, πετρελαίου, πολυμερών, πλαστικών και τροφίμων, μαζί με την εξόρυξη, την ορυκτολογία και τη γεωλογία και την περιβαλλοντική ανάλυση του νερού και των αποβλήτων. Το XRF είναι επίσης μια πολύ χρήσιμη τεχνική ανάλυσης για την έρευνα και τη φαρμακευτική. Τα φασματομετρικά συστήματα μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες ομάδες: συστήματα διασποράς ενέργειας (EDXRF) και συστήματα διασποράς μήκους κύματος (WDXRF). Τα στοιχεία που μπορούν να αναλυθούν και τα επίπεδα ανίχνευσής τους εξαρτώνται κυρίως από το χρησιμοποιούμενο σύστημα φασματόμετρου. Το στοιχειακό εύρος για το EDXRF κυμαίνεται από νάτριο έως ουράνιο (Na έως U). Για το WDXRF είναι ακόμη ευρύτερο, κυμαίνεται από βηρύλλιο έως ουράνιο (Be to U). Σε γενικές γραμμές, τα στοιχεία με υψηλούς ατομικούς αριθμούς έχουν καλύτερα όρια ανίχνευσης από τα ελαφρύτερα στοιχεία. Το XRF είναι μια ισχυρή τεχνική για στοιχειακή ανάλυση [30].

1.4.3. Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση ιχνοστοιχείων και ισοτόπων σε διάφορα δείγματα. Εξελίχθηκε ως μία από τις κορυφαίες τεχνικές στον τομέα της στοιχειακής ανάλυσης ιχνών μετάλλων και μεταλλοειδών σε πολυάριθμες μήτρες. Δεδομένων των μοναδικών ιδιοτήτων του, όπως: (i) υψηλή ευαισθησία, (ii) δυνατότητες πολλαπλών στοιχείων, (iii) ένα ευρύ γραμμικό εύρος και (iv) η δυνατότητα λήψης ισοτοπικών πληροφοριών, χρησιμοποιείται σε πολυάριθμες εφαρμογές σε διάφορους τομείς, π.χ. γεωχημεία, περιβάλλον και βιομηχανία. Λόγω του υ-

ψηλού κόστους, η τεχνική περιορίστηκε σε εξειδικευμένα εργαστήρια. Επιπλέον, η εφαρμογή σταθερών ισοτόπων στην ανάλυση των ειδών περιλαμβάνει ευεργετικά πλεονεκτήματα (π.χ. εντοπισμός ειδών και ποσοτικοποίηση) [31]. Ο τρόπος λειτουργίας της ανάλυσης αυτής είναι ο εξής: Αρχικά το δείγμα με τη μορφή διαλύματος εισάγεται σε πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας. Μέσα στο πλάσμα, η υψηλή θερμοκρασία αναγκάζει τα άτομα στο δείγμα να χάσουν ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας θετικά φορτισμένα ιόντα και αυτή η διαδικασία ονομάζεται ιονισμός. Τα ιόντα που παράγονται στο πλάσμα στη συνέχεια περνούν στον αναλυτή μάζας όπου διαχωρίζονται με βάση την αναλογία μάζας προς φορτίο. Η αφθονία των ιόντων που ανιχνεύονται σε συγκεκριμένους λόγους μάζας προς φορτίο χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης στοιχείων στο δείγμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται καμπύλες βαθμονόμησης. Το ICP-MS χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της περιβαλλοντικής παρακολούθησης, της φαρμακευτικής ανάλυσης, των δοκιμών ασφάλειας τροφίμων, της γεωχημείας και της επιστήμης των υλικών λόγω της υψηλής ευαισθησίας του, του ευρέος δυναμικού εύρους και της ικανότητάς του να ανιχνεύει ταυτόχρονα ένα ευρύ φάσμα στοιχείων [31], [32], [33], [34]. Διηθημένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση στοιχείων με την βοήθεια της τεχνικής στοιχειακής ανάλυσης ICP-MS, το οποίο είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη και ευέλικτη τεχνική, καθιστώντας το ένα ισχυρό εργαλείο για στοιχειακή ανάλυση σε ένα ευρύ φάσμα στοιχείων, από αλκαλικά μέταλλα έως βαρέα μέταλλα, παρέχοντας ολοκληρωμένες δυνατότητες στοιχειακής ανάλυσης. Η ικανότητά του να παρέχει ακριβή ποσοτική και ποιοτική ανάλυση σε χαμηλά όρια ανίχνευσης το καθιστά απαραίτητο για ερευνητές που χαρακτηρίζουν τη στοιχειακή σύνθεση διαφορετικών τύπων δειγμάτων. Από αυτή τη μέθοδο προκύπτουν τα πειραματικά δεδομένα για τα στοιχεία Li, La, Ce, Cr, Ni, Zn, Co και Mn.

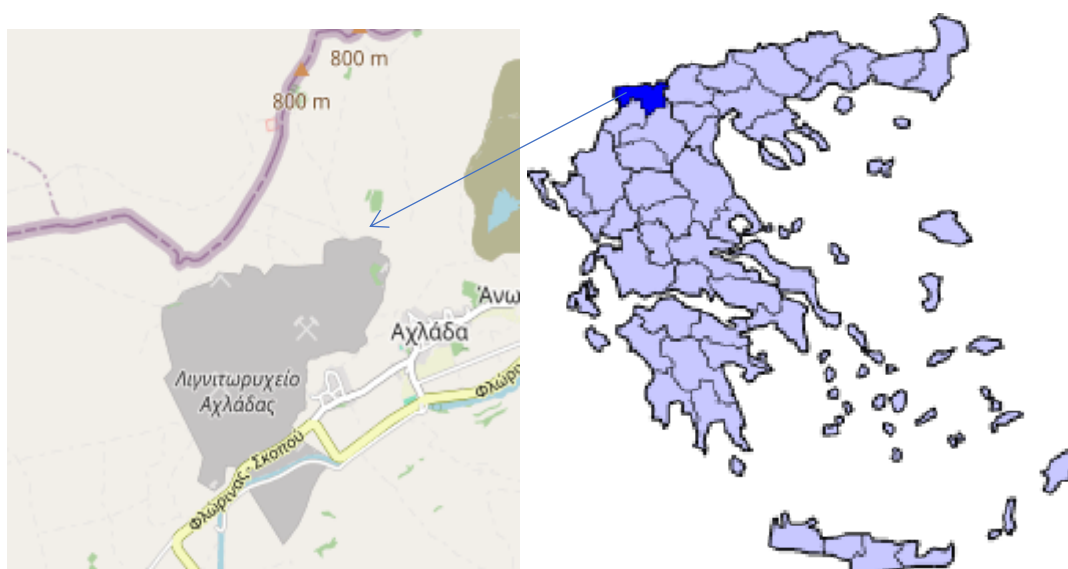
1.5. ΜΕΘΟΔΟΙ MONTE CARLO

Οι μέθοδοι Monte Carlo (MC) είναι κλάση υπολογιστικών αλγορίθμων που βασίζονται στην επαναλαμβανόμενη τυχαία δειγματοληψία και συχνά χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση φυσικών και μαθηματικών συστημάτων και προβλημάτων. Προσομοίωση είναι η διαδικασία δόμησης ενός Μαθηματικού είτε λογικού μοντέλου ενός συστήματος ή προβλήματος λήψης αποφάσεων και ο πειραματισμός με αυτό το μοντέλο με σκοπό την δημιουργία εκτιμήσεων των παραμέτρων και των επιδόσεων του συστήματος. Οι αλγόριθμοι MC εξαρτώνται από την χρήση τυχαίων αριθμών (στην ουσία ψευδοτυχαίων αριθμών) που παράγονται από κώδικα που εκτελείται σε υπολογιστή. Οι αλγόριθμοι MC ονομάζονται και στοχαστικοί αλγόριθμοι (stochastic algorithms)

και συνήθως χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που το μοντέλο μας για κάποιο σύστημα, είναι τόσο πολύπλοκο, που η παραγωγή αναλυτικών λύσεων, είτε ακόμα και η χρήση αιτιοκρατικών αλγορίθμων, δεν είναι δυνατή είτε έχει πολύ μεγάλο κόστος σε πόρους. Στην ουσία με την χρήση στοχαστικών αλγορίθμων θέλουμε να αναπαραστήσουμε ένα στοχαστικό φαινόμενο στον υπολογιστή όσο πολύπλοκο και αν είναι χρησιμοποιώντας τον μικρότερο δυνατό αριθμό απλουστεύσεων, δημιουργώντας έτσι ρεαλιστικά μοντέλα. Εάν λοιπόν καταφέρουμε να δημιουργήσουμε ένα υπολογιστικό μοντέλο που είναι πολύ κοντά στο αντίστοιχο φυσικό σύστημα (να προσομοιάσουμε δηλαδή το φυσικό σύστημα), δεν χρειάζεται να περιμένουμε το φαινόμενο να πραγματοποιηθεί με φυσικό τρόπο γιατί ίσως χρειάζεται μεγάλο χρονικό διάστημα για την επανάληψη του είτε λόγω κόστους δεν μπορούμε να έχουμε μεγάλο αριθμό από πραγματικές εργαστηριακές πραγματοποιήσεις. Για παράδειγμα στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται στοχαστικοί αλγόριθμοι: προσομοιωμένη ακολουθία του δείγματος από την ομοιόμορφη κατανομή στο $(0,1)$. Σε αντίθεση με ένα κανονικό μοντέλο πρόβλεψης, η προσομοίωση Monte Carlo προβλέπει ένα σύνολο πιθανών αποτελεσμάτων αξιοποιώντας μια κατανομή πιθανοτήτων, όπως μια ομοιόμορφη ή κανονική κατανομή, για οποιαδήποτε μεταβλητή του προβλήματος έχει αβεβαιότητα. Στη συνέχεια, υπολογίζει ξανά και ξανά τα αποτελέσματα, κάθε φορά χρησιμοποιώντας διαφορετικό σύνολο τυχαίων αριθμών μεταξύ των ελάχιστων και των μέγιστων τιμών. Σε ένα τυπικό πείραμα Monte Carlo, αυτή η άσκηση μπορεί να επαναληφθεί χιλιάδες φορές για να παράγει μεγάλο αριθμό πιθανών αποτελεσμάτων ωστόσο καταλήξουμε στη βέλτιστη καμπύλη προσαρμογής.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Διερευνάται η παρουσία μετάλλων στρατηγικής σημασίας, σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας, από τη μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από καύση λιγνίτη, στην περιοχή της Αχλάδας.



Εικόνα 2.1.1 Περιοχή και λιγνιτωρυχείο Αχλάδας

Για το αντικείμενο μελέτης του πειράματος, που είναι η ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας έχει πραγματοποιηθεί XRD και XRF. Μετά την παρασκευή των δειγμάτων και της εκχύλισης τους ακολουθεί η ανάλυση τους με το ICP-MS, όπου πρόκειται για μια πολυστοιχειακή μέθοδο ανάλυσης. Τα δείγματα υποβλήθηκαν στη διαδικασία της διήθησης με διηθητικό χαρτί διαμέτρου 70mm (πάχους νούμερο 5). Το επιθυμητό αποτέλεσμα που αναμένεται ύστερα από τους κατάλληλους υπολογισμούς για το ποσοστό ανάκτησης αυτών των στοιχείων είναι να υπάρχει μεγάλο ποσοστό ανάκτησης των μετάλλων στρατηγικής σημασίας (π.χ. Li, La, Ce). Πριν την μέτρηση των στοιχείων στο ICP-MS ακολουθήθηκε η εκχύλιση των δειγμάτων αυτών.

2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ

Χαρακτηρισμός δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας:

➤ *Ορυκτολογική ανάλυση*

Η ορυκτολογική σύνθεση των δειγμάτων προσδιορίστηκε με την περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της σχολής των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο D8 Advance της Bruker AXS, με συνθήκες μέτρησης 35kV, 34mA σε γωνία 4-70°, βήμα 0,02° και χρόνο/βήμα 0,2 sec/βήμα και με καταμετρητή LynxEye με φίλτρο Ni. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών ορυκτών και του άμορφου περιεχόμενου έγιναν με το λογισμικό Diffraclplus Eva της Bruker AXS. Για την μέθοδο XRD που πραγματοποιήθηκε έγινε χρήση λειοτριβημένου δείγματος.

➤ *Χημική Ανάλυση*

Ο προσδιορισμός της σύστασης σε κύρια στοιχεία των δειγμάτων έγινε με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF). Τα δείγματα πυρώθηκαν στους 1050 °C για τον υπολογισμό της απώλειας πύρωσης. Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε 1,5g ιπτάμενης τέφρας, στα οποία προστέθηκαν ως συντηκτικό άνυδρο τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) σε αναλογία 50:50. Αυτά ζυγίστηκαν και αναμίχθηκαν μαζί με το δείγμα με την χρήση αχάτη. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε ειδική κάψα λευκόχρυσου όπου και προστέθηκαν 4-5 σταγόνες από τον ρευστοποιητή (LiBr). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το S2 Ranger της Bruker.

➤ *Προσδιορισμός λιθίου, λανθανίου, δημητρίου, χρωμίου, νικελίου, ψευδαργύρου, κοβαλτίου και μαγγανίου*

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση ιχνοστοιχείων και ισοτόπων στα δείγματα πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Για την ανάλυση του δείγματος με τη μέθοδο ICP-MS απαιτείται πλήρης διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας και αν αυτό δεν είναι εφικτό απαιτείται η διήθηση των

δειγμάτων για τον καθαρισμό τους από το στερεό τους μέρος, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Για τις αναλύσεις των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το σύστημα NexION 2000 ICP–MS από την Perkin Elmer. Για να είναι εφικτή η ανάλυση των δειγμάτων με το ICP-MS χρησιμοποιήθηκε το υγρό διάλυμα χωρίς καθόλου υπολείμματα στερεού, εφόσον πρόκειται για ένα μηχάνημα με πολύ μεγάλη ευαισθησία, οπότε πραγματοποιήθηκε και διήθηση έπειτα από την εκχύλιση.

2.2. ΕΚΧΥΛΙΣΕΙΣ ΜΕ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ

Για τον προσδιορισμό του ποσοστού ανάκτησης των στοιχείων: Li, La, Ce, Cr, Ni, Zn, Co και Mn στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με καρβοξυλικά οξέα (οξικό και κιτρικό οξύ) σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

- Χρησιμοποιήθηκε ζυγισμένη ποσότητα 0,5g στερεού δείγματος σε ποτήρι τεφλόν.
- Έγινε προσθήκη 50mL διαλύματος οξικού οξέος για τον προσδιορισμό των παραμέτρων την πρώτη φορά και αντίστοιχα κιτρικού οξέος τη δεύτερη φορά.
- Το ποτήρι τεφλόν μεταφέρθηκε στο υδατόλουτρο με τακτική ανάδευση.
- Έπειτα ακολουθήθηκε διήθηση των δειγμάτων.

Παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο δύο οργανικά οξέα με στόχο την καλύτερη ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα της Αχλάδας Φλώρινας. Τα οργανικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν είναι το οξικό οξύ (aa) (CH_3COOH) και το κιτρικό οξύ (ca) ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Για το οξικό οξύ (aa) και για το κιτρικό οξύ (ca) οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.1:

Πίνακας 2.2.1: Παράμετροι πειράματος

Εύρος συγκεντρώσεων (Μοριακότητες) (M%) (Πυκνότητες οξέος)				
2	5	8	10	20
Θερμοκρασίες (T) (°C)				
30	50	60	80	90
Χρόνοι (t) (min)				
15	20	30	60	120

Πρόκειται για μία επαναλαμβανόμενη διαδικασία κατά την οποία μεταβάλλεται κάθε φορά και μια διαφορετική παράμετρος διατηρώντας όμως σε κάθε περίπτωση σταθερή την αναλογία στερεού προς υγρό (S/L)(g/mL) που είναι ίση με 1:100, δηλαδή κάθε δείγμα περιέχει 0,5 g ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας και 50 mL οργανικού οξέος. Οι παράμετροι που μεταβάλλονται είναι: η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και τέλος ο χρόνος ανάδευσης και παραμονής στο υδατόλουτρο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο, για τις ίδιες παραμέτρους και συνθήκες και για τα δύο οξέα.

- ❖ Αρχικά εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου για 15' 20' 30' 60' 120' με σταθερή συγκέντρωση 10% και με σταθερή θερμοκρασία στους 60°C.
- ❖ Στη συνέχεια, η επίδραση των θερμοκρασιών για τις διάφορες θερμοκρασίες 30°C, 50°C, 60°C, 80°C, 90°C με σταθερή συγκέντρωση 10% και με σταθερό χρόνο 120 λεπτών.
- ❖ Τέλος εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των οξέων για τις διάφορες συγκεντρώσεις 2%, 5%, 8%, 10%, 20% με σταθερή θερμοκρασία στους 60°C και σταθερό χρόνο 120 λεπτών.

2.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2.3.1. Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση της περιθλασιμετρίας ακτίνων X παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.1. Παρατηρείται ότι το άμορφο υλικό είναι το πιο άφθονο συστατικό του δείγματος με περιεκτικότητα 63%. Οι κυριότερες ορυκτές φάσεις που συναντώνται είναι οι άστριοι, ο μουλίτης και ο χαλαζίας με ποσοστό 11%, 10% και 9% αντίστοιχα.

Πίνακας 2.3.1: Αποτελέσματα ανάλυσης XRD

% Mineral phase	%
Anhydrite (CaSO ₄)	1
Hematite (Fe ₂ O ₃)	1
Calcite (CaCO ₃)	-
Portlandite [Ca(OH) ₂]	-
Lime (CaO)	-

Gehlenite [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$]	-
C2S (Ca_2SiO_4)	-
Brownmillerite ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$)	-
Feldspar [$(\text{Ca,Na})\text{Al}_{1-2}\text{Si}_{2-3}\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$]	11
Quartz (SiO_2)	8
Mica [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$]	1
Pyroxene [$(\text{Ca,Mg,Fe,Al})\text{Si}_2\text{O}_6$]	2
Spinel (MgAl_2O_4)	3
Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)	10
Amorphous	63

2.3.2. Αποτελέσματα XRF

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση της φασματομετρίας ακτίνων Χ φθορισμού παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.2. Πρόκειται για την έκφραση % κατά βάρος οξειδίων μετάλλου. Παρατηρείται ότι το πυρίτιο και το αλουμίνιο είναι τα κύρια συστατικά του δείγματος. Λόγω του χαμηλού μονοξειδίου του ασβεστίου (CaO) και της υψηλής περιεκτικότητας σε αλουμίνιο το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας άνθρακα ταξινομείται στην κατηγορία F.

Πίνακας 2.3.2: Αποτελέσματα ανάλυσης XRF

% Major elements (oxide)	%
Na_2O	0.2
CaO	5.3
Al_2O_3	25.3
Fe_2O_3	9.5
SiO_2	49.2
MgO	3.7

K ₂ O	2.6
TiO ₂	0.9
P ₂ O ₅	0.1
SO ₃	2.6
LOI	0.5
SUM	100

2.3.3. Αποτελέσματα ICP-MS

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.3. Πρόκειται για τα συνολικά mg/kg του κάθε στοιχείου που βρίσκονται στην ιπτάμενη τέφρα και είναι απαραίτητα για την επεξεργασία των παρακάτω δεδομένων, ώστε να βρεθεί το ποσοστό του κάθε στοιχείου που περιλαμβάνεται στην ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας ύστερα από τις εκχυλίσεις και με τα δύο καρβοξυλικά οξέα.

Πίνακας 2.3.3: Περιεκτικότητα (mg/kg) των μετάλλων στην ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας

ΣΤΟΙΧΕΙΟ	mg/kg
Li	251
Ce	151
La	79
Cr	148
Ni	215
Zn	50
Co	15
Mn	389

2.3.4. Λίθιο (Li)- Πίνακες και σχόλια

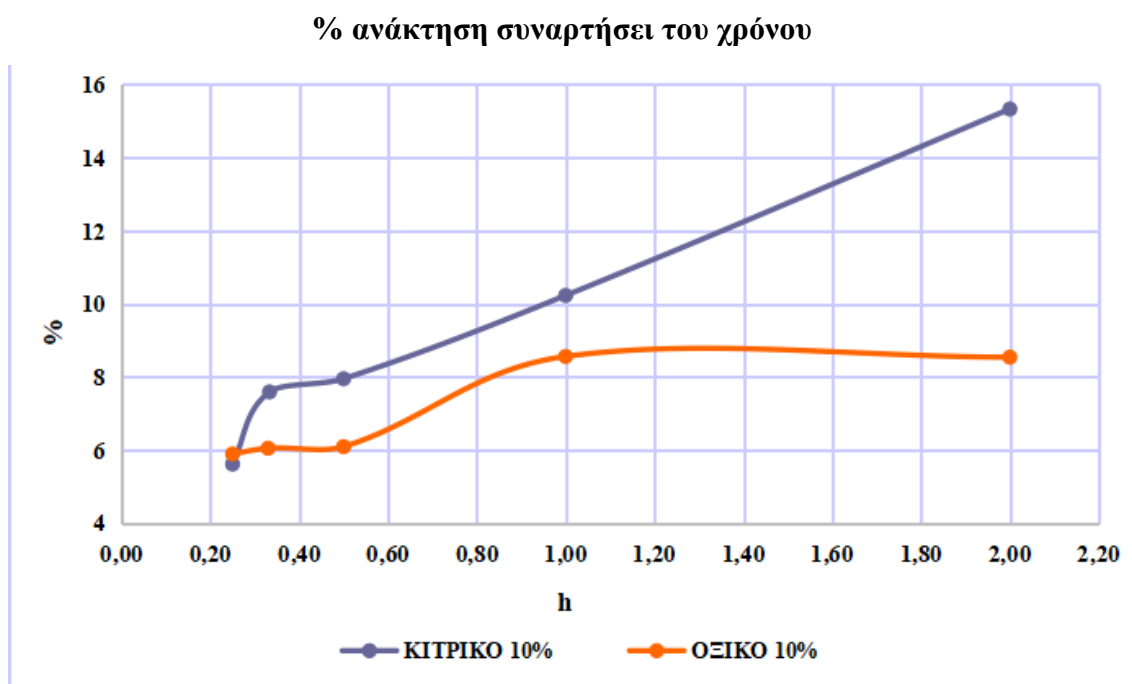
2.3.4.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li

Πίνακας 2.3.4: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	141,078	0,141	0,5	50	14,108	5,621	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	190,645	0,191	0,5	50	19,065	7,595	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	199,674	0,200	0,5	50	19,967	7,955	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	256,883	0,257	0,5	50	25,688	10,234	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	384,837	0,385	0,5	50	38,484	15,332	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	251,000		

Πίνακας 2.3.5: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	148,064	0,148	0,5	50	14,81	5,899	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	151,978	0,152	0,5	50	15,198	6,055	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	153,049	0,153	0,5	50	15,305	6,098	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	215,001	0,215	0,5	50	21,500	8,566	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	214,463	0,214	0,5	50	21,446	8,544	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	251,000		



Γράφημα 2.3.1: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Li

Από τα παραπάνω δεδομένα και κατά συνέπεια από το διάγραμμα διαπιστώνεται ότι η μέγιστη ανάκτηση Li είναι λίγο παραπάνω από 15% και προκύπτει από τη χρήση κιτρικού οξέος για χρόνο παραμονής στο υδατόλουτρο 120 min (2h). Είναι υψηλότερο από το μέγιστο ποσοστό ανάκτησης που προέρχεται από τα δείγματα με οξικό οξύ που δεν ξεπερνάει το 8 % για χρόνο 1 h. Στην περίπτωση παραπάνω πειραμάτων με χρήση κιτρικού οξέος φαίνεται πως με την αύξηση του χρόνου πιθανότατα θα αυξηθεί και το ποσοστό ανάκτησης του Li.

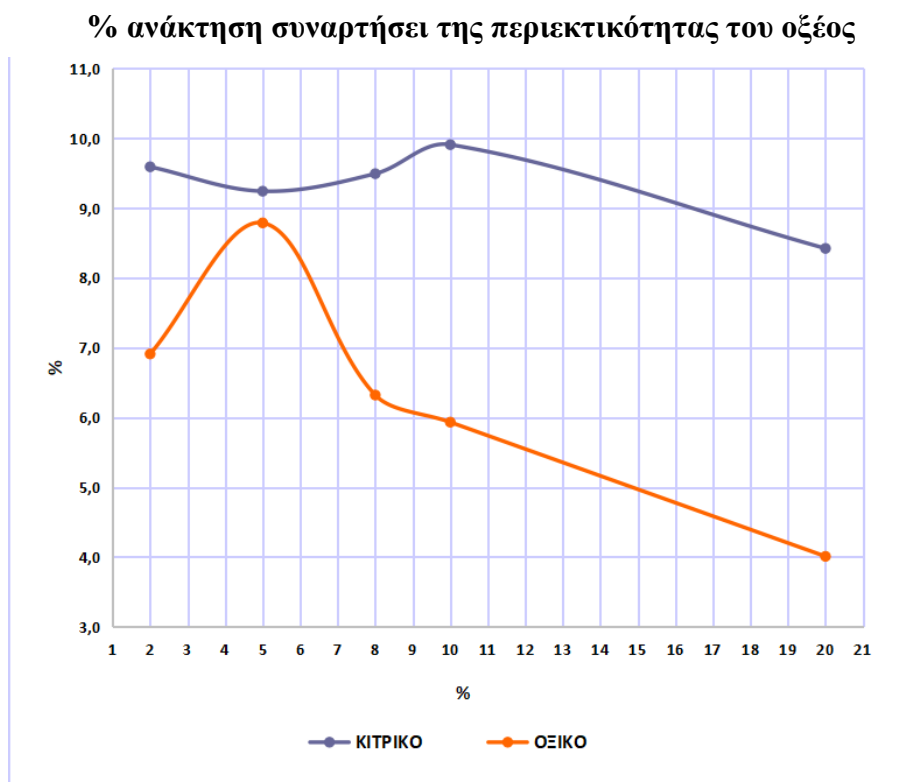
2.3.4.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li

Πίνακας 2.3.6: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	240,721	0,241	0,5	50	24,072	9,590	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	231,946	0,232	0,5	50	23,195	9,241	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	238,240	0,238	0,5	50	23,824	9,492	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	248,684	0,249	0,5	50	24,868	9,908	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	211,369	0,211	0,5	50	21,137	8,421	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				251,000		

Πίνακας 2.3.7: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	173,405	0,173	0,5	50	17,341	6,909	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	220,547	0,221	0,5	50	22,055	8,787	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	158,635	0,159	0,5	50	15,863	6,320	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	148,884	0,149	0,5	50	14,888	5,932	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	100,617	0,101	0,5	50	10,062	4,009	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				251,000		



Γράφημα 2.3.2: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Li

Παρατηρείται ότι και για την επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος υψηλότερη ανάκτηση εμφανίζεται από τα δείγματα κιτρικού οξέος. Η μέγιστη ανάκτηση εμφανίζεται για περιεκτικότητα οξέος 10% και είναι ίση με περίπου 10% και στη συνέχεια με την αύξηση της περιεκτικότητας στο 20% η ανάκτηση κατεβαίνει στο 8,5 %. Όσον αφορά το οξικό οξύ η μέγιστη ανάκτηση είναι λίγο μεγαλύτερη από την χειρότερη ανάκτηση με χρήση κιτρικού οξέος (περίπου 9%) και η μικρότερη ανάκτηση εμφανίζεται όπως και για το κιτρικό οξύ για πυκνότητα οξέος 20%, μόνο που σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ μικρή, γύρω στο 4%.

2.3.4.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li

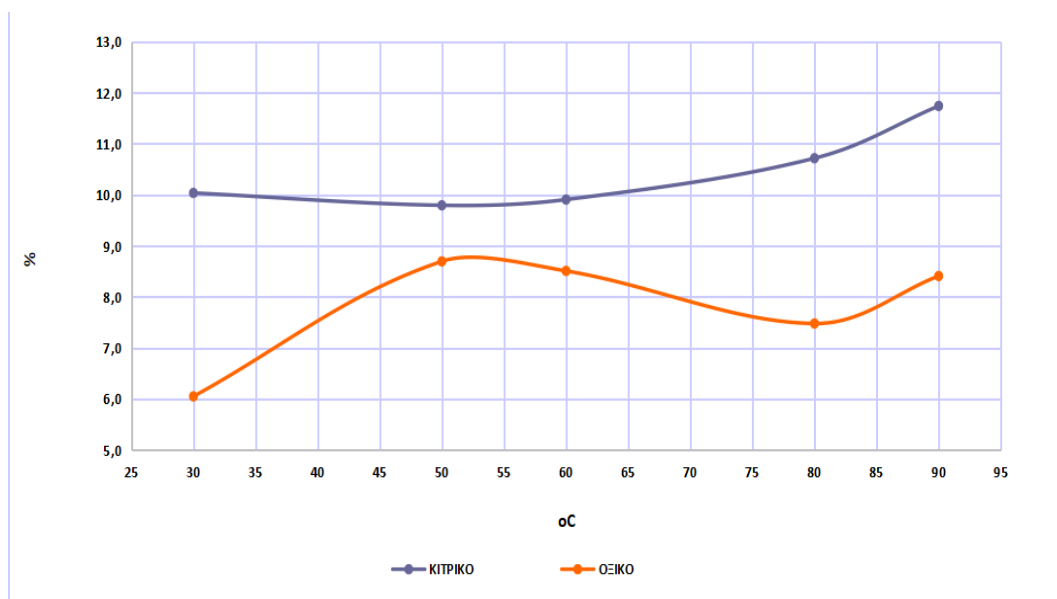
Πίνακας 2.3.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 °C Κιτρικό	251,923	0,252	0,5	50	25,192	10,037	30
F.A.AXΛ. + 50 °C Κιτρικό	245,856	0,246	0,5	50	24,586	9,795	50
F.A.AXΛ. + 60 °C Κιτρικό	248,684	0,249	0,5	50	24,868	9,908	60
F.A.AXΛ. + 80 °C Κιτρικό	268,987	0,269	0,5	50	26,899	10,717	80
F.A.AΔΧΛ. + 90 °C Κιτρικό	294,711	0,295	0,5	50	29,471	11,741	90
FA.AXΛ. Εξατμ.	-	-	-	-	251,000		

Πίνακας 2.3.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Li (ppb)	Li (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 °C Οξικό	151,926	0,152	0,5	50	15,193	6,053	30
F.A.AXΛ. + 50 °C Οξικό	218,297	0,218	0,5	50	21,830	8,697	50
F.A.AXΛ. + 60 °C Οξικό	213,598	0,214	0,5	50	21,360	8,510	60
F.A.AΔ + 80 °C Οξικό	187,747	0,188	0,5	50	18,775	7,480	80
F.A.AΔ + 90 °C Οξικό	211,109	0,211	0,5	50	21,111	8,411	90
FA.AXΛ. Εξατμ.	-	-	-	-	251,000		

% ανάκτηση συναρτήσει της θερμοκρασίας



Γράφημα 2.3.3: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Li

Και για την τρίτη παράμετρο που εξετάστηκε το κιτρικό οξύ εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης συγκριτικά με το οξικό οξύ. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως τα δύο οργανικά οξέα στην παράμετρο της θερμοκρασίας εμφανίζουν σε τελείως διαφορετικές θερμοκρασίες καλύτερα αποτελέσματα. Με βάση το κιτρικό οξύ παρατηρείται αρχικά μια σχετική σταθερότητα στα ποσοστά ανάκτησης γύρω στο 10% και στους 80 °C εμφανίζεται μια αύξηση με την μέγιστη ανάκτηση στους 90 °C με τιμή λίγο μικρότερη από 12%. Από την άλλη το οξικό οξύ εμφανίζει μια τελείως διαφορετική συμπεριφορά. Ξεκινάει από ανάκτηση Li 6% και αυξάνεται αμέσως σε ποσοστό 8,5% στους 50 °C , όπου μετά αρχίζει πάλι να μειώνεται με μια μικρή αύξηση να εμφανίζεται και στους 90 °C.

2.3.5. Δημήτριο (Ce) - Πίνακες και σχόλια

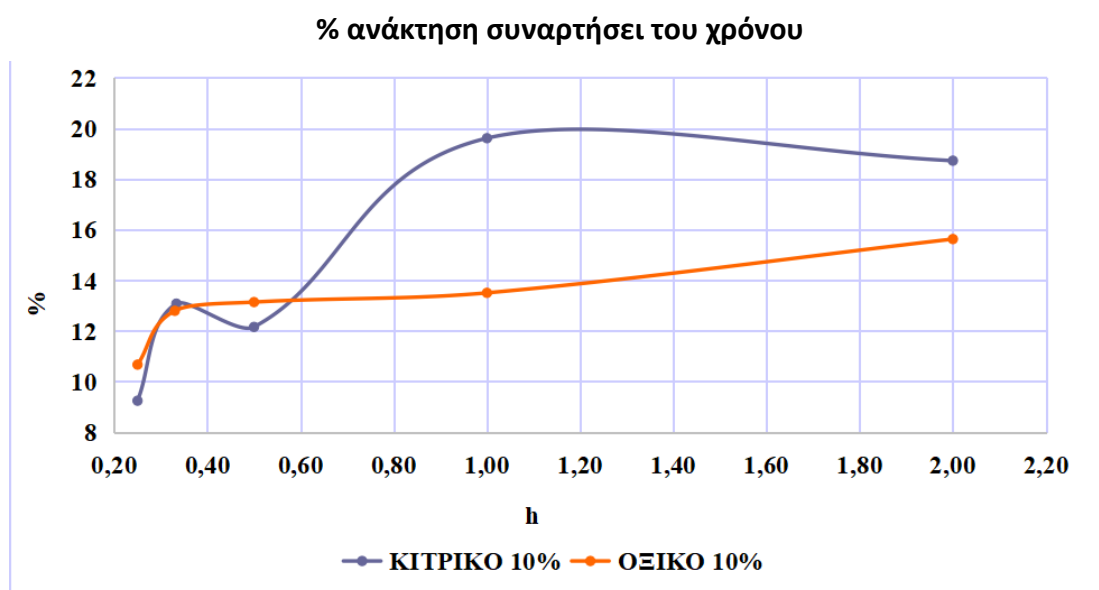
2.3.5.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce

Πίνακας 2.3.10: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	139,539	0,140	0,5	50	13,954	9,241	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	197,451	0,197	0,5	50	19,745	13,076	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	183,554	0,184	0,5	50	18,355	12,156	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	296,122	0,296	0,5	50	29,612	19,611	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	282,714	0,283	0,5	50	28,271	18,723	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	151,000		

Πίνακας 2.3.11: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	161,062	0,161	0,5	50	16,106	10,666	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	193,158	0,193	0,5	50	19,316	12,792	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	198,375	0,198	0,5	50	19,838	13,137	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	203,879	0,204	0,5	50	20,388	13,502	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	235,955	0,236	0,5	50	23,596	15,626	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	151,000		



Γράφημα 2.3.4: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ce

Μέγιστο ποσοστό ανάκτησης παρουσιάζεται για χρόνο 1h στο κιτρικό και φτάνει περίπου το 20% και για χρόνο 2h στο οξικό, όπου είναι σχεδόν 16% η ανάκτηση του δημητρίου. Τα δείγματα με το οξικό παρουσιάζουν μια σταδιακή αύξηση από την αρχή μέχρι το τέλος, σε αντίθεση με το κιτρικό που ανεβαίνει και κατεβαίνει το ποσοστό ανάκτησης του Ce χωρίς να παρουσιάζει κάποια συγκεκριμένη τάση. Το ποσοστό ανάκτησης και σε αυτή την περίπτωση προκύπτει από το κιτρικό οξύ.

2.3.5.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce

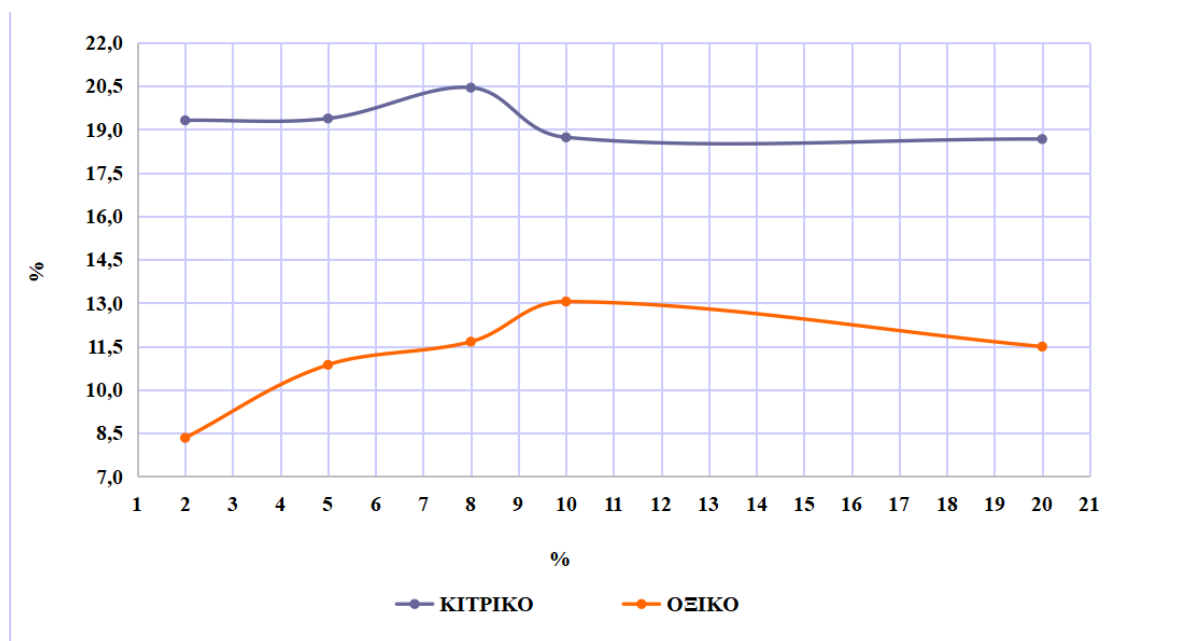
Πίνακας 2.3.12: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	291,591	0,292	0,5	50	29,159	19,311	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	292,569	0,293	0,5	50	29,257	19,375	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	308,676	0,309	0,5	50	30,868	20,442	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	282,714	0,283	0,5	50	28,271	18,723	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	281,810	0,282	0,5	50	28,181	18,663	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				151,000		

Πίνακας 2.3.13: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	125,829	0,126	0,5	50	12,583	8,333	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	163,959	0,164	0,5	50	16,396	10,858	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	176,024	0,176	0,5	50	17,602	11,657	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	196,996	0,197	0,5	50	19,700	13,046	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	173,460	0,173	0,5	50	17,346	11,487	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				151,000		

% ανάκτηση συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος



Γράφημα 2.3.5: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτησης Ce

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 8% πυκνότητα οξέος και είναι ίση με 20,5% και στη συνέχεια χαμηλώνει και σταθεροποιείται. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα οξέος 10% με την τιμή αυτής να είναι 13% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

2.3.5.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce

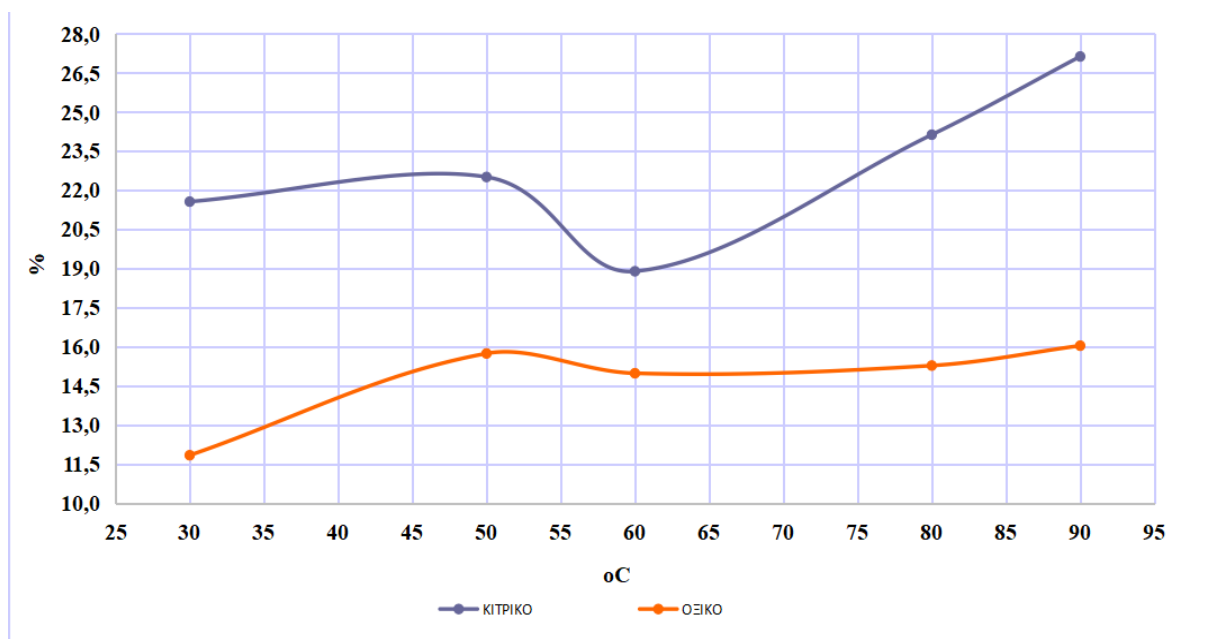
Πίνακας 2.3.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Κιτρικό	325,597	0,326	0,5	50	32,560	21,563	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Κιτρικό	339,859	0,340	0,5	50	33,986	22,507	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Κιτρικό	285,272	0,285	0,5	50	28,527	18,892	60
F.A.AΔΧΛ. + 80 οC Κιτρικό	364,325	0,364	0,5	50	36,433	24,127	80
F.A.AΔΧΛ. + 90 οC Κιτρικό	409,610	0,410	0,5	50	40,961	27,126	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	151,000		

Πίνακας 2.3.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ce (ppb)	Ce (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Οξικό	178,777	0,179	0,5	50	17,878	11,840	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Οξικό	237,700	0,238	0,5	50	23,770	15,742	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Οξικό	226,242	0,226	0,5	50	22,624	14,983	60
F.A.AXΛ. + 80 οC Οξικό	230,684	0,231	0,5	50	23,068	15,277	80
F.A.AXΛ. + 90 οC Οξικό	242,203	0,242	0,5	50	24,220	16,040	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	151,000		

% ανάκτηση συναρτήσει της θερμοκρασίας



Γράφημα 2.3.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ce

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 90 °C και είναι ίση με 27%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για την ίδια θερμοκρασία με το κιτρικό με την τιμή αυτής να είναι 16% ενώ σε λίγο χαμηλότερες θερμοκρασίες ήταν σχετικά σταθερή.

2.3.6. Λανθάνιο (La) - Πίνακες και σχόλια

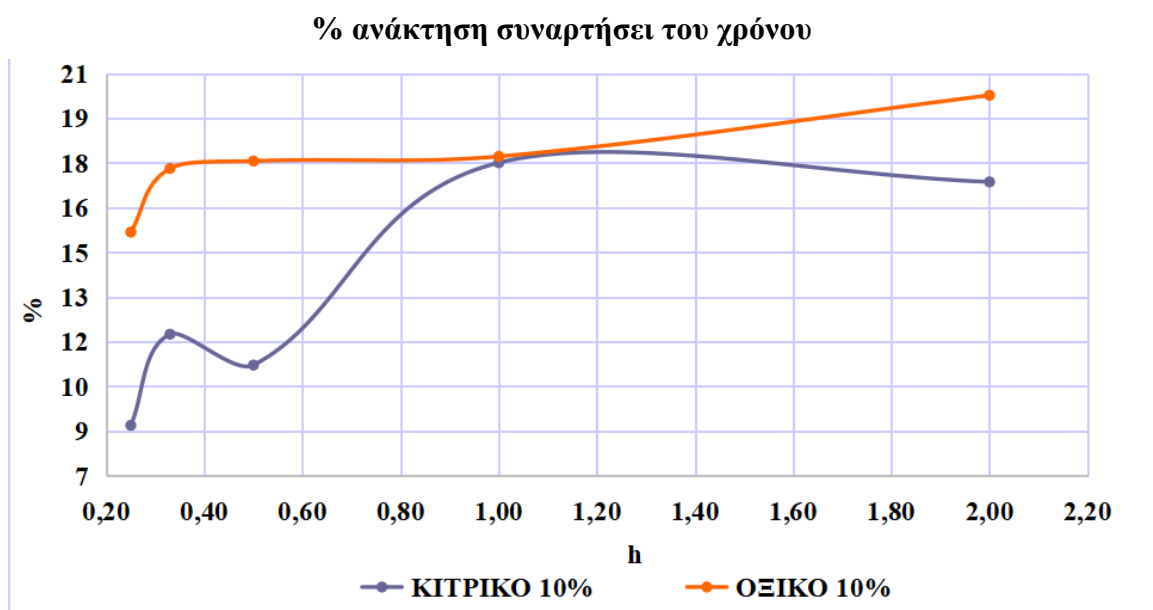
2.3.6.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La

Πίνακας 2.3.16: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	68,629	0,069	0,5	50	6,863	8,687	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	92,815	0,093	0,5	50	9,282	11,749	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	84,617	0,085	0,5	50	8,462	10,711	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	138,305	0,138	0,5	50	13,830	17,507	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	133,211	0,133	0,5	50	13,321	16,862	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	79,000		

Πίνακας 2.3.17: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	119,905	0,120	0,5	50	11,991	15,178	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	136,793	0,137	0,5	50	13,679	17,316	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	138,761	0,139	0,5	50	13,876	17,565	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	139,967	0,140	0,5	50	13,997	17,717	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	156,186	0,156	0,5	50	15,619	19,770	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	79,000		



Γράφημα 2.3.7: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση La

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 2h και είναι ίση με 20%, όπου παρατηρείται σταδιακή αύξηση μέχρι να φτάσει σε αυτή. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για χρόνο 1h με την τιμή αυτής να είναι 17,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής. Η μέγιστη ανάκτηση για το λανθάνιο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πολύ κοντινή και για τα δύο οξέα.

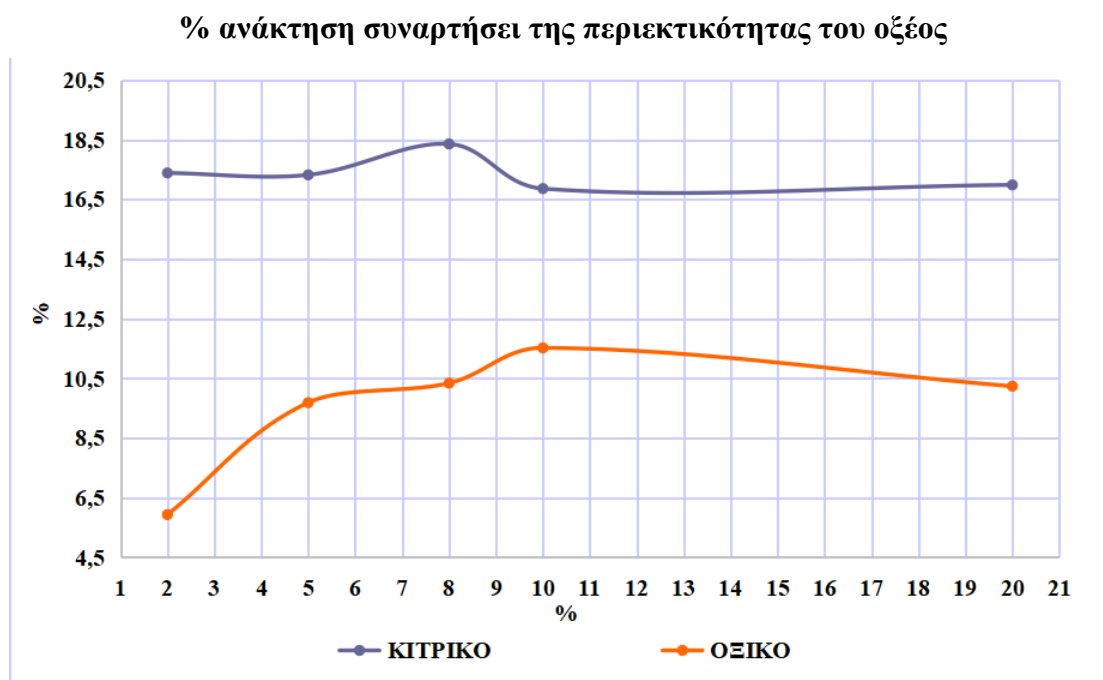
2.3.6.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La

Πίνακας 2.3.18: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	137,350	0,137	0,5	50	13,735	17,386	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	136,855	0,137	0,5	50	13,686	17,323	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	145,037	0,145	0,5	50	14,504	18,359	8
F.A.AXΛ.+10% Κιτρικό	133,211	0,133	0,5	50	13,321	16,862	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	134,189	0,134	0,5	50	13,419	16,986	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	79,000		

Πίνακας 2.3.19: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	46,862	0,047	0,5	50	4,686	5,932	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	76,522	0,077	0,5	50	7,652	9,686	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	81,689	0,082	0,5	50	8,169	10,340	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	91,023	0,091	0,5	50	9,102	11,522	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	80,868	0,081	0,5	50	8,087	10,236	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				79,000		



Γράφημα 2.3.8: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση La

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 8% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 18,5% και στη συνέχεια χαμηλώνει και σταθεροποιείται. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα 10% με την τιμή αυτής να είναι περίπου 11% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

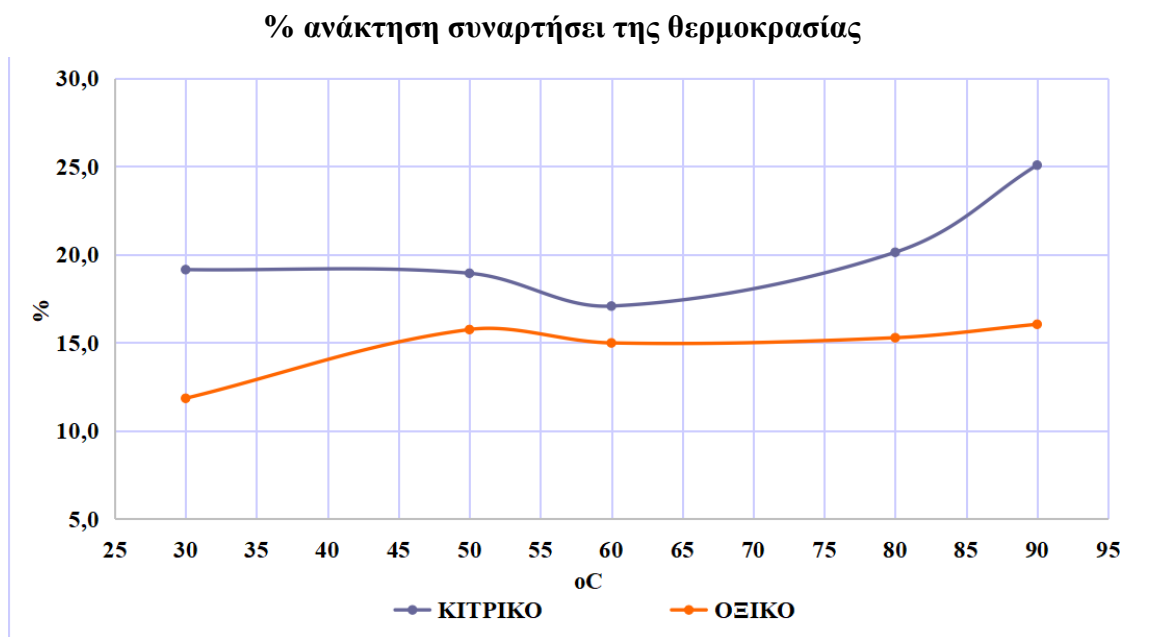
2.3.6.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La

Πίνακας 2.3.20: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ.+30oC Κιτρικό	151,211	0,151	0,5	50	15,121	19,141	30
F.A.AXΛ. + 50 oC Κιτρικό	149,590	0,150	0,5	50	14,959	18,935	50
F.A.AXΛ. + 60 oC Κιτρικό	134,867	0,135	0,5	50	13,487	17,072	60
F.A.AXΛ. + 80 oC Κιτρικό	158,987	0,159	0,5	50	15,899	20,125	80
F.A.AΔΧΛ.+ 90 oC Κιτρικό	198,038	0,198	0,5	50	19,804	25,068	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	79,000		

Πίνακας 2.3.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	La (ppb)	La (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 oC Οξικό	86,645	0,087	0,5	50	8,665	10,968	30
F.A.AXΛ. + 50 oC Οξικό	114,224	0,114	0,5	50	11,422	14,459	50
F.A.AXΛ. + 60 oC Οξικό	151,361	0,151	0,5	50	15,136	19,160	60
F.A.AXΛ. + 80 oC Οξικό	125,902	0,126	0,5	50	12,590	15,937	80
F.A.AXΛ. + 90 oC Οξικό	134,984	0,135	0,5	50	13,498	17,087	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	79,000		



Γράφημα 2.3.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση La

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 90 °C και είναι ίση με 25%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για την ίδια θερμοκρασία με το κιτρικό με την τιμή αυτής να είναι 16% ενώ σε λίγο χαμηλότερες θερμοκρασίες ήταν σχετικά σταθερή, με μια αύξηση στους 50 °C πολύ κοντινή τιμή με αυτή της μέγιστης ανάκτησης.

2.3.7. Χρώμιο (Cr) - Πίνακες και σχόλια

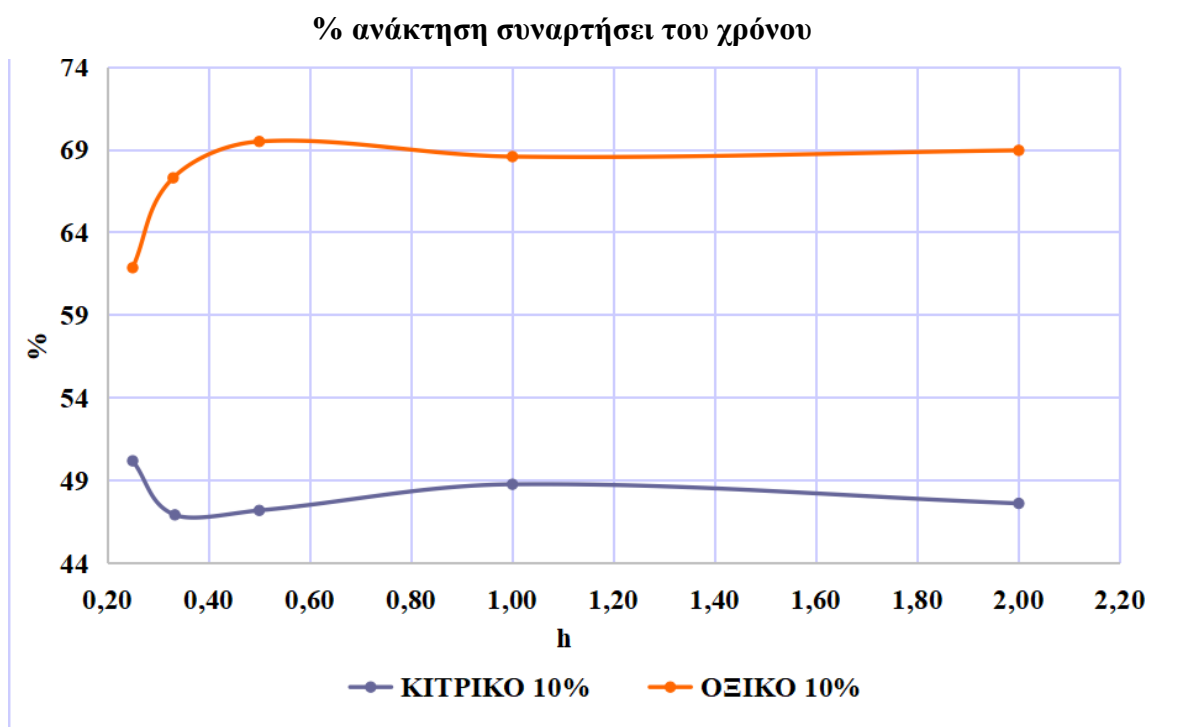
2.3.7.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr

Πίνακας 2.3.22: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	742,531	0,743	0,5	50	74,253	50,171	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	694,190	0,694	0,5	50	69,419	46,905	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	698,189	0,698	0,5	50	69,819	47,175	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	721,547	0,722	0,5	50	72,155	48,753	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	704,454	0,704	0,5	50	70,445	47,598	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		

Πίνακας 2.3.23: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ +15min Οξικό	915,275	0,915	0,5	50	91,528	61,843	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	995,682	0,996	0,5	50	99,568	67,276	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	1.028,188	1,028	0,5	50	102,819	69,472	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	1.014,684	1,015	0,5	50	101,468	68,560	1,0
F.A.AXΛ.+120min Οξικό	1.020,264	1,020	0,5	50	102,026	68,937	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		



Γράφημα 2.3.10: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Cr

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 30min και είναι ίση με 70%. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για χρόνο 15min με την τιμή αυτής να είναι 51% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

2.3.7.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr

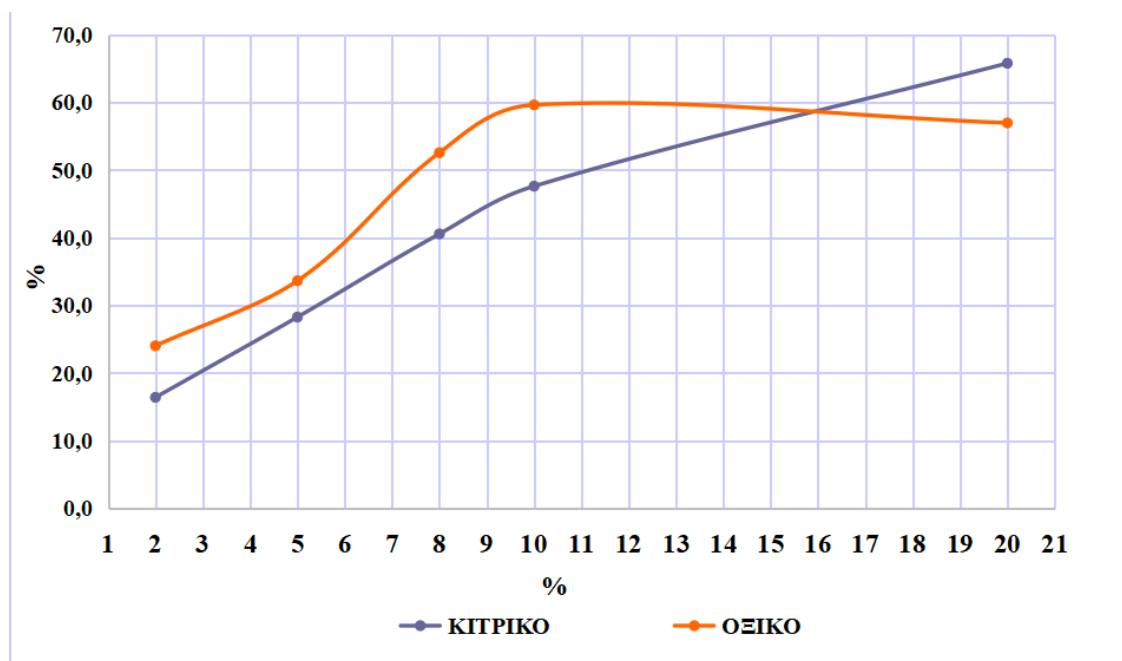
Πίνακας 2.3.24: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ.+2% Κιτρικό	242,459	0,242	0,5	50	24,246	16,382	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	418,126	0,418	0,5	50	41,813	28,252	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	600,078	0,600	0,5	50	60,008	40,546	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	704,454	0,704	0,5	50	70,445	47,598	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	973,372	0,973	0,5	50	97,337	65,768	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		

Πίνακας 2.3.25: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	355,210	0,355	0,5	50	35,521	24,001	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	497,558	0,498	0,5	50	49,756	33,619	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	777,681	0,778	0,5	50	77,768	52,546	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	882,223	0,882	0,5	50	88,222	59,610	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	842,898	0,843	0,5	50	84,290	56,953	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		

% ανάκτηση συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος



Γράφημα 2.3.11: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτησης Cr

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 20% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 66%. Παρατηρείται μια σταθερή αύξηση του ποσοστού ανάκτησης με την αύξηση της περιεκτικότητας του κιτρικού οξέος. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για

πυκνότητα 10% με την τιμή αυτής να είναι περίπου 60% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

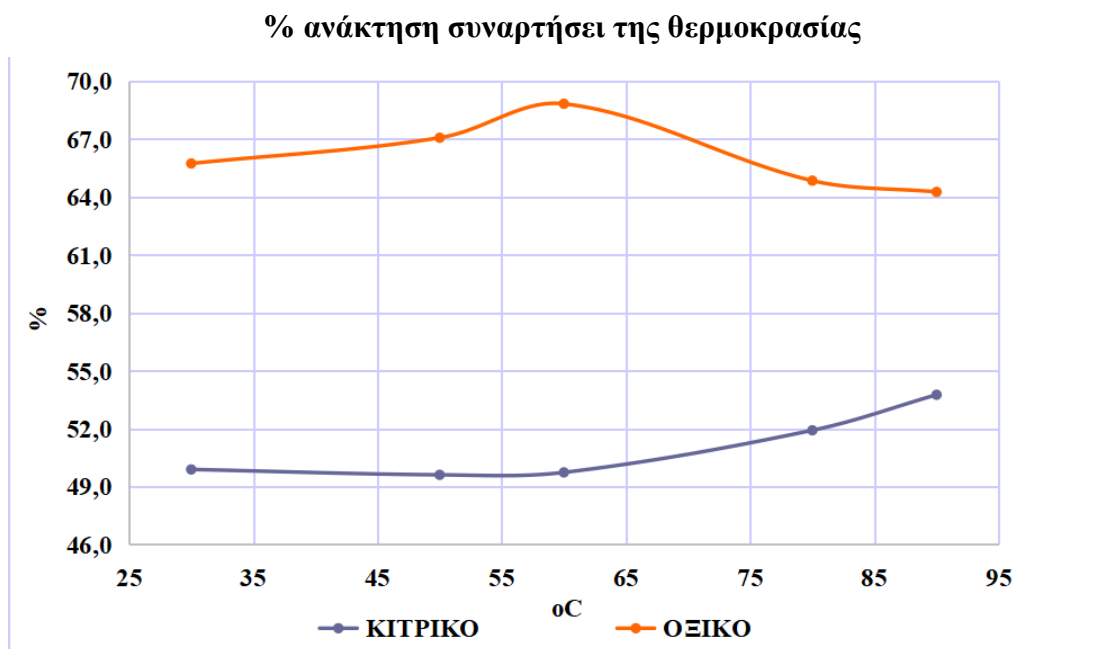
2.3.7.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Cr

Πίνακας 2.3.26: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Cr με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Κιτρικό	738,354	0,738	0,5	50	73,835	49,889	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Κιτρικό	734,231	0,734	0,5	50	73,423	49,610	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Κιτρικό	736,089	0,736	0,5	50	73,609	49,736	60
F.A.AΔΧΛ. + 80 οC Κιτρικό	768,364	0,768	0,5	50	76,836	51,916	80
F.A.AΔΧΛ. + 90 οC Κιτρικό	795,610	0,796	0,5	50	79,561	53,757	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		

Πίνακας 2.3.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Cr με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Cr (ppb)	Cr (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Οξικό	972,910	0,973	0,5	50	97,291	65,737	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Οξικό	992,613	0,993	0,5	50	99,261	67,068	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Οξικό	1.018,655	1,019	0,5	50	101,866	68,828	60
F.A.AΔ + 80 οC Οξικό	959,724	0,960	0,5	50	95,972	64,846	80
F.A.AΔ + 90 οC Οξικό	951,096	0,951	0,5	50	95,110	64,263	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	148,000		



Γράφημα 2.3.12: Διάγραμμα ποσοστού ανάκτησης Cr με παράμετρο την θερμοκρασία

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 60 °C και είναι ίση με 69%. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για θερμοκρασία 90 °C με την τιμή αυτής να είναι 52%. Αρχικά παρατηρείται μια σταθερότητα και στους 60 °C αρχίζει η αύξηση.

2.3.8. Νικέλιο (Ni) - Πίνακες και σχόλια

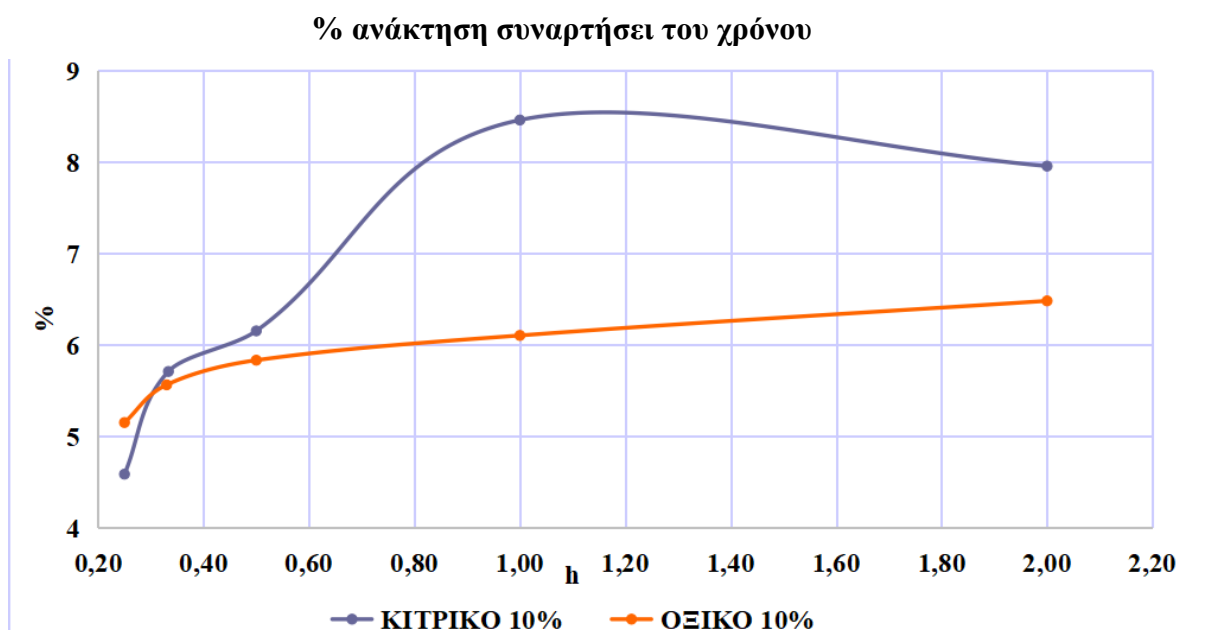
2.3.8.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni

Πίνακας 2.3.28: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. +15min Κιτρικό	98,612	0,099	0,5	50	9,861	4,587	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	122,763	0,123	0,5	50	12,276	5,710	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	132,307	0,132	0,5	50	13,231	6,154	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	181,897	0,182	0,5	50	18,190	8,460	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	171,061	0,171	0,5	50	17,106	7,956	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	215,000		

Πίνακας 2.3.29: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	110,755	0,111	0,5	50	11,076	5,151	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	119,623	0,120	0,5	50	11,962	5,564	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	125,413	0,125	0,5	50	12,541	5,833	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	131,234	0,131	0,5	50	13,123	6,104	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	139,364	0,139	0,5	50	13,936	6,482	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	215,000		



Γράφημα 2.3.13: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Ni

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 60min και είναι ίση με 8,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για χρόνο 120min με την τιμή αυτής να είναι 6%.

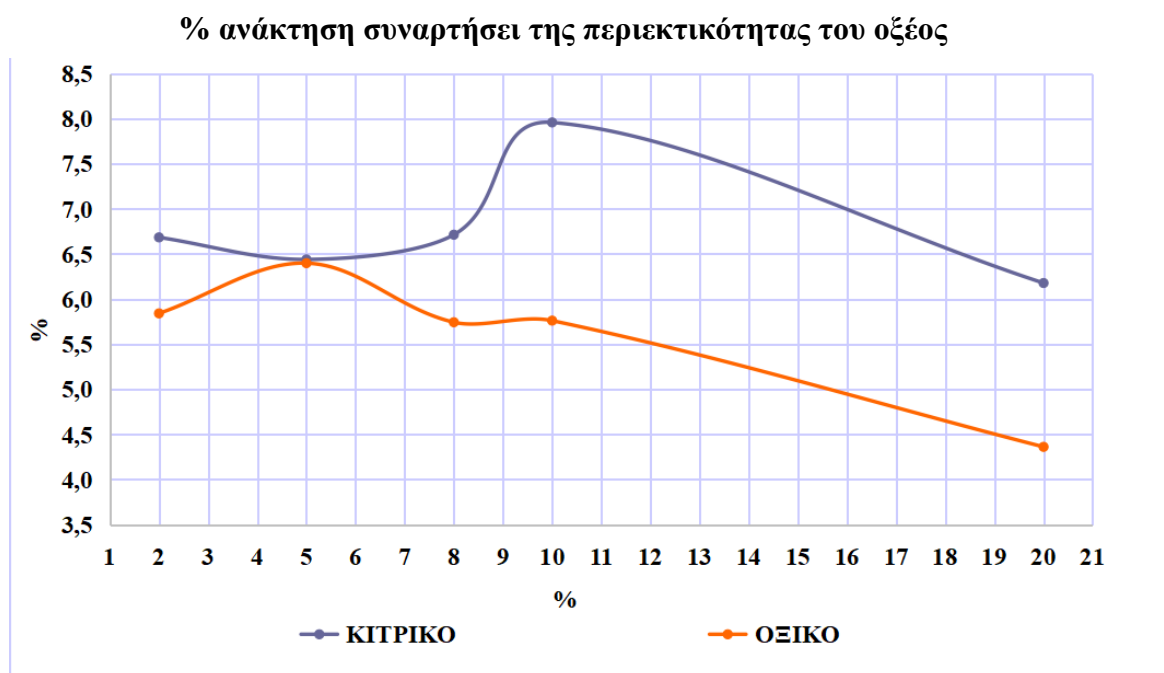
2.3.8.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni

Πίνακας 2.3.30: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	143,676	0,144	0,5	50	14,368	6,683	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	138,417	0,138	0,5	50	13,842	6,438	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	144,307	0,144	0,5	50	14,431	6,712	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	171,061	0,171	0,5	50	17,106	7,956	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	132,798	0,133	0,5	50	13,280	6,177	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	215,000		

Πίνακας 2.3.31: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	125,568	0,126	0,5	50	12,557	5,840	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	137,534	0,138	0,5	50	13,753	6,397	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	123,454	0,123	0,5	50	12,345	5,742	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	123,837	0,124	0,5	50	12,384	5,760	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	93,761	0,094	0,5	50	9,376	4,361	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				215,000		



Γράφημα 2.3.14: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Ni

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 10% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 8%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα οξέος 10% με την τιμή αυτή να είναι περίπου 6,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

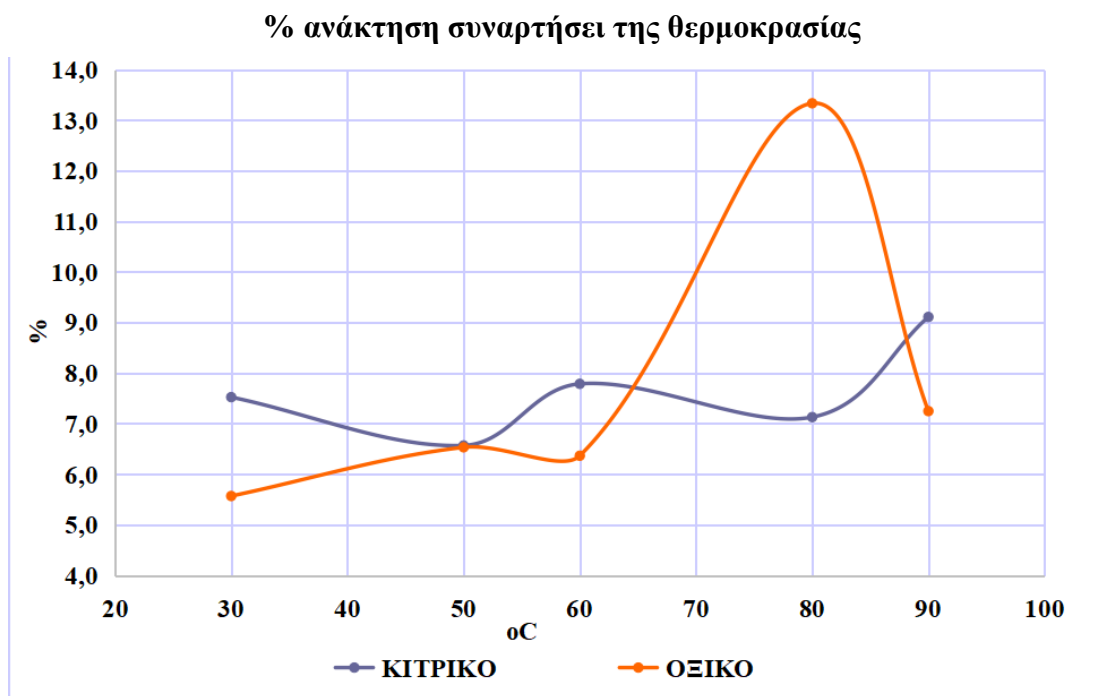
2.3.8.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni

Πίνακας 2.3.32: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXL. + 30 οC Κιτρικό	161,761	0,162	0,5	50	16,176	7,524	30
F.A.AXL. + 50 οC Κιτρικό	164,328	0,164	0,5	50	16,433	6,568	50
F.A.AXL. + 60 οC Κιτρικό	167,417	0,167	0,5	50	16,742	7,787	60
F.A.AXL. + 80 οC Κιτρικό	187,698	0,188	0,5	50	18,770	7,129	80
F.A.AXL. + 90 οC Κιτρικό	195,855	0,196	0,5	50	19,585	9,110	90
FA.AXL. συνολικό	-	-	-	-	215,000		

Πίνακας 2.3.33: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Ni (ppb)	Ni (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXL. + 30 οC Οξικό	119,717	0,120	0,5	50	11,972	5,568	30
F.A.AXL.+50οC Οξικό	140,431	0,140	0,5	50	14,043	6,532	50
F.A.AXL. + 60 οC Οξικό	136,850	0,137	0,5	50	13,685	6,365	60
F.A.AXL. + 80 οC Οξικό	286,712	0,287	0,5	50	28,671	13,335	80
F.A.AXL. + 90 οC Οξικό	155,823	0,156	0,5	50	15,582	7,248	90
FA.AXL. συνολικό	-	-	-	-	215,000		



Γράφημα 2.3.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Ni

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 80 °C και είναι ίση με 13,5%. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για θερμοκρασία 90 °C με την τιμή αυτής να είναι 9%. Δεν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση σε αυτή την περίπτωση για κανένα από τα δύο οξέα.

2.3.9. Ψευδάργυρος (Zn) - Πίνακες και σχόλια

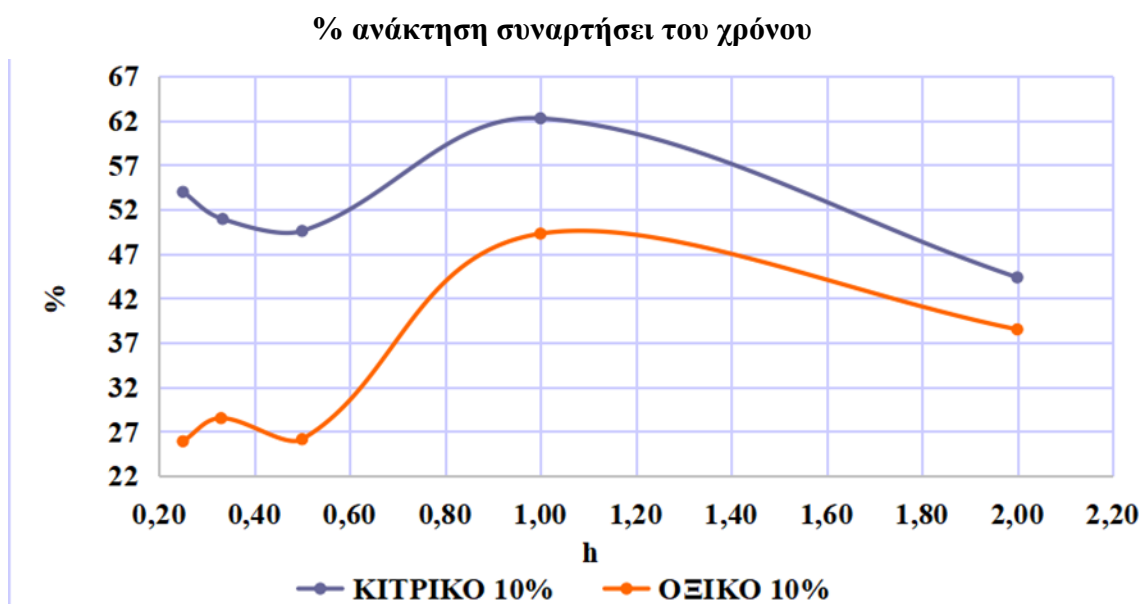
2.3.9.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn

Πίνακας 2.3.34: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	269,760	0,270	0,5	50	26,976	53,952	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	254,507	0,255	0,5	50	25,451	50,901	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	247,771	0,248	0,5	50	24,777	49,554	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	311,196	0,311	0,5	50	31,120	62,239	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	221,613	0,222	0,5	50	22,161	44,323	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	50,000		

Πίνακας 2.3.35: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	129,326	0,129	0,5	50	12,933	25,865	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	142,345	0,142	0,5	50	14,234	28,469	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	130,486	0,130	0,5	50	13,049	26,097	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	246,250	0,246	0,5	50	24,625	49,250	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	192,337	0,192	0,5	50	19,234	38,467	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	50,000		



Γράφημα 2.3.16: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Zn

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 60min και είναι ίση με 62% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά και τάση με τα δείγματα με το κιτρικό οξύ. Μέγιστη ανάκτηση υπάρχει για χρόνο 60min με την τιμή αυτής να είναι περίπου 50% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

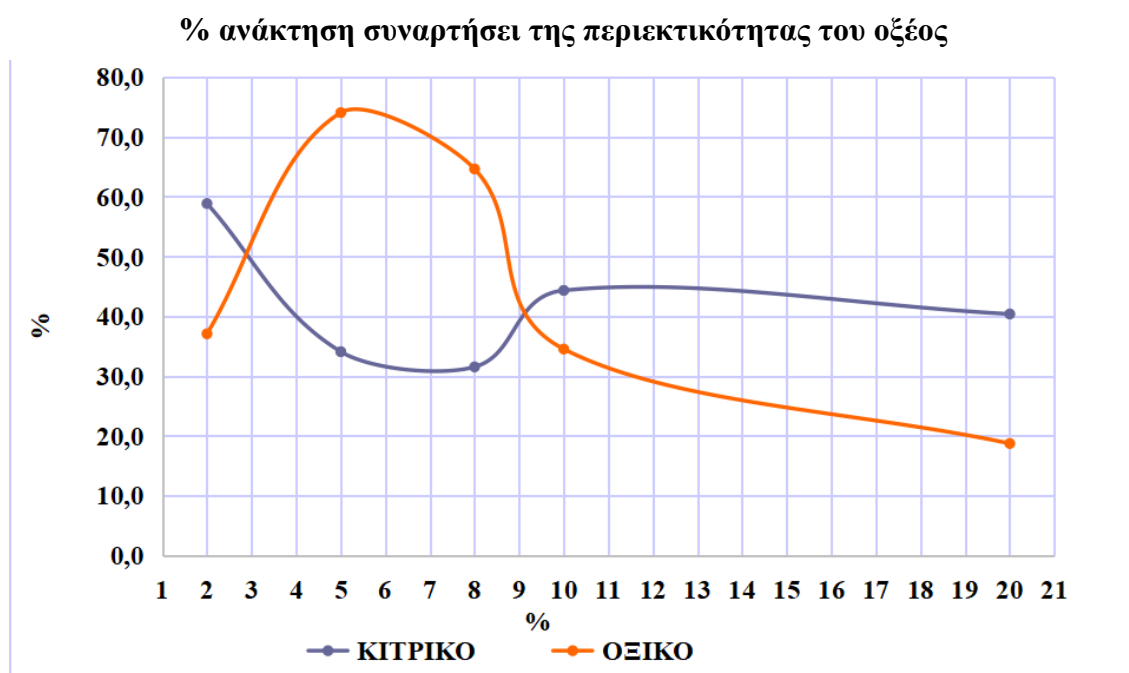
2.3.9.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn

Πίνακας 2.3.36: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	294,240	0,294	0,5	50	29,424	58,848	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	170,372	0,170	0,5	50	17,037	34,074	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	157,644	0,158	0,5	50	15,764	31,529	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	221,613	0,222	0,5	50	22,161	44,323	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	201,884	0,202	0,5	50	20,188	40,377	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	50,000		

Πίνακας 2.3.37: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	185,342	0,185	0,5	50	18,534	37,068	2
F.A.AXΛ.+5% Οξικό	370,268	0,370	0,5	50	37,027	74,054	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	323,154	0,323	0,5	50	32,315	64,631	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	172,579	0,173	0,5	50	17,258	34,516	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	93,602	0,094	0,5	50	9,360	18,720	20
FA.AXΛ. συνολικό	-				50,000		



Γράφημα 2.3.17: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Zn

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 5% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 75%. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα 2% με την τιμή αυτής να είναι περίπου 60% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

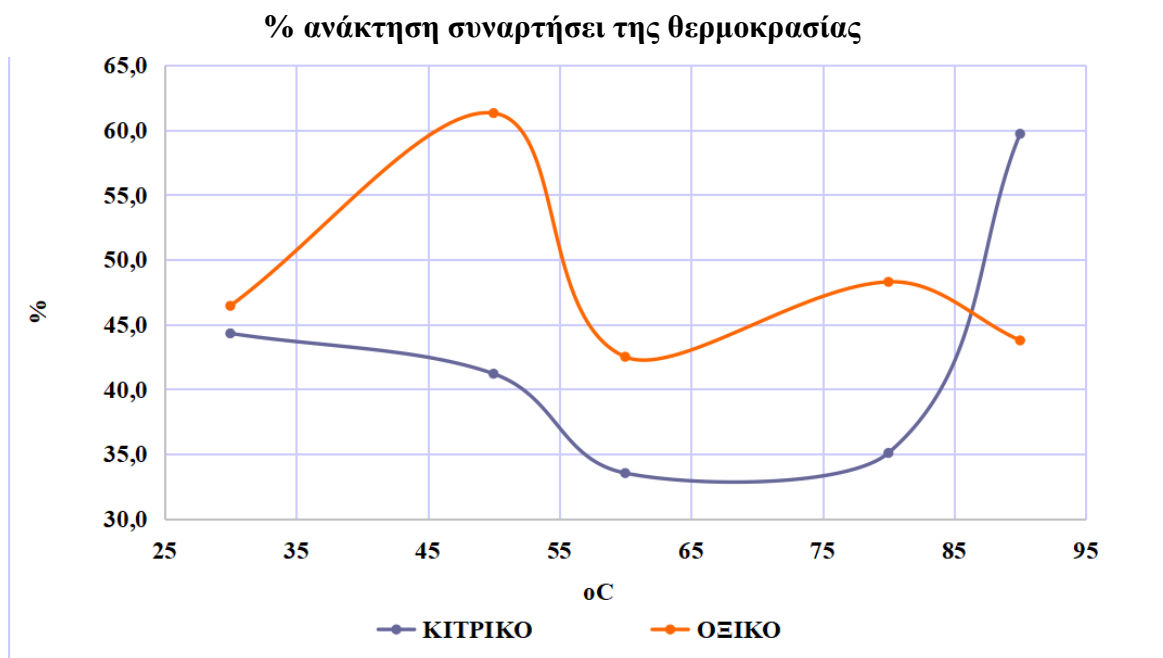
2.3.10. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn

Πίνακας 2.3.38: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Κιτρικό	221,492	0,221	0,5	50	22,149	44,298	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Κιτρικό	205,898	0,206	0,5	50	20,590	41,180	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Κιτρικό	167,555	0,168	0,5	50	16,756	33,511	60
F.A.AXΛ. + 80 οC Κιτρικό	175,327	0,175	0,5	50	17,533	35,065	80
F.A.AXΛ. + 90 οC Κιτρικό	298,529	0,299	0,5	50	29,853	59,706	90
FA.AXΛ. συνολικό	-				50,000		

Πίνακας 2.3.39: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Zn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Zn (ppb)	Zn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Οξικό	232,128	0,232	0,5	50	23,213	46,426	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Οξικό	306,518	0,307	0,5	50	30,652	61,304	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Οξικό	212,455	0,212	0,5	50	21,245	42,491	60
F.A.AXΛ. + 80 οC Οξικό	241,375	0,241	0,5	50	24,138	48,275	80
F.A.AXΛ. + 90 οC Οξικό	218,772	0,219	0,5	50	21,877	43,754	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	50,000		



Γράφημα 2.3.18: Διάγραμμα ποσοστού ανάκτησης Zn με παράμετρο την θερμοκρασία

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με οξικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 50 °C και είναι ίση με 61,5%. Τα δείγματα με το κιτρικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για θερμοκρασία 90 °C με την τιμή αυτής να είναι 60%. Η μέγιστη ανάκτηση του ψευδαργύρου και για τα δύο οξέα είναι πάρα πολύ κοντινή με μόνη διαφορά ότι εμφανίζεται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Δεν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση σε αυτή την περίπτωση για κανένα από τα δύο οξέα.

2.3.11. Κοβάλτιο (Co) - Πίνακες και σχόλια

2.3.11.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co

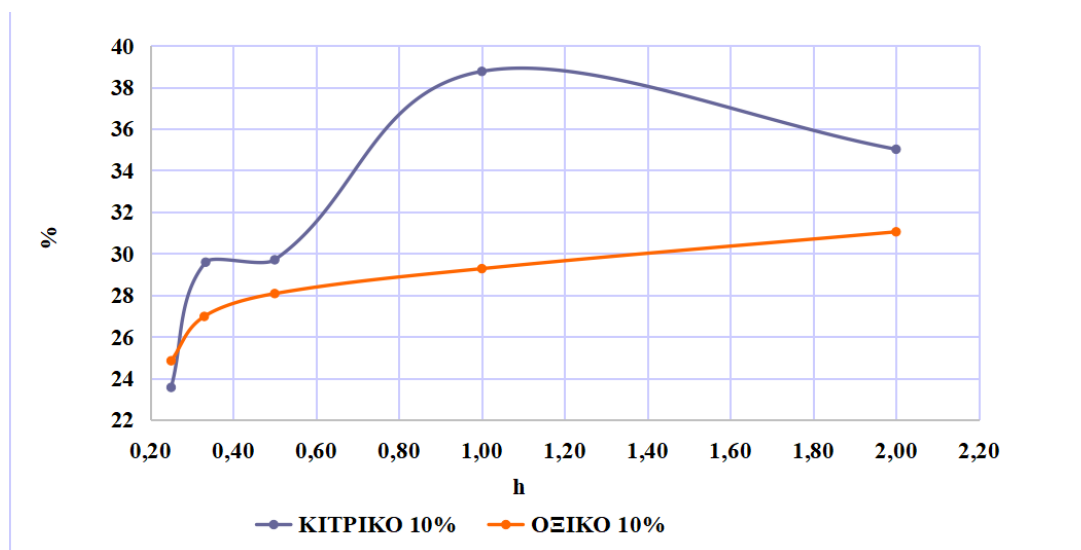
Πίνακας 2.3.40: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	35,328	0,035	0,5	50	3,533	23,552	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	44,368	0,044	0,5	50	4,437	29,578	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	44,539	0,045	0,5	50	4,454	29,693	0,50
F.A.AXΛ.+60min Κιτρικό	58,138	0,058	0,5	50	5,814	38,759	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	52,518	0,053	0,5	50	5,252	35,012	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		

Πίνακας 2.3.41: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	37,252	0,037	0,5	50	3,725	24,835	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	40,451	0,040	0,5	50	4,045	26,968	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	42,101	0,042	0,5	50	4,210	28,067	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	43,900	0,044	0,5	50	4,390	29,267	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	46,558	0,047	0,5	50	4,656	31,039	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		

% ανάκτηση συναρτήσει του χρόνου



Γράφημα 2.3.19: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Co

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 60min και είναι ίση με 38,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την ίδια αρχική συμπεριφορά και τάση με τα δείγματα με το κιτρικό οξύ. Μέγιστη ανάκτηση υπάρχει για χρόνο 120min με την τιμή αυτής να είναι περίπου 29%.

2.3.11.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co

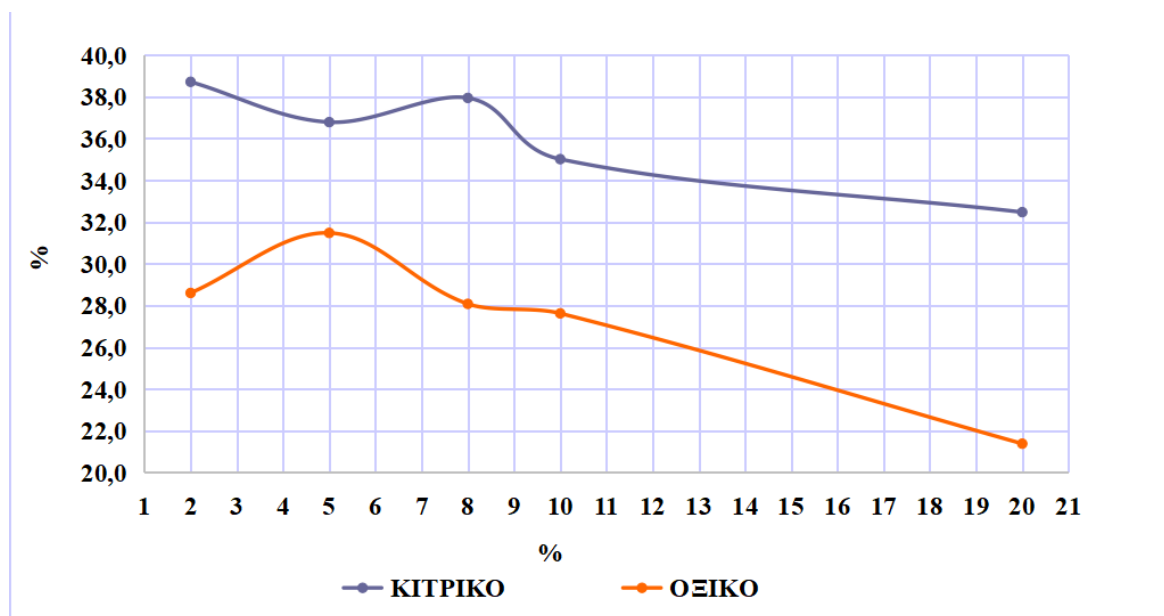
Πίνακας 2.3.42: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	58,075	0,058	0,5	50	5,807	38,716	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	55,179	0,055	0,5	50	5,518	36,786	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	56,917	0,057	0,5	50	5,692	37,945	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	52,518	0,053	0,5	50	5,252	35,012	10
F.A.AXΛ.+20% Κιτρικό	48,709	0,049	0,5	50	4,871	32,473	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		

Πίνακας 2.3.43: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	42,901	0,043	0,5	50	4,290	28,601	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	47,216	0,047	0,5	50	4,722	31,477	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	42,117	0,042	0,5	50	4,212	28,078	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	41,434	0,041	0,5	50	4,143	27,622	10
F.A.AXΛ. + 20% Οξικό	32,070	0,032	0,5	50	3,207	21,380	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		

% ανάκτηση συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος



Γράφημα 2.3.20: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Co

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 2% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 38,5%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα 5% με την τιμή αυτής να είναι περίπου 31,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

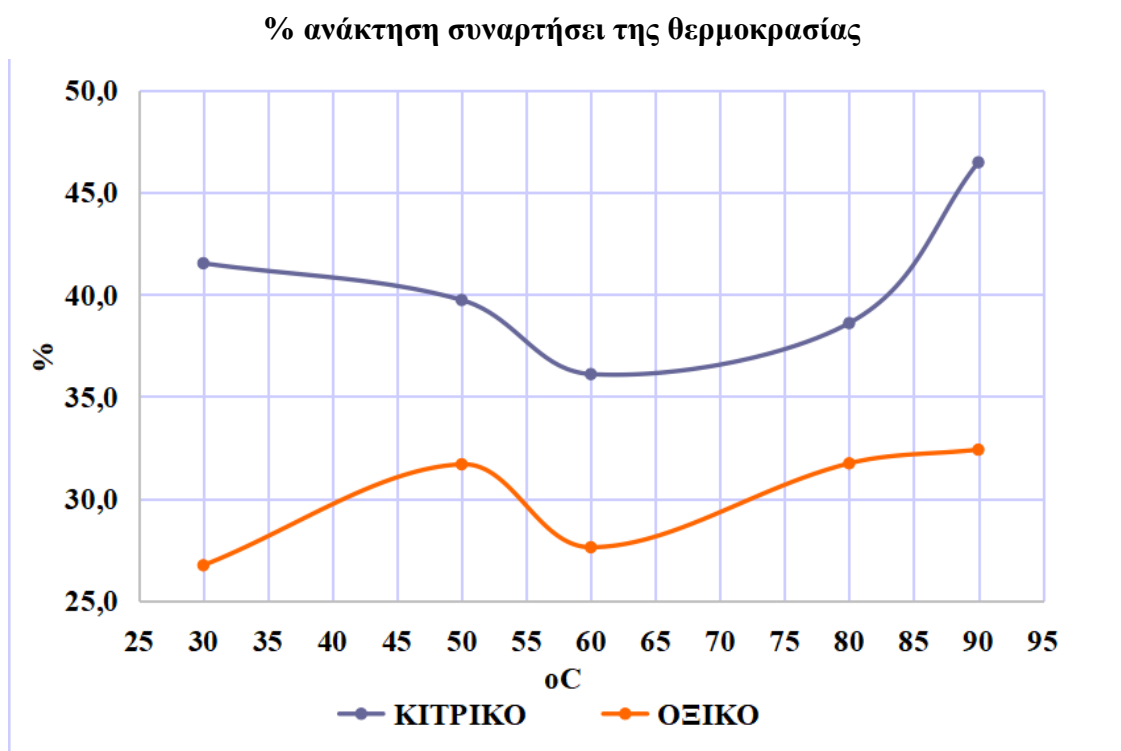
2.3.11.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co

Πίνακας 2.3.44: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Κιτρικό	62,293	0,062	0,5	50	6,229	41,529	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Κιτρικό	59,590	0,060	0,5	50	5,959	39,726	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Κιτρικό	54,150	0,054	0,5	50	5,415	36,100	60
F.A.AXΛ. + 80 οC Κιτρικό	57,896	0,058	0,5	50	5,790	38,597	80
F.A.AΔΧΛ. + 90 οC Κιτρικό	69,705	0,070	0,5	50	6,971	46,470	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		

Πίνακας 2.3.45: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Co (ppb)	Co (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 οC Οξικό	40,109	0,040	0,5	50	4,011	26,739	30
F.A.AXΛ. + 50 οC Οξικό	47,528	0,048	0,5	50	4,753	31,686	50
F.A.AXΛ. + 60 οC Οξικό	41,434	0,041	0,5	50	4,143	27,622	60
F.A.AXΛ. + 80 οC Οξικό	47,595	0,048	0,5	50	4,760	31,730	80
F.A.AXΛ. + 90 οC Οξικό	48,600	0,049	0,5	50	4,860	32,400	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	15,000		



Γράφημα 2.3.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Co

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 90 °C και είναι ίση με 47%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για θερμοκρασία 90 °C με την τιμή αυτής να είναι 32,5%. Μετά τους 50 °C τα δύο οξέα εμφανίζουν παρόμοια τάση.

2.3.12. Μαγγάνιο (Mn) - Πίνακες και σχόλια

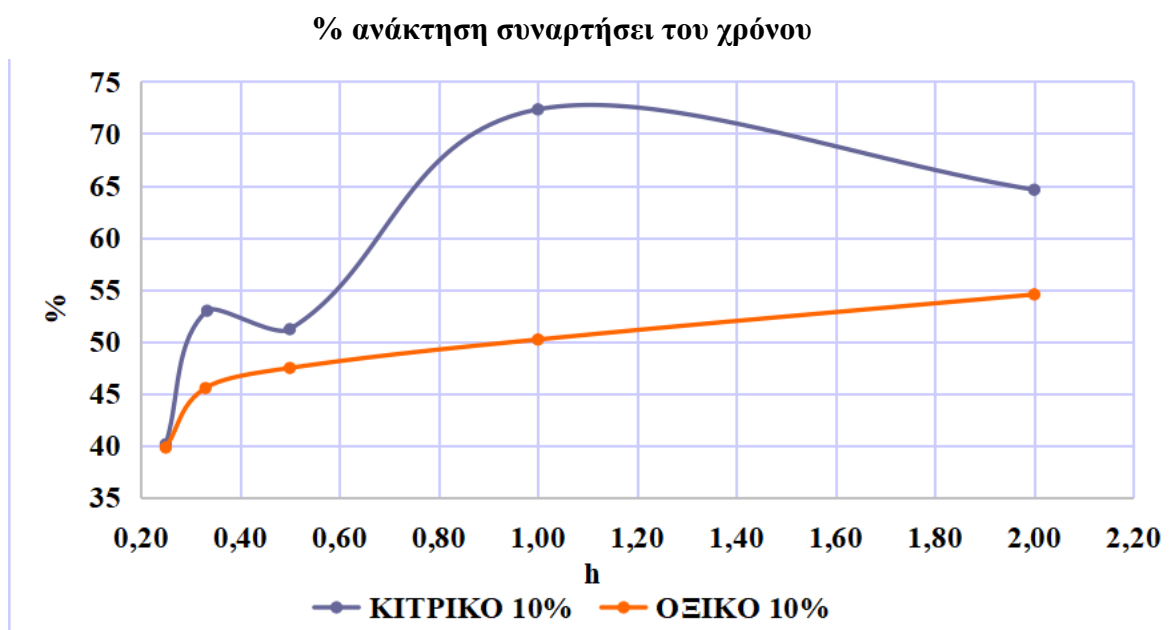
2.3.12.1. Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn

Πίνακας 2.3.46: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ. + 15 min Κιτρικό	1.560,881	1,561	0,5	50	156,088	40,125	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Κιτρικό	2.060,301	2,060	0,5	50	206,030	52,964	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Κιτρικό	1.991,176	1,991	0,5	50	199,118	51,187	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Κιτρικό	2.813,254	2,813	0,5	50	281,325	72,320	1,00
F.A.AXΛ. + 120 min Κιτρικό	2.512,736	2,513	0,5	50	251,274	64,595	2,00
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		

Πίνακας 2.3.47: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	Χρόνος (h)
F.A.AXΛ + 15 min Οξικό	1.548,359	1,548	0,5	50	154,836	39,804	0,25
F.A.AXΛ. + 20 min Οξικό	1.770,975	1,771	0,5	50	177,098	45,526	0,33
F.A.AXΛ. + 30 min Οξικό	1.846,188	1,846	0,5	50	184,619	47,460	0,50
F.A.AXΛ. + 60 min Οξικό	1.952,496	1,952	0,5	50	195,250	50,193	1,0
F.A.AXΛ. + 120 min Οξικό	2.121,086	2,121	0,5	50	212,109	54,527	2
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		



Γράφημα 2.3.22: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση Mn

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για χρόνο 60min και είναι ίση με 72,5% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν μέγιστη ανάκτηση για χρόνο 120min με την τιμή αυτής να είναι περίπου 50%.

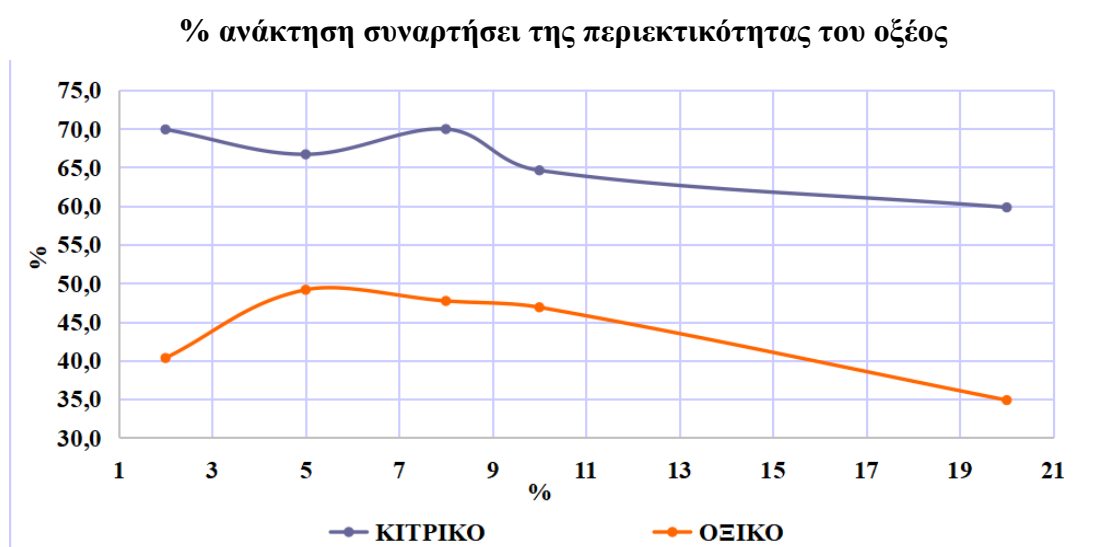
2.3.12.2. Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn

Πίνακας 2.3.48: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Κιτρικό
F.A.AXΛ. + 2% Κιτρικό	2.718,868	2,719	0,5	50	271,887	69,894	2
F.A.AXΛ. + 5% Κιτρικό	2.593,443	2,593	0,5	50	259,344	66,669	5
F.A.AXΛ. + 8% Κιτρικό	2.720,631	2,721	0,5	50	272,063	69,939	8
F.A.AXΛ. + 10% Κιτρικό	2.512,736	2,513	0,5	50	251,274	64,595	10
F.A.AXΛ. + 20% Κιτρικό	2.326,383	2,326	0,5	50	232,638	59,804	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		

Πίνακας 2.3.49: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	% Οξικό
F.A.AXΛ. + 2% Οξικό	1.568,082	1,568	0,5	50	156,808	40,311	2
F.A.AXΛ. + 5% Οξικό	1.911,469	1,911	0,5	50	191,147	49,138	5
F.A.AXΛ. + 8% Οξικό	1.855,395	1,855	0,5	50	185,540	47,697	8
F.A.AXΛ. + 10% Οξικό	1.823,362	1,823	0,5	50	182,336	46,873	10
F.A.AXΛ.+20% Οξικό	1.355,959	1,356	0,5	50	135,596	34,858	20
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		



Γράφημα 2.3.23: Επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην ανάκτηση Mn

Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για 2% και 8% περιεκτικότητα οξέος και είναι ίση με 70% περίπου και στα δύο. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για περιεκτικότητα οξέος 5% με την τιμή αυτής να είναι περίπου 50% και έπειτα παρατηρείται μια πτώση της τιμής αυτής.

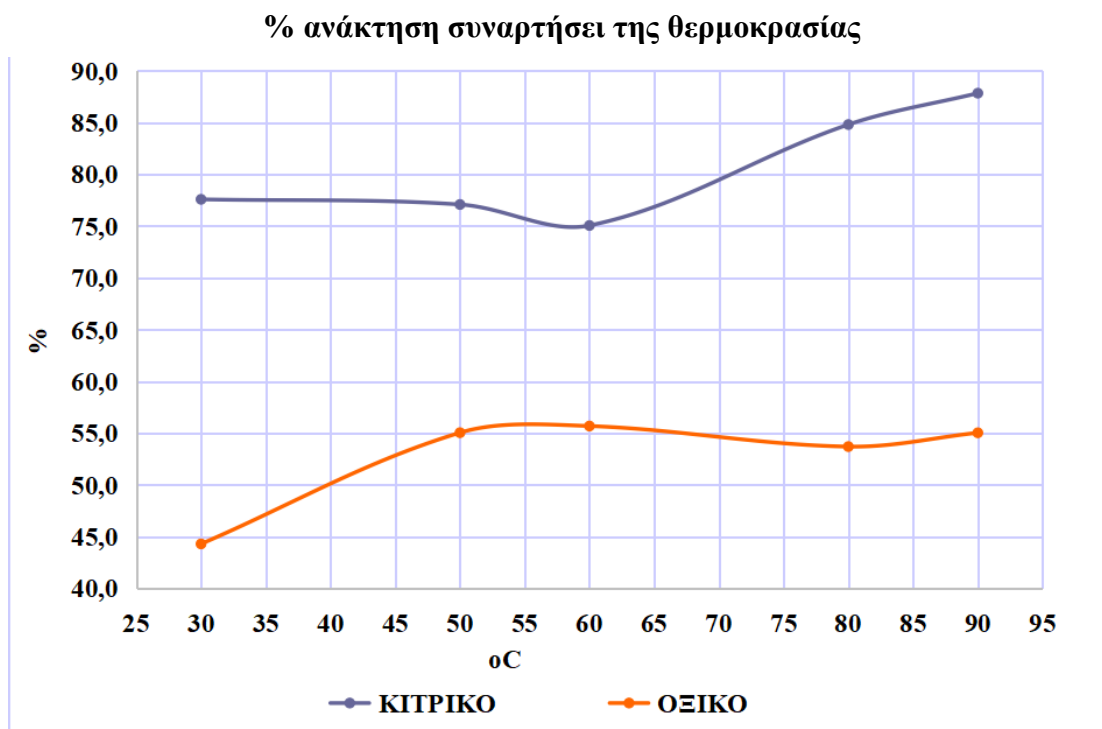
2.3.12.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn

Πίνακας 2.3.50: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn με χρήση κιτρικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 °C Κιτρικό	3.018,050	3,018	0,5	50	301,805	77,585	30
F.A.AXΛ. + 50 °C Κιτρικό	2.998,659	2,999	0,5	50	299,866	77,086	50
F.A.AXΛ. + 60 °C Κιτρικό	2.919,830	2,920	0,5	50	291,983	75,060	60
F.A.AXΛ. + 80 °C Κιτρικό	3.298,988	3,299	0,5	50	329,899	84,807	80
F.A.AΔΧΛ. + 90 °C Κιτρικό	3.416,894	3,417	0,5	50	341,689	87,838	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		

Πίνακας 2.3.51: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn με χρήση οξικού οξέος

Δείγμα	Mn (ppb)	Mn (mg/L)	g	mL	mg/Kg στο στερεό	% ανάκτηση	°C
F.A.AXΛ. + 30 °C Οξικό	1.723,243	1,723	0,5	50	172,324	44,299	30
F.A.AXΛ. + 50 °C Οξικό	2.141,198	2,141	0,5	50	214,120	55,044	50
F.A.AXΛ. + 60 °C Οξικό	2.166,210	2,166	0,5	50	216,621	55,687	60
F.A.AXΛ. + 80 °C Οξικό	2.088,949	2,089	0,5	50	208,895	53,700	80
F.A.AXΛ. + 90 °C Οξικό	2.140,865	2,141	0,5	50	214,087	55,035	90
FA.AXΛ. συνολικό	-	-	-	-	389,000		



Γράφημα 2.3.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση Mn

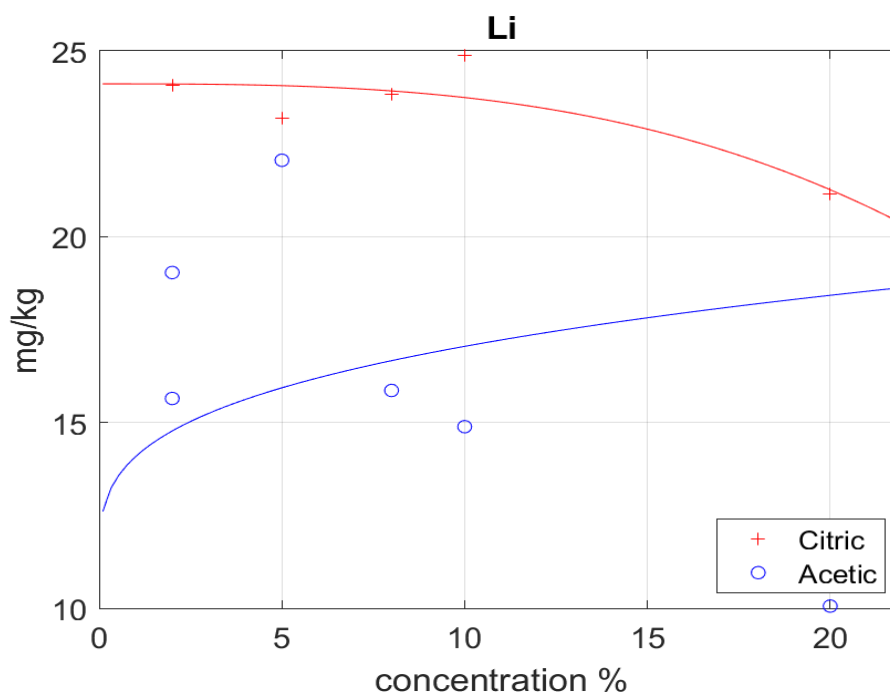
Υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης προκύπτει από τα δείγματα με κιτρικό οξύ. Μέγιστη τιμή εμφανίζεται για θερμοκρασία 90 °C και είναι ίση με 88%. Τα δείγματα με το οξικό οξύ παρουσιάζουν την μέγιστη ανάκτηση για θερμοκρασία 90 °C με την τιμή αυτής να είναι 56%, πολύ κοντινή τιμή εμφανίζεται και για τους 50 °C.

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ (Monte Carlo)

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση με τη μέθοδο MC. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη στατιστική ανάλυση των στοιχείων Li και Mn παρουσιάζονται στις εικόνες 3-1, 3-2, 3-3 και 3-4. Στις εικόνες 3-1 και 3-3 απεικονίζονται οι γραμμές τάσης τόσο του Li όσο και του Mn για το οξικό και το κιτρικό οξύ προκειμένου να είναι εφικτή η σύγκριση της αποτελεσματικότητας μεταξύ των δύο οξέων. Είναι η βέλτιστη καμπύλη που προκύπτει από την ομοιόμορφη κατανομή των πειραματικών μετρήσεων. Στις εικόνες 3-2 και 3-4 παρατηρείται η προσομοίωση για το κάθε στοιχείο έπειτα από 15 και 35 επαναλήψεις. Η μέθοδος της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε για την μείωση των πολλαπλών πειραματικών επαναλήψεων. Στη μέθοδο αυτή εμφανίζονται κάποια παραπάνω σημεία, τα οποία αποτελούν πραγματικές πιθανότητες και βοηθούν στην καλύτερη αναπαράσταση της συμπεριφοράς των δειγμάτων, δηλαδή των συνθηκών της μεγαλύτερης επιτυχίας των εκχυλίσεων.

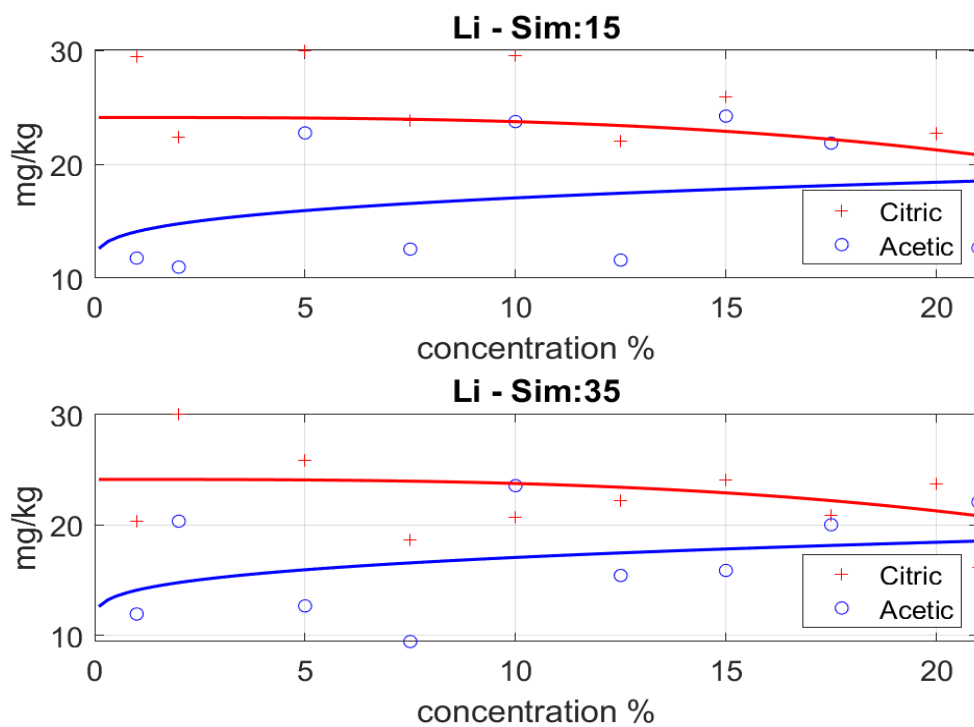
3.1. Λίθιο (Li)

3.1.1. Γραμμή τάσης



Εικόνα 3.1: Γραμμή τάσης ανάκτησης Li συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος

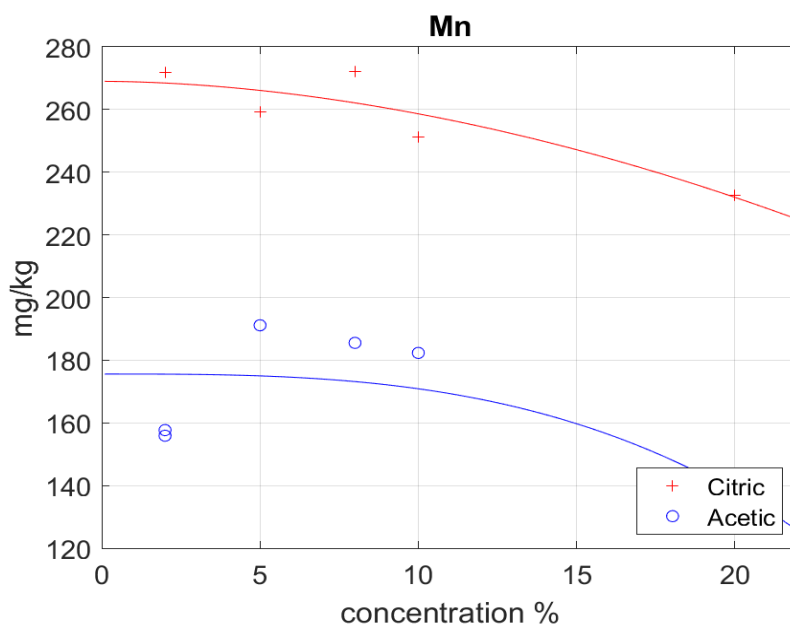
3.1.2. Προσομοίωση



Εικόνα 3.2: Προσομοίωση ανάκτησης Li συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος

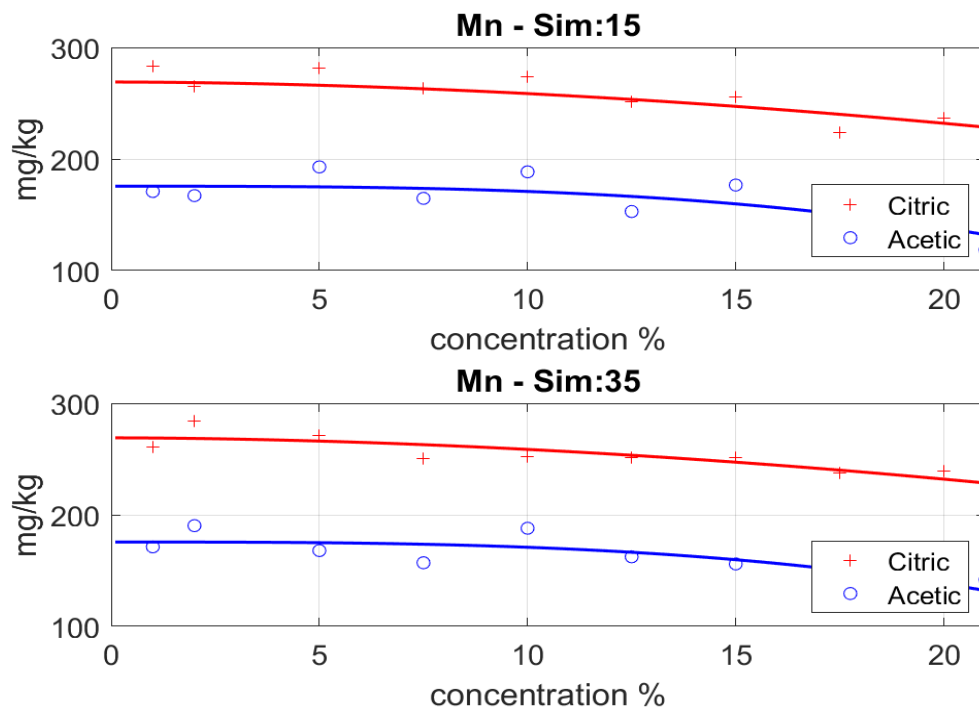
3.2. Μαγγάνιο (Mn)

3.2.1. Γραμμή τάσης



Εικόνα 3.3: Γραμμή τάσης ανάκτησης Mn συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος

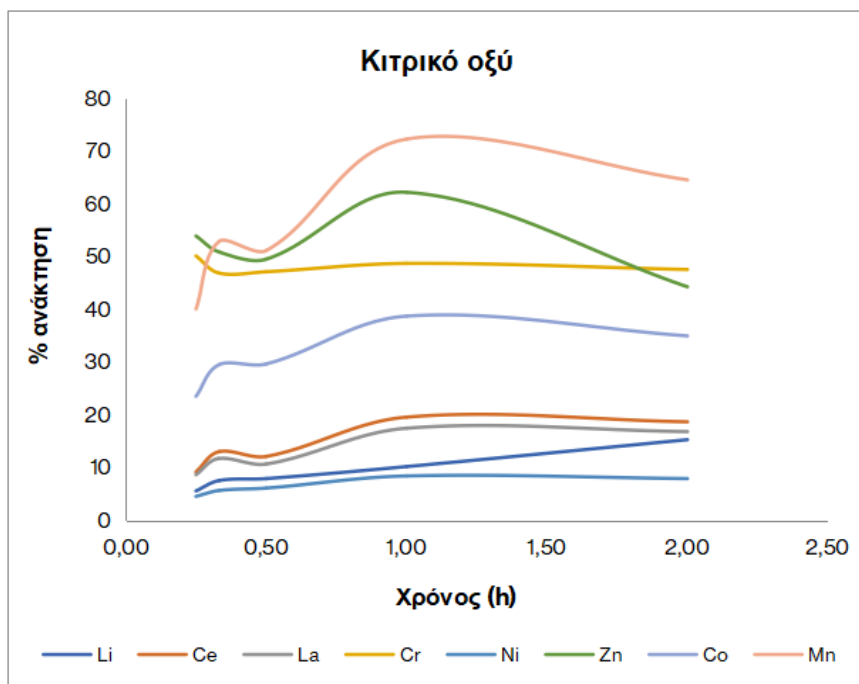
3.2.2. Προσωμοίωση



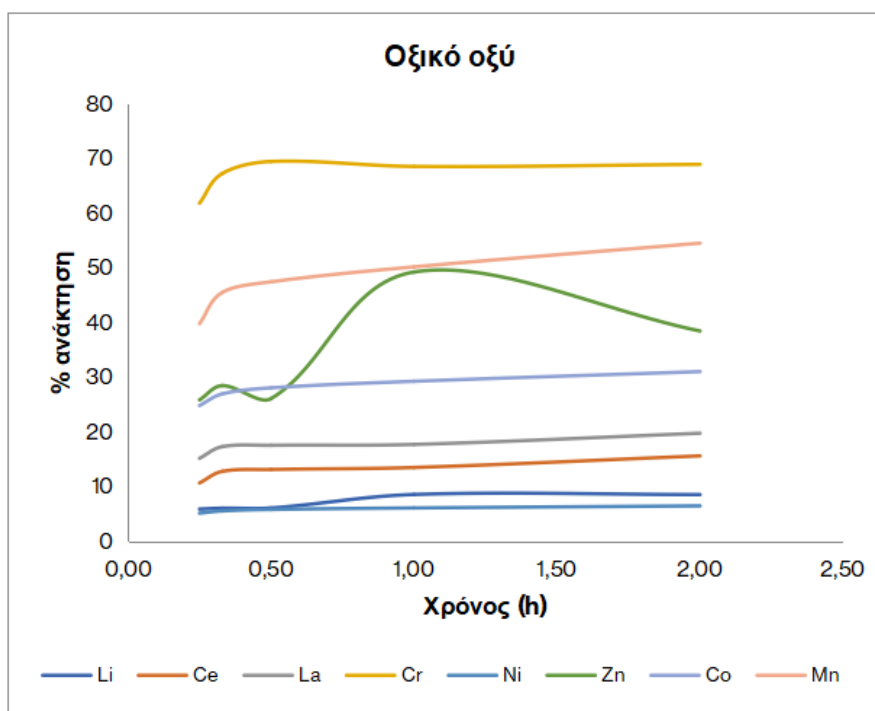
Εικόνα 3.3: Προσωμοίωση ανάκτησης Mn συναρτήσει της περιεκτικότητας του οξέος

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1. Η επίδραση του χρόνου στην απόδοση εκχύλισης του κιτρικού οξέος (ca) και του οξικού οξέος (aa) (S/L αναλογία: 0,5 g/50 mL, θερμοκρασία: 60°C, συγκέντρωση οξέος: 10 %)

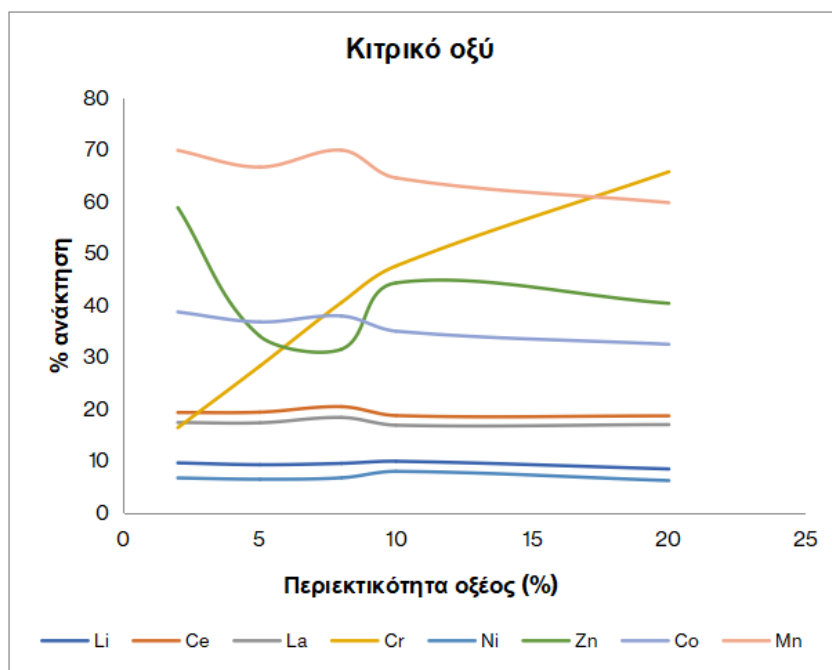


Γράφημα 4.1: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο τον χρόνο με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ

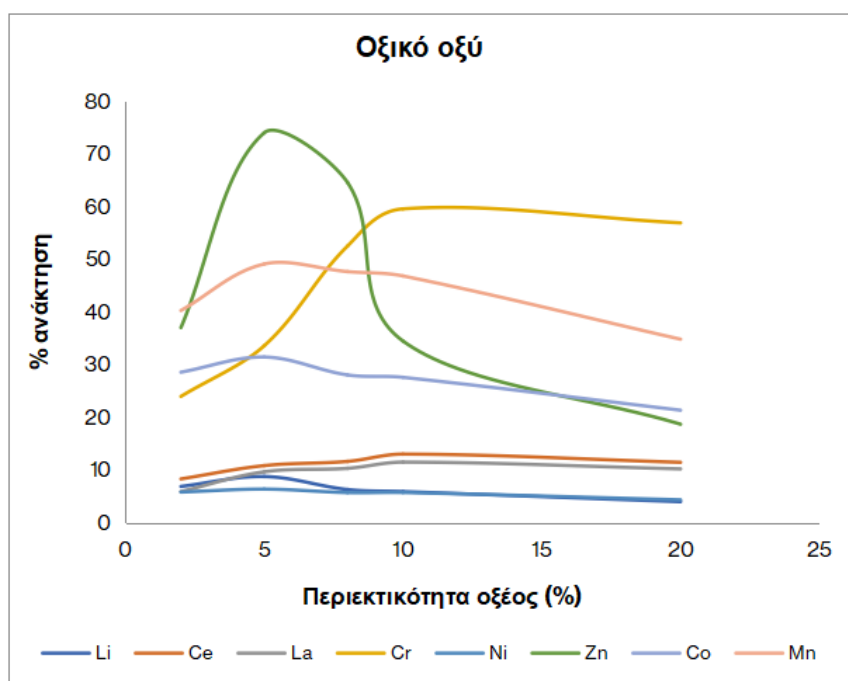


Γράφημα 4.2: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο τον χρόνο με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ

4.2. Η επίδραση της περιεκτικότητας του οξέος στην απόδοση εκχύλισης του κιτρικού οξέος (ca) και του οξικού οξέος (aa) (S/L αναλογία: 0,5 g/50 mL, χρόνος: 2ώρες (2h), θερμοκρασία: 60°C)

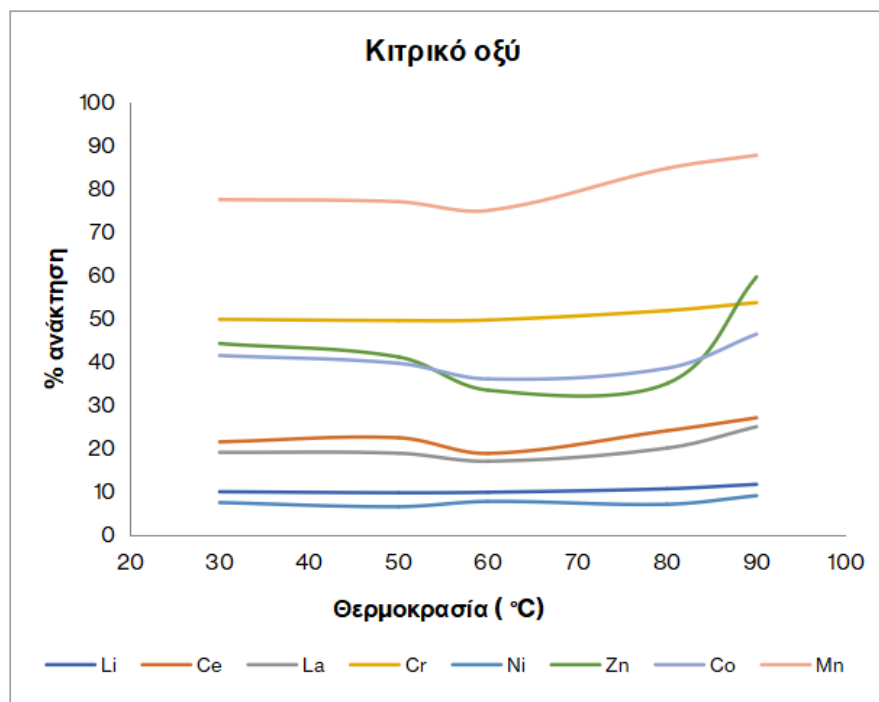


Γράφημα 4.3: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την περιεκτικότητα του οξέος με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ

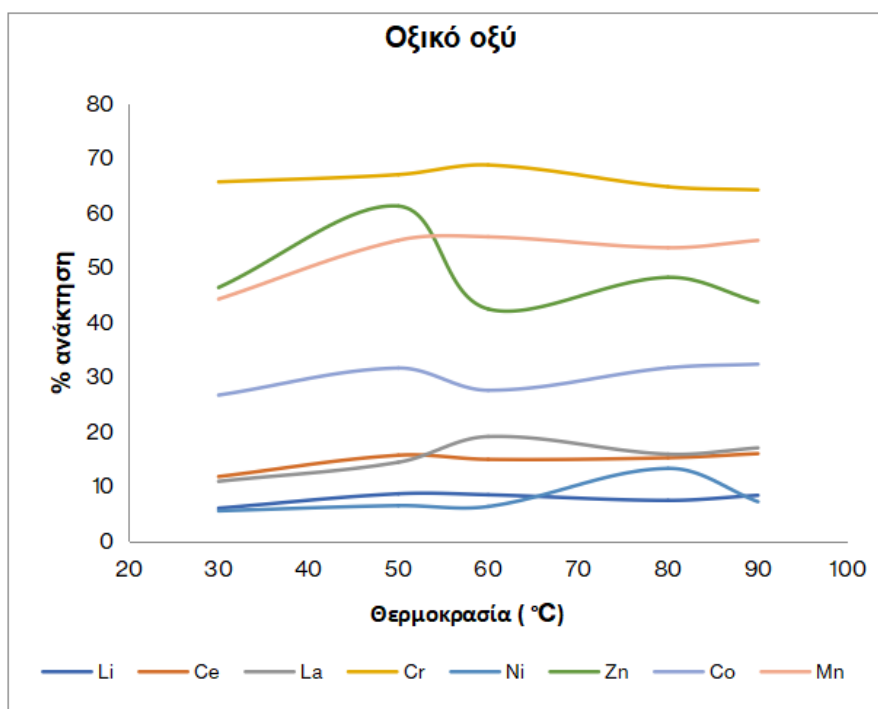


Γράφημα 4.4: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την περιεκτικότητα του οξέος με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ

4.3. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση εκχύλισης του κιτρικού οξέος (ca) και του οξικού οξέος (aa) (S/L αναλογία: 0,5 g/50 mL, χρόνος: 2 ώρες (2h), συγκέντρωση οξέος: 10 %)

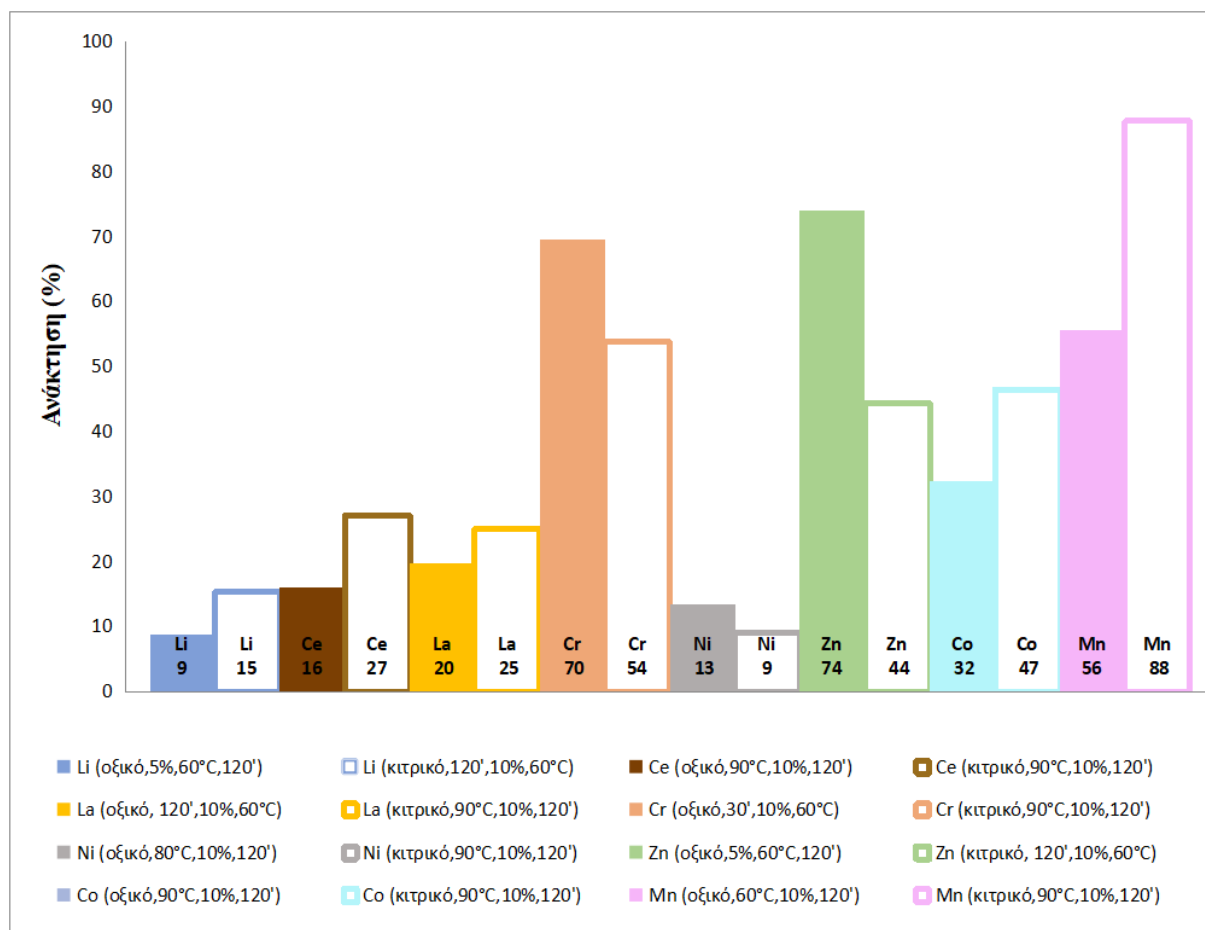


Γράφημα 4.5: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την θερμοκρασία με μέσο εκχύλισης κιτρικό οξύ



Γράφημα 4.6: Διάγραμμα % ανάκτησης των στοιχείων με παράμετρο την θερμοκρασία με μέσο εκχύλισης οξικό οξύ

4.4. Η υψηλότερη % αποτελεσματικότητα εκχύλισης, για το κιτρικό οξύ (ca) και οξικό οξύ (aa) για τις αντίστοιχες πειραματικές παραμέτρους, για κάθε μεμονωμένο στοιχείο που μελετάται.



Γράφημα 4.7: Μέγιστα ποσοστά ανάκτησης από εκχύλιση με κιτρικό και οξικό οξύ

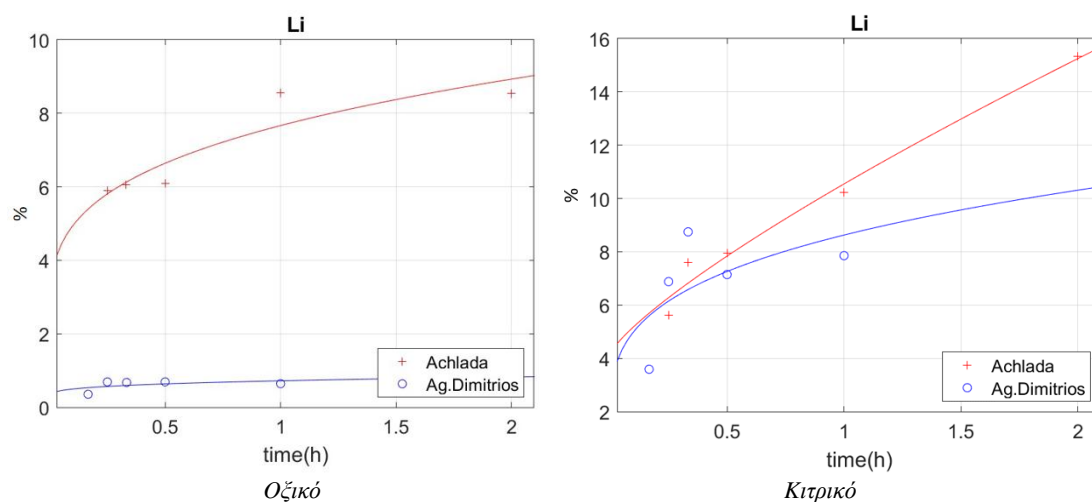
Στο Γράφημα 4.7 παρουσιάζεται ένα ραβδόγραμμα στο οποίο απεικονίζονται τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης των στοιχείων που προκύπτουν από όλες τις παραμέτρους για το οξικό και το κιτρικό οξύ αντίστοιχα. Αυτό το ραβδόγραμμα δημιουργήθηκε προκειμένου να υπάρξει σύγκριση στα αποτελέσματα των εκχυλίσεων των μελετούμενων καρβοξυλικών οξέων και αναγνώριση του ποσοστού επιτυχίας ανάκτησης του κάθε στοιχείου μέσω συγκεκριμένων συνθηκών παραμέτρων. Με βάση τα δεδομένα που παρουσιάζονται γίνεται αντιληπτό ότι μόνο για το χρώμιο (Cr), το νικέλιο (Ni) και τον ψευδάργυρο (Zn) τα ποσοστά ανάκτησής τους προκύπτουν από εκχύλιση με οξικό οξύ, με τα ποσοστά του χρωμίου και του ψευδαργύρου να ανέρχονται περίπου στο 70% και 74% αντίστοιχα. Όλα τα υπόλοιπα στοιχεία που μελετήθηκαν παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης στα πειράματα που έγινε χρήση κιτρικού οξέος, με το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης να ανέρχεται περίπου στο 88% και να εμφανίζεται στο

μαγγάνιο (Mn). Αυτό είναι και το στοιχείο με την μεγαλύτερη επιτυχία ανάκτησης από όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές παραμέτρους και οι συνθήκες στις οποίες επιτεύχθηκε αυτό το ποσοστό ανάκτησης είναι από εκχύλιση με κιτρικό οξύ, θερμοκρασία 90°C, περιεκτικότητα οξέος 10% και χρόνο παραμονής στο υδατόλουτρο 120 λεπτά. Για την ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας το οξύ που προσφέρει μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης είναι για τα περισσότερα στοιχεία το κιτρικό οξύ. Το οξικό οξύ στη συγκεκριμένη ιπτάμενη τέφρα προτιμάται μόνο για την ανάκτηση ψευδαργύρου (Zn), χρωμίου (Cr) και νικελίου (Ni).

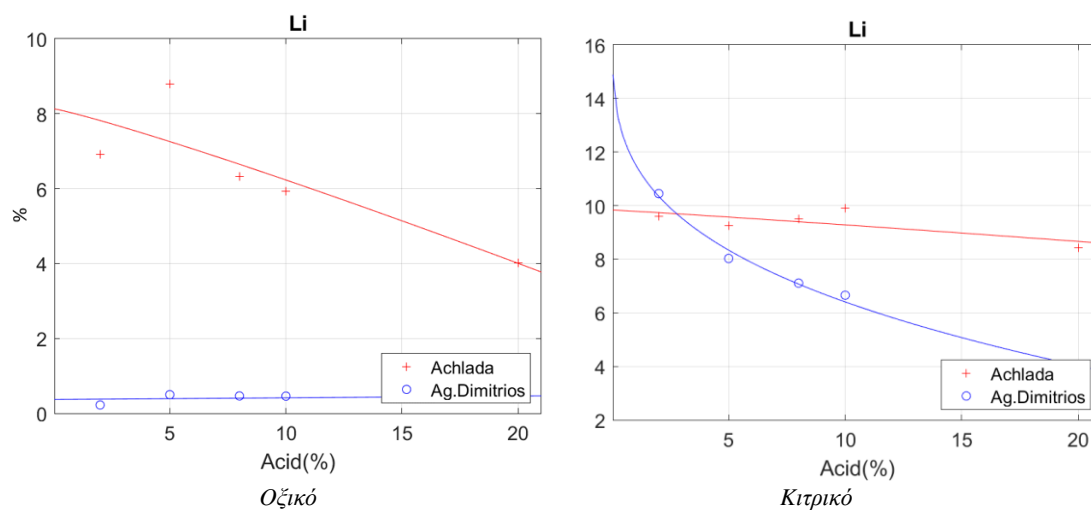
Από την ανάλυση των δεδομένων με μεθόδους στατιστικής προσομοίωσης και πιο συγκεκριμένα με την εφαρμογή των μεθόδων Monte Carlo (MC) προέκυψαν τα γραφήματα που παρουσιάζονται στο παράρτημα (Κεφάλαιο 5). Λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται στην ομοιόμορφη κατανομή πιθανότητας. Η ομοιόμορφη κατανομή συμβάλει προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη προσαρμογή της συμπεριφοράς των πειραματικών δειγμάτων. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου στατιστικής προσομοίωσης MC έγιναν πολλές επαναλήψεις προκειμένου να υπάρξει η βέλτιστη καμπύλη προσαρμογής, η οποία πρόκειται για ένα μοντέλο εκτίμησης της συμπεριφοράς του ποσοστού ανάκτησης του κάθε στοιχείου σε ενδεχόμενη μεταβολή των παραμέτρων. Τόσο η ομοιόμορφη κατανομή όσο και η στατιστική προσομοίωση MC έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση των επαναλήψεων και κατά συνέπεια αυτού, περιορίζεται το σφάλμα, ο χρόνος και το κόστος της πειραματικής διαδικασίας.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

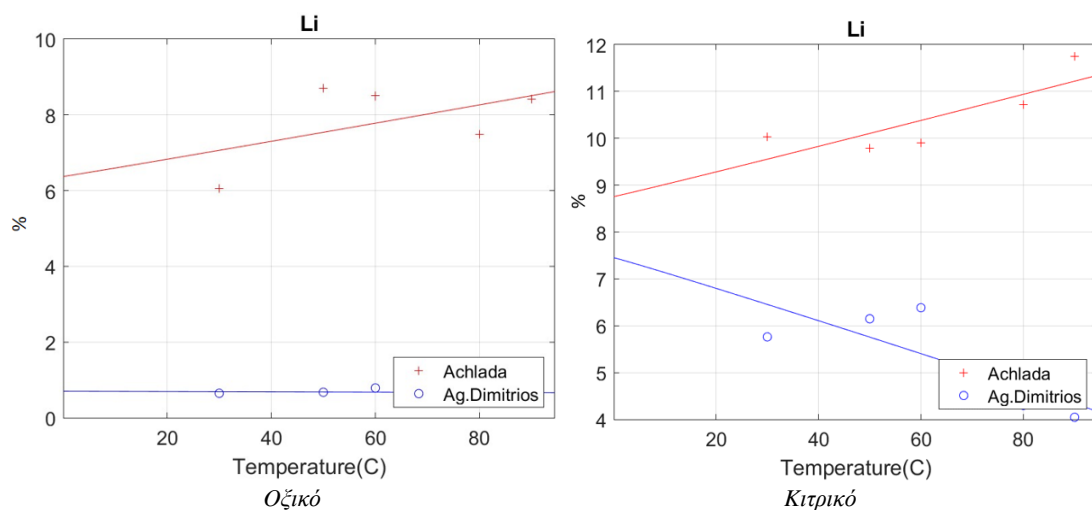
Γραφήματα στατιστικής προσημείωσης



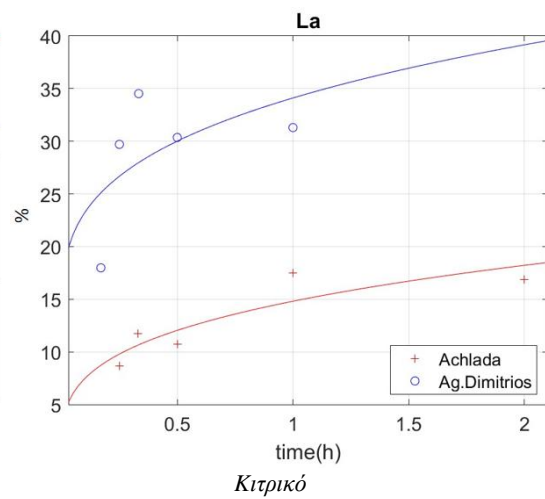
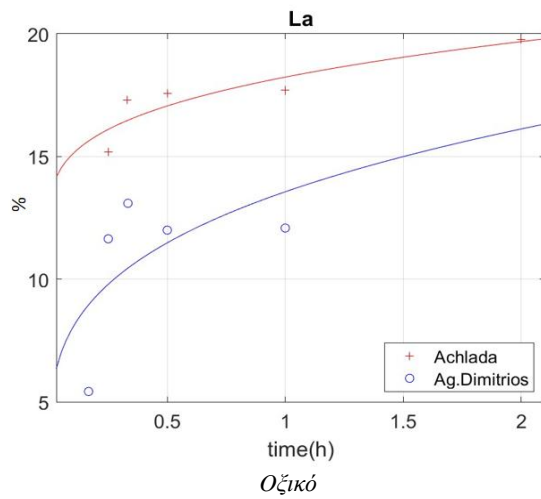
Εικόνα 5.1: Επίδραση χρόνου για Li



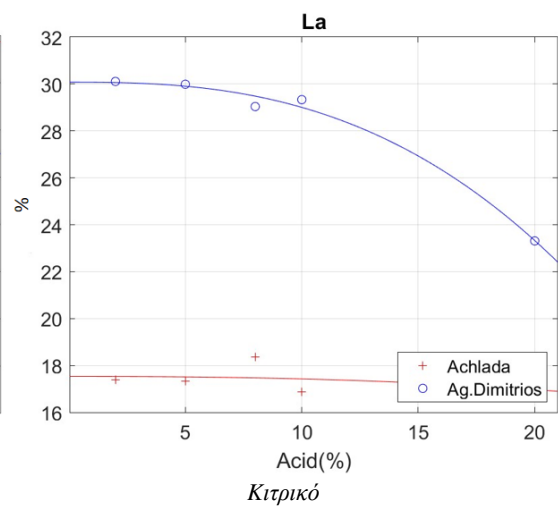
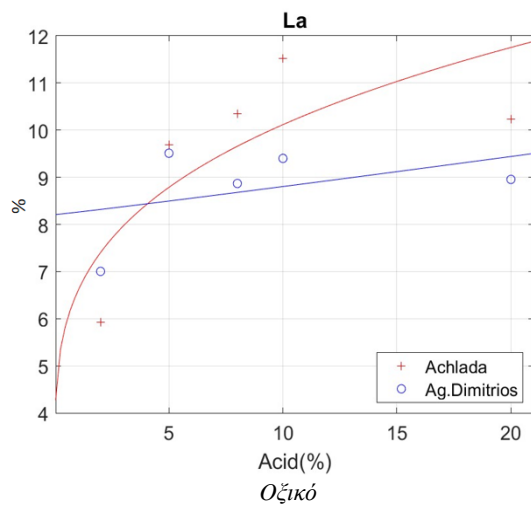
Εικόνα 5.2: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Li



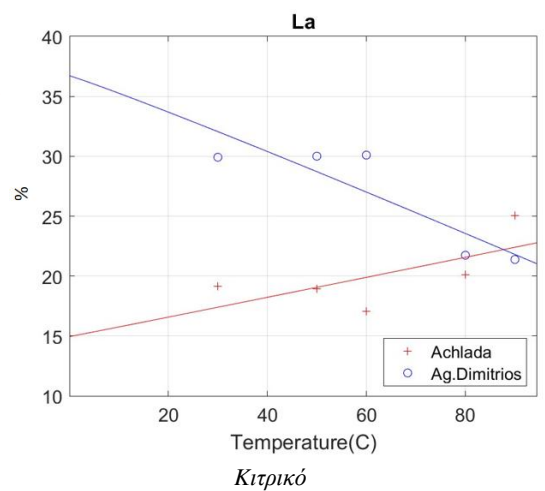
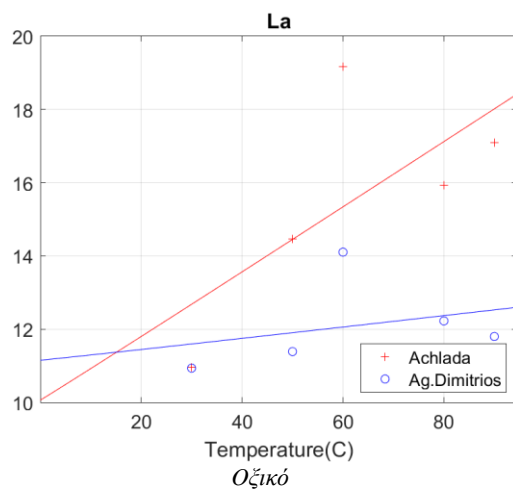
Εικόνα 5.3: Επίδραση θερμοκρασίας για Li



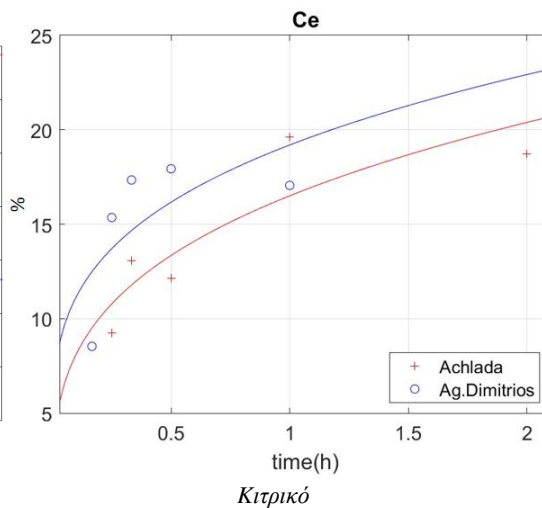
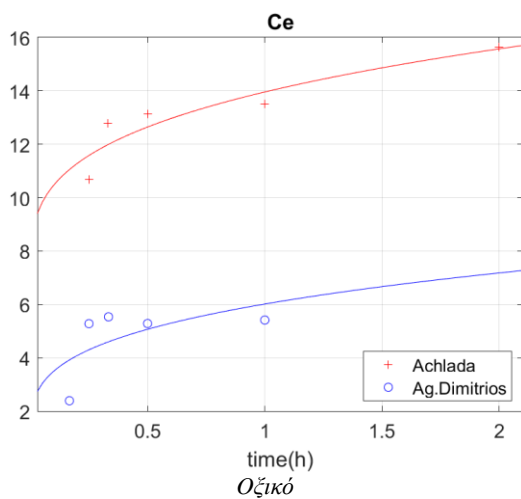
Εικόνα 5.4: Επίδραση χρόνου για La



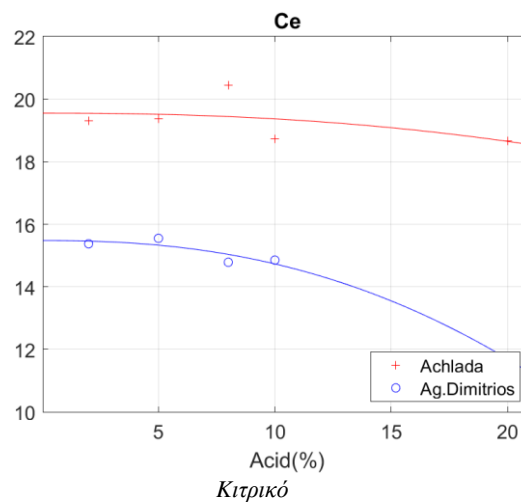
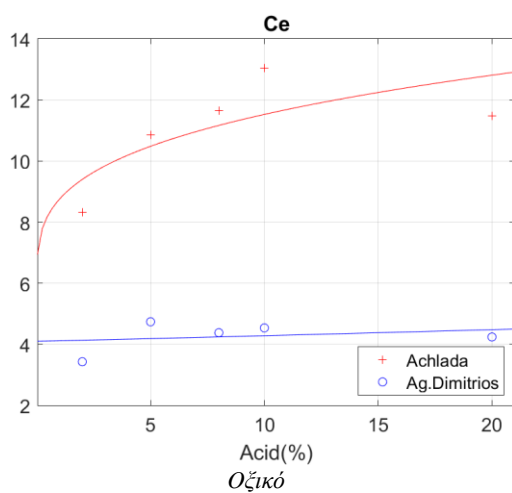
Εικόνα 5.5: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για La



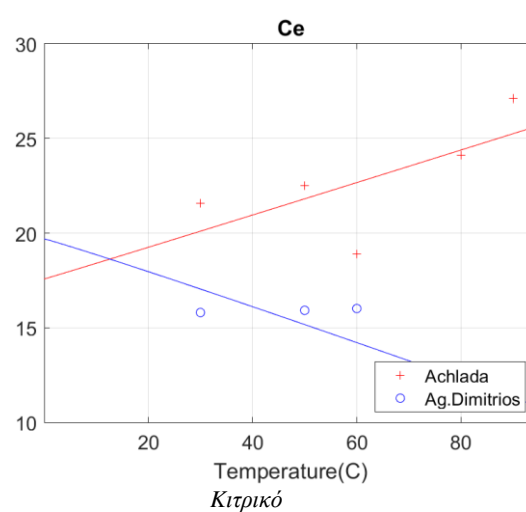
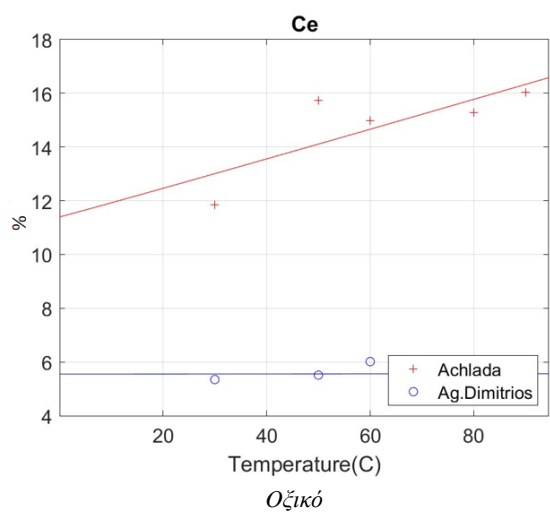
Εικόνα 5.6: Επίδραση θερμοκρασίας για La



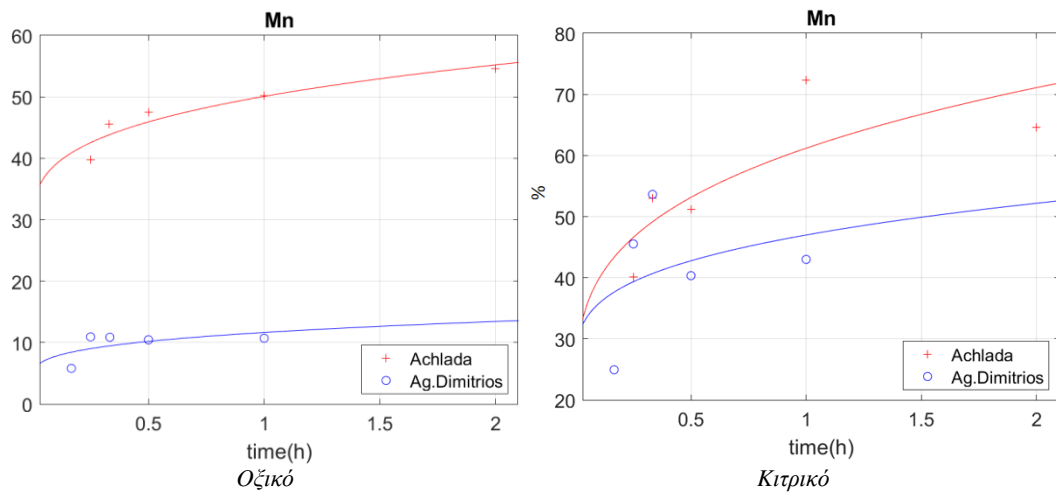
Εικόνα 5.7: Επίδραση χρόνου για Ce



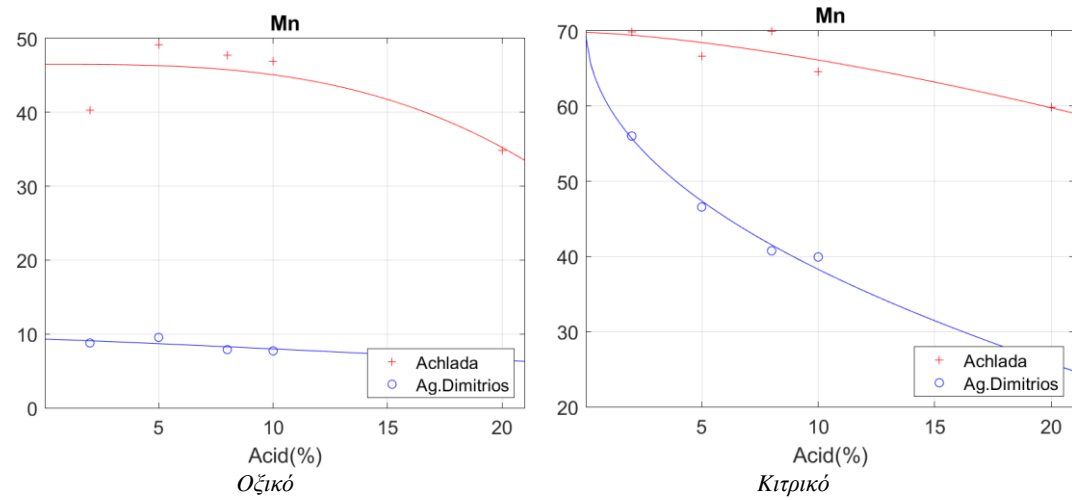
Εικόνα 5.8: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Ce



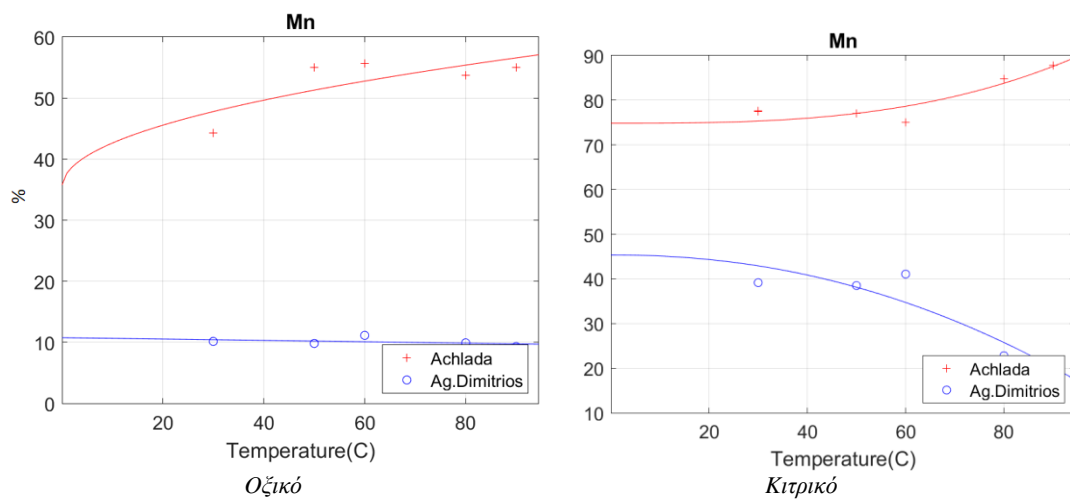
Εικόνα 5.9: Επίδραση θερμοκρασίας για Ce



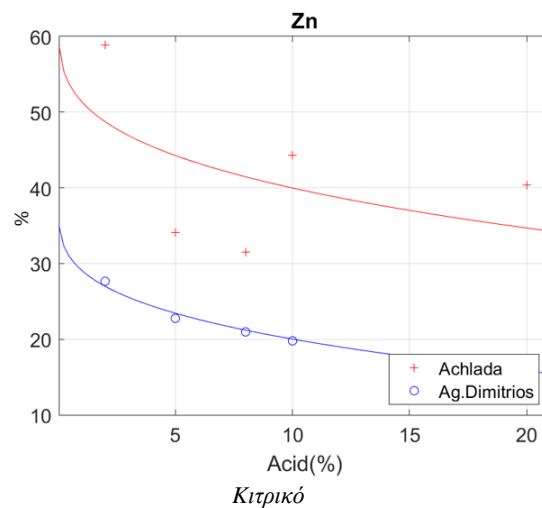
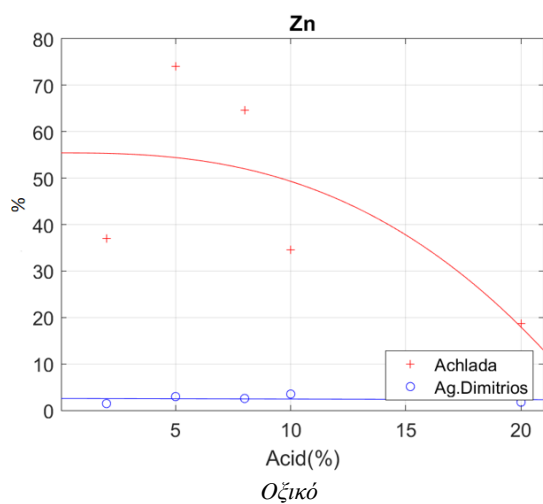
Εικόνα 5.10: Επίδραση χρόνου για Mn



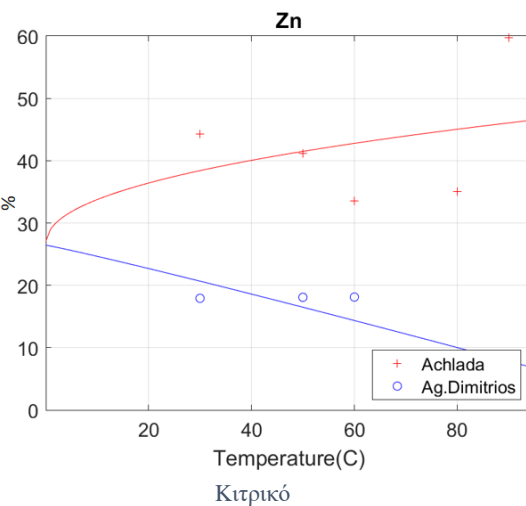
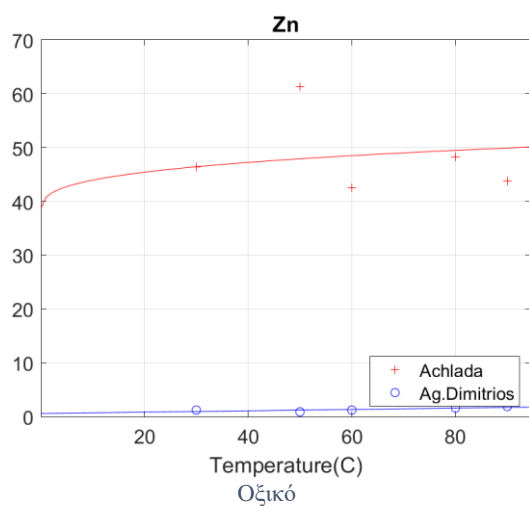
Εικόνα 5.11: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Mn



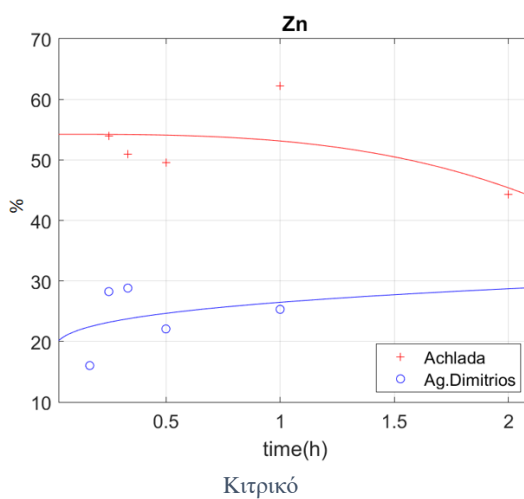
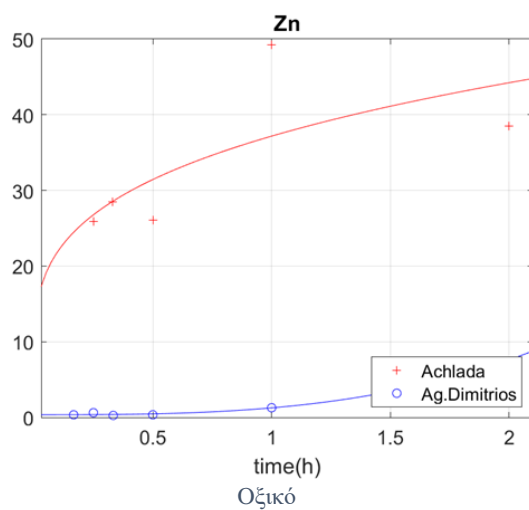
Εικόνα 5.12: Επίδραση θερμοκρασίας για Mn



Εικόνα 5.13: Επίδραση περιεκτικότητας του οξέος για Zn



Εικόνα 5.14: Επίδραση θερμοκρασίας για Zn



Εικόνα 5.15: Επίδραση χρόνου για Zn

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions, J. Kirchherr, D. Reike, M. Hekkert, Resources, Conservation and Recycling, Pages 221-232, Volume 127, 2017
- [2] The Energy & Raw Materials Factory: Role and Potential Contribution to the Circular Economy of the Netherlands, K. Leeuwen, E. Vries, S. Koop & Kees Roest, pages 786 -795, Volume 61, 2018
- [3] Metal recovery from municipal solid waste incineration fly ash as a tool of circular economy, T. Bakalár, Henrieta Pavolová, Zuzana Hajduová , Roman Lacko, Kamil Kyšľa, , Pages 221-232, Volume 127, 2017
- [4] Critical Raw Materials, CRM Alliance, Pages 9-15, 2017
- [5] Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials, W. L. Filho, R. Kotter, P. G. Özuyar, I. R. Abubakar, J. H. P. P. Eustachio and N. R. Matandirotya, pages 15-16, 2023
- [6] Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, Hydrometallurgy, Volume 73, Pages 237-244, 2004
- [7] Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. R. Kumar, K. Yoo, J. Y. Lee, Hydrometallurgy, Volume 165, Pages 2-26, 2016
- [8] A. Strategic mineral resources: Availability and future estimations for the renewable energy sector. Calvo, G.; Valero, Page 41, 2021
- [9] Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review, S. Sinha, A. P. Meshram, B. D. Pandey, Hydrometallurgy, Pages 47-59, Volume 160, 2016
- [10] Journal of Magnetism and Magnetic Materials Nd₂Fe₁₄B permanent magnets substituted with non-critical light rare earth elements (Ce, La): A review, G. Delette, Pages 170-768, Volume 577, 2023
- [11] How Cerium and Lanthanum as Coproducts Promote Stable Rare Earth Production and New Alloys, Research Article, Z. C. Sims, M. S. Kesler, H. B. Henderson, E. Castillo, T. Fishman, D. Weiss, P. Singleton, R. Eggert, S. K. McCall and O. Rios, Volume 8, pages 1225–1234, 2022
- [12] Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, Hydrometallurgy, Pages 237-244, Volume 73, 2004
- [13] A literature review of cerium recovery from different aqueous solutions, E. Allahkarami, B. Rezai, , Pages 104-956, Volume 9, 2021
- [14] Chromium in Agricultural Soils and Crops: A Review, A. Ertani, A. Mietto, M. Borin, S. Nardi, page 190, Volume 228, 2017
- [15] Comparison of different MSWI fly ash treatment processes on the thermal behavior of As, Cr, Pb and Zn in the ash., W. Chen, G. M. Kirkelund, P. E. Jensen, L. M. Ottosen, Pages 240-251, Volume 68, 2017
- [16] Advances in Methods for Recovery of Ferrous, Alumina, and Silica Nanoparticles from Fly Ash Waste, V. K. Yadav and M. H. Fulekar Pages 384-420, 2020
- [17] Simultaneous recovery of vanadium and nickel from power plant fly-ash: Optimization of parameters using response surface methodology, E. Nazari, F. Rashchi, M. Saba, S.M.J. Mirazimi, Pages 2687-2696, Volume 34, 2014

- [18] Zinc speciation in fly ash from MSWI using XAS - novel insights and implications, J. Rissler, K. K. Fedje , K. Klementiev, B. Ebin, C. Nilsson, H. M. Rui, T. M. Klufthaugen, S. Sala, I. Johansson, Pages 135-203, Volume 477, 2024
- [19] A Novel Technology for the Recovery of Zinc from the Zinc Leaching Residue by the Bottom-blown Reduction, Z. Zhang, W. Li, J. Zhan, G. Li, Z. Zhao, J. Y. Hwang, Pages 380-387, Volume 477, 2020
- [20] Leaching optimization of municipal solid waste incineration ash for resource recovery: A case study of Cu, Zn, Pb and Cd, J. Tang, B. M. Steenari, Pages 315-322, Volume 48, 2016
- [21] Chromium and cobalt levels among dental technicians in the northern, Z. A. Hourani, M. A. Sarhani, A.A. Khatib, Pages 201-216, 2013
- [22] Recovery of Cobalt from Secondary Resources: A Comprehensive Review, M. Chandra, D. Yu, Q. Tian, X. Guo, Pages 679-700, 2021
- [23] Functions of manganese in reproduction, J. M. Studer, W. P. Schweer, N. K. Gabler, J. W. Ross, Volume 238, Pages 106-924, 2022
- [24] Silicomanganese production utilising local manganese ores and manganese rich slag, A. Ahmed, S. Ghali, M. K. El-Fawakhry, H. El-Faramawy, M. Eissa, Pages 310-320, 2013
- [25] Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution, Wensheng Zhang, Chu Yong Cheng, Hydrometallurgy, Pages 160-177, Volume 89, 2007
- [26] Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique. A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. van Dyk. Hydrometallurgy 157 Pages 348–355, 2015
- [27] Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. X. Chen, T. Zhou, J. Kong, H. Fang, Y. Chen. Separation and Purification Technology 141, Pages 76–83, 2015
- [28] Supplementary XRD Theory, J. Hunt, 2008
- [29] A new theory for X-ray diffraction, Paul F. Fewster, Pages 257-282, Volume 70, 2014
- [30] Theory of XRF, P. B. Almelo, Netherlands: PANalytical BV, 2006
- [31] ICP-MS for the analysis at the nanoscale – a tutorial review, B. Meermann and V. Nischwitz, J. Anal. At. Spectrom., Pages 1432-1468, 2018
- [32] Development and validation of single particle ICP-MS for sizing and quantitative determination of nano-silver, R. J. B. Peters, Z. H. Rivera, G. van Bommel, H. J. P. Marvin, S. Weigel, H. Bouwmeester, pages 3875–3885, Volume 406, 2014
- [33] Theory, Design, and Operation of a Dynamic Reaction Cell for ICP-MS, Scott D. Tanner, V. I. Baranov, P. E. Sciex Instruments, 71 Four Valley Drive, Concord, Ontario, Canada, Volume 20, 2001
- [34] Practical Guide to ICP-MS, An Overview of ICP Mass Spectrometry, R. Thomas, Pages 158-162, 2023
- [35] A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching. H. Rezaei , S. Z. Shafaei , H. Abdollahi , A. Shahidi, S. Ghassa. Fuel pages 312, 2022
- [36] An Efficient Approach for Lithium and Aluminum Recovery from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Intensified Acid Leaching Processes. S. Li, S. Qin, L. Kang, J. Liu, J. Wang and Y. Li., Hebei University of Engineering, pages 272, 2017

- [37] Aqueous leaching of lithium from simulated pyrometallurgical slag by sodium sulfate roasting. N. Li, J. Guo, Z.Chang, H. Dang, X. Zhao, S. Ali, W. Li, H. Zhoua and C. Sun., page 9, 2019
- [38] Removal of lithium and uranium from seawater using fly ash and slag generated in the CFBC technology. T. Kalak, and Y. Tachibana, page 11, 2021
- [39] Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash. P. Hua, X. Houa, J. Zhanga , S. Lia , H. Wuc , A. J. Damøc, H. Lia, Q. Wud , X. Xid International Journal of Coal Geology, pages 27–34, 2018
- [40] Extraction of alumina from coal fly ash using an acid leach-sinter-acid leach technique. A. Shemi, S. Ndlovu, V. Sibanda, L.D. van Dyk. Hydrometallurgy, pages 348–355, 2015
- [41] Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes. X. Chen, T. Zhou, J. Kong, H. Fang, Y. Chen. Separation and Purification Technology pages 76–83, 2015
- [42] Spent-medium leaching of germanium, vanadium and lithium from coal fly ash with biogenic carboxylic acids and comparison with chemical leaching, H. Rezaei, S. Ziaedin, Shafaei, H. Abdollahi , S. Ghassa , Z. Boroumand , A. F. Nosratabad, Hydrometallurgy pages 217, 2023
- [43] Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. L. T. Peiró, G. Villalba, Méndez , R. U. Ayres, volume 65, pages 986–996, 2013
- [44] Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. Victoria Flexer, Celso Fernando Baspineiro, Claudia Inés Galli. Science of the Total Environment 639 pages 1188–1204, 2018
- [45] Lithium leaching recovery and mechanisms from density fractions of an Illinois Basin bituminous coal. W. Zhang, A. Noble, X. Yang, R. Honaker. Fuel 268 pages 117-319, 2020
- [46] A novel approach for lithium recovery from waste lithium-containing aluminum electrolyte by a roasting-leaching process, S. Wu, W. Tao, Y. Zheng, H. Ge, J. He, Y. Yang, Z. Wang, Waste Management 134, pages 89–99, 2021
- [47] Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management, Review, Volume 3, pages 267–283, 2016
- [48] A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching. H. Rezaei, S. Z. Shafaei, H. Abdollahi, A. Shahidi, S. Ghassa, Fuel 312, pages 122-844, 2021
- [49] Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash, P. Hua, X. Houa, J. Zhanga , S. Lia , H. Wuc , A. J. Damøc, H. Lia, Q. Wud, X. Xid. International Journal of Coal Geology 189, pages 27–34, 2018