



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

<<Λίθιο στις ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, περιεκτικότητες, μορφές εμφάνισης και δοκιμές εκχύλισης>>

Κυτέα Ιωάννα-Μαρία

Τασσιού Αντωνία

Επιβλέπουσα: κα Πεντάρη Δέσποινα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	σελ. 4
Εισαγωγή	σελ. 5
Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό Μέρος	σελ. 7
1.1 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας	σελ. 7
1.1 Λίθιο	σελ. 8
1.1.2 Ιπτάμενη τέφρα	σελ. 9
1.1.3 Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας	σελ. 9
1.2 Κυκλική Οικονομία	σελ. 10
1.3 Τεχνικές Ανάλυσης.....	σελ. 11
1.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	σελ. 11
1.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)	σελ. 12
1.3.3 Φασματοσκοπία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	σελ. 13
1.3.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	σελ. 13
1.3.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ	σελ. 14
1.4 Δοκιμές εκχύλισης με οξέα	σελ. 15
1.5 Μελέτη της επίδρασης της T, του t και της C του οξέος στην εκχύλιση.....	σελ. 16
Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματικό Μέρος και Δειγματοληψία	σελ. 17
2.1 Ορυκτολογική Ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	σελ. 18
2.1.1 Ανάλυση	σελ. 18
2.1.2 Προετοιμασία δειγμάτων	σελ. 18
2.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF).....	σελ. 19
2.2.1 Ανάλυση	σελ. 19
2.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων	σελ. 19
2.3 Φασματοσκοπία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	σελ. 20
2.3.1 Ανάλυση.....	σελ. 20
2.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων	σελ. 21

2.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	σελ. 21
2.4.1 Ανάλυση	σελ. 21
2.4.2 Προετοιμασία δειγμάτων	σελ. 21
2.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ	σελ. 22
2.5.1 Ανάλυση	σελ. 22
2.5.2 Προετοιμασία δειγμάτων	σελ. 23
2.6 Εκχυλίσεις με επίδραση υδροχλωρικού οξέος (HCl), υδροφθορικού οξέος (HF) και κιτρικού οξέος (CA)	σελ. 23
2.7 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση	σελ. 24
Κεφάλαιο 3^ο: Αποτελέσματα	σελ. 26
3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD)	σελ. 26
3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης (XRF)	σελ. 29
3.3 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού Li με ICP-MS	σελ. 30
3.4 Αποτελέσματα FTIR	σελ. 31
3.5 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης	σελ. 33
3.6 Αποτελέσματα εκχυλίσεων με οξέα	σελ. 35
3.7 Αποτελέσματα εκχυλίσεων, επίδραση T, t, C	σελ. 36
Κεφάλαιο 4^ο: Συμπεράσματα	σελ. 41
Βιβλιογραφίες	σελ. 43

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.2: Παράμετροι πειράματος	σελ. 24
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης για τις τέφρες	σελ. 26
Πίνακας 3.2: Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (%) και απώλεια πύρωσης (LOI), από χημική ανάλυση XRF	σελ. 28

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1.1: Ο στρατηγικός ρόλος των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών.....σελ.	8
Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση του κύκλου ζωής των πόρων στο μοντέλο κυκλικής οικονομίας.....σελ.	11
Εικόνα 2.1: Περιοχές δειγματοληψίας.....σελ.	17
Εικόνα 2.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ.....σελ.	18
Εικόνα 2.3: Φασματόμετρο φθορισμού.....σελ.	19
Εικόνα 2.4: Φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας.....σελ.	20
Εικόνα 2.5: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser.....σελ.	21
Εικόνα 2.6: Σύστημα φασματοσκοπίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για ακριβή ανάλυση.....σελ.	22

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας ανάκτησης ενός μετάλλου στρατηγικής σημασίας, του λιθίου, από ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την καύση ελληνικού λιγνίτη. Μελετήθηκαν δείγματα ιπτάμενης τέφρας από τις περιοχές της Αχλάδας, του Αγίου Δημητρίου και του Αμυνταίου. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης με ανόργανα οξέα (HCl και HF) και κιτρικό οξύ. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν:

1. Χαρακτηρισμός των δειγμάτων:

- Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
- Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας του Li με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)
- Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λείζερ

2. Εκχυλίσεις με:

- Υδροχλωρικό οξύ (HCl)
- Υδροφθορικό οξύ (HF)
- Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$)

3. Μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση.

Οι συγκεντρώσεις λιθίου στα αναλυθέντα δείγματα κυμαίνονταν από 126 έως 256 mg/kg, υποδεικνύοντας εμπλουτισμό σε σχέση τόσο με τους παγκόσμιους μέσους όρους τέφρας γαιάνθρακα, (συντελεστής εμπλουτισμού >1) όσο και με τον φλοιό της Γης (συντελεστής εμπλουτισμού >2). Το λίθιο φαίνεται να σχετίζεται κυρίως με το άμορφο κλάσμα που υπάρχει στα δείγματα. Η υψηλότερη ανάκτηση παρατηρήθηκε στην εκχύλιση με HF και ήταν 79,9%.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα, με την πρόοδο της τεχνολογίας, οι άνθρωποι στις ανεπτυγμένες χώρες έχουν ευρεία πρόσβαση σε τεχνολογικά προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως υπολογιστές, τηλεοράσεις, έξυπνα κινητά τηλέφωνα, ηλεκτρικά αυτοκίνητα και φωτοβολταϊκά συστήματα. Αυτές οι τεχνολογικές εφαρμογές απαιτούν εξειδικευμένα υλικά, τα οποία βασίζονται σε μέταλλα στρατηγικής σημασίας, όπως το λίθιο, το οποίο αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας (USGS, 2023). Η παρούσα διπλωματική εργασία, λοιπόν, εξετάζει τη συγκέντρωση και τις μορφές εμφάνισης του λιθίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας που προέρχονται από την καύση λιγνιτών (Koutsoupa et al., 2018). Αξίζει να σημειωθεί ότι πλέον η Ελλάδα βρίσκεται στη διαδικασία απολιγνιτοποίησης με στόχο τη διακοπή λειτουργίας όλων των λιγνιτικών σταθμών έως το 2028, γεγονός που συνεπάγεται τη σταδιακή μείωση και τελική διακοπή της παραγωγής ιπτάμενης τέφρας, η οποία στο παρελθόν έφθανε τους 12 εκατομμύρια τόνους ετησίως (IEA, 2024).

Η αυξανόμενη ζήτηση για πράσινη και ανανεώσιμη ενέργεια, καθώς και η στροφή προς τη βιώσιμη ανάπτυξη, έχουν καταστήσει το λίθιο θεμελιώδες στοιχείο για την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας (Nazar et al., 2018). Οι περισσότερες σύγχρονες μπαταρίες, που χρησιμοποιούνται τόσο στα ηλεκτρικά οχήματα όσο και στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, βασίζονται στο λίθιο (Scrosati et al., 2011). Ως εκ τούτου, η εξασφάλιση βιώσιμων και οικονομικά αποδοτικών πηγών λιθίου αποτελεί κρίσιμο ζήτημα για τη βιομηχανία και την ενεργειακή μετάβαση (European Commission, 2020).

Ο λιγνίτης, αν και έχει διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ενέργειας, συνδέεται με σημαντικές περιβαλλοντικές προκλήσεις, όπως οι υψηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και η συσσώρευση αποβλήτων. Ωστόσο, η ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων από τα παραπροϊόντα της λιγνιτικής καύσης μπορεί να προσφέρει μια βιώσιμη λύση, συμβάλλοντας στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος και στην αξιοποίηση χρήσιμων υλικών (Gorman & Werner, 2021). Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στον χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας και την μέτρηση του λιθίου από τις υπό μελέτη περιοχές και στη διερεύνηση τεχνικών εκχύλισης, ενισχύοντας την

προσπάθεια για τη βέλτιστη αξιοποίηση των λιγνιτικών αποβλήτων και τη διασφάλιση στρατηγικών πόρων για το μέλλον (Koutsoupa et al., 2018).

Η μεθοδολογία της μελέτης οργανώθηκε σε τρεις βασικούς άξονες:

1. Χαρακτηρισμός του υλικού, με στόχο τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης, της χημικής σύστασης και της κατανομής του μεγέθους των κόκκων και για την μέτρηση λιθίου. Πραγματοποιήθηκαν:
 - Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
 - Χημική ανάλυση με φασματομετρία φθορισμού ακτίνων X (XRF)
 - Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP -MS), για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου
 - Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
 - Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ
2. Εκχύλιση λιθίου από ιπτάμενη τέφρα με χρήση διαφορετικών οξέων:
 - Υδροχλωρικό οξύ4 (HCl)
 - Υδροφθορικό οξύ (HF)
 - Κιτρικό οξύ (C₆H₈O₇)
3. Μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας (T), του χρόνου (t) και της συγκέντρωσης (C) του οξέος στην εκχύλιση.

Η εργασία δομείται σε τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο παρατίθεται το θεωρητικό πλαίσιο που αφορά τη σύσταση και τις ιδιότητες των ιπτάμενων τεφρών, καθώς και τον ρόλο του λιθίου ως στρατηγικού μετάλλου. Το δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνει την αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε, ενώ στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων και των δοκιμών, συνοδευόμενα από σχετική συζήτηση και ερμηνεία. Στη συνέχεια, στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα και τέλος οι βιβλιογραφικές αναφορές.

Κεφάλαιο 1^ο: Θεωρητικό μέρος

1.1 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας

Τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας είναι απαραίτητα για τη σύγχρονη τεχνολογία και τη βιομηχανία, καθώς διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη καινοτόμων εφαρμογών. Χαρακτηρίζονται από την υψηλή οικονομική τους αξία και τη σπανιότητά τους, γεγονός που τα καθιστά κρίσιμα για τη βιώσιμη ανάπτυξη και την ενεργειακή μετάβαση (USGS, 2023· Gorman & Werner, 2021). Το λίθιο, για παράδειγμα, είναι απαραίτητο για την παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικά οχήματα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (Vega-Muratalla, Ramírez-Márquez, Lira-Barragán, & Ponce-Ortega, 2024). Παράλληλα, μέταλλα όπως το γάλλιο, το τιτάνιο και το ζirkόνιο αξιοποιούνται σε τομείς όπως η αεροδιαστημική, οι τηλεπικοινωνίες και η αμυντική βιομηχανία (European Commission, 2020). Η ζήτηση για αυτά τα μέταλλα αυξάνεται ραγδαία, ενισχύοντας τη στρατηγική τους σημασία και καθιστώντας την εξασφάλιση των αποθεμάτων τους ζήτημα παγκόσμιας οικονομικής σημασίας (USGS, 2023).

Στην εικόνα 1.1 απεικονίζεται ο στρατηγικός ρόλος των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών, δείχνοντας τις βιομηχανίες που εξαρτώνται από αυτά, όπως η ανανεώσιμη ενέργεια, τα ηλεκτρικά οχήματα, η αεροδιαστημική, οι τηλεπικοινωνίες και η άμυνα.



Εικόνα 1.1: Ο στρατηγικός ρόλος των κρίσιμων ορυκτών πρώτων υλών.

1.1.1: Λίθιο

Το λίθιο, όπως αναφέρθηκε ανωτέρω, αποτελεί το πλέον διαδεδομένο μέταλλο στη σύγχρονη βιομηχανία για νέες ενεργειακές εφαρμογές παγκοσμίως. Αρχικά, η κύρια χρήση του ήταν στην παραγωγή γράσων για κινητήρες αεροσκαφών και άλλες παρόμοιες εφαρμογές (Meshram et al., 2014). Στη βιομηχανία ηλεκτρικών οχημάτων, οι μπαταρίες λιθίου είναι πολύ διαδεδομένες. Επίσης, το λίθιο χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές συσκευές, σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και σε ειδικά κράματα (όπως αλουμίνιο-λίθιο), τα οποία έχουν υψηλή αναλογία αντοχής προς βάρος, κάνοντάς τα ιδανικά για αεροσκάφη και διαστημόπλοια (Scrosati et al., 2011· Vikström et al., 2013). Παράλληλα, συμβάλλει στη βελτίωση της αντοχής και της θερμοανθεκτικότητας σε προϊόντα όπως γυάλινα σκεύη και κεραμικά πλακίδια (Meshram et al., 2014). Το ανθρακικό λίθιο αξιοποιείται στη θεραπεία διπολικής διαταραχής και άλλων ψυχιατρικών παθήσεων λόγω της ικανότητάς του να σταθεροποιεί τη διάθεση (Malhi et al., 2017). Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι το λίθιο χρησιμοποιείται σε αντιδραστήρες σύντηξης ως πηγή τριτίου, απαραίτητου για τις πυρηνικές αντιδράσεις (Ongena & Van Oost, 2006).

Μέσω των πολλαπλών χρήσεών του, το λίθιο έχει καταστεί απαραίτητο σε παγκόσμια κλίμακα, επηρεάζοντας βιομηχανίες όπως η ηλεκτροκίνηση, η αεροδιαστημική και η αποθήκευση ενέργειας, γεγονός που ενισχύει τη στρατηγική του σημασία και τη γεωπολιτική του αξία.

1.1.2: Ιπτάμενη Τέφρα

Πρόκειται για λεπτόκοκκο υπόλειμμα, γνωστό ως ιπτάμενη τέφρα, το οποίο παράγεται κατά την καύση κονιοποιημένου γαιάνθρακα σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας. Ειδικότερα, η ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση των στείων στρωμάτων που συνεξορύσσονται μαζί με το λιγνίτη και από το ανόργανο μέρος του λιγνίτη (Kavouridis & Koukoulas, 2008). Η ιπτάμενη τέφρα, είτε συλλέγεται με χρήση φίλτρων, είτε παρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και αποτίθεται σε γειτονικές ή απομακρυσμένες περιοχές ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου. (Vamvuka et al., 2006).

Σε παγκόσμιο επίπεδο η 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.

1.1.3: Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας εξαρτάται κυρίως από το είδος του καυσίμου και τις συνθήκες καύσης, ενώ χαρακτηρίζεται από την παρουσία άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων (Vamvuka et al., 2006). Οι κύριες ορυκτολογικές φάσεις περιλαμβάνουν χαλαζία, μουλίτη, οξείδια του σιδήρου και αργιλοπυριτικές ενώσεις. Στην περίπτωση ιπτάμενης τέφρας με χαμηλό βαθμό ενανθράκωσης και αυξημένη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, απαντώνται επιπλέον φάσεις, όπως ανυδρίτης, οξείδιο του ασβεστίου και οξείδιο του μαγνησίου. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες περιέχουν συνήθως ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη και γκελενίτη. Η κοκκομετρία τους είναι πολύ λεπτή με κόκκους από 0,2 έως 200 μm . Το χρώμα των κόκκων μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 και άνθρακα. Οι κόκκοι είναι συνήθως ανώμαλοι και το σχήμα τους εξαρτάται από το είδος του καυσίμου και τις συνθήκες της καύσης (Kavouridis & Koukoulas, 2008).

Η χημική ανάλυση δείχνει ότι οι κύριες ουσίες που περιέχονται είναι τα οξείδια του πυριτίου (SiO_2), του αργιλίου (Al_2O_3), του ασβεστίου (CaO) και του θείου (SO_3), ενώ η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία μπορεί να είναι σημαντική, όπως στην περίπτωση του γερμανίου. Οι συγκεντρώσεις αυτών των ιχνοστοιχείων διαφέρουν ανάλογα με την περιοχή και τη θερμοκρασία καύσης του λιγνίτη (Vamvuka et al., 2006).

Σύμφωνα με το Αμερικανικό Σύστημα Ταξινόμησης Υλικών (ASTM C618), η ιπτάμενη τέφρα χωρίζεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη χημική της σύνθεση: 1) κατηγορία F και 2) κατηγορία C. Στην κατηγορία F ανήκει η τέφρα που προκύπτει από την καύση ανθρακίτη ή ασφαλούχου άνθρακα, με περιεκτικότητα σε $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ μεγαλύτερη ή ίση του 70%. Στην κατηγορία C ανήκει η τέφρα από την καύση υποασφαλούχου άνθρακα ή λιγνίτη, με περιεκτικότητα σε $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ μεγαλύτερη ή ίση του 50% (Papandreou et al., 2015). Η τέφρα κατηγορίας F έχει ποζολανικές ιδιότητες, ενώ η τέφρα κατηγορίας C έχει, εκτός από ποζολανικές, και ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του τσιμέντου.

1.2 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα σύγχρονο μοντέλο βιώσιμης ανάπτυξης που στοχεύει στη μεγιστοποίηση της αξίας των προϊόντων και των υλικών καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, περιορίζοντας ταυτόχρονα την παραγωγή αποβλήτων. Σε αντίθεση με το παραδοσιακό γραμμικό μοντέλο «παραγωγή – χρήση – απόρριψη», προωθεί πρακτικές όπως η επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και η αξιοποίηση δευτερογενών πρώτων υλών, ώστε να παρατείνεται η διάρκεια χρήσης των πόρων και να μειώνεται η κατανάλωση νέων φυσικών αποθεμάτων. Η φιλοσοφία της βασίζεται στη δημιουργία ενός συνεχούς κύκλου ροής υλικών και ενέργειας, όπου οι πόροι παραμένουν σε χρήση για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο διάστημα, μειώνοντας την επιβάρυνση στο περιβάλλον (εικόνα 1.3). Η εφαρμογή της συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος, στη βελτίωση της αποδοτικότητας των παραγωγικών διαδικασιών και στην ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων που ενισχύουν τη βιώσιμη οικονομική πρόοδο σε εθνικό και διεθνές επίπεδο.



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση του κύκλου ζωής των πόρων στο μοντέλο κυκλικής οικονομίας.

1.3 Τεχνικές Ανάλυσης

Για την πληρέστερη κατανόηση της σύστασης των δειγμάτων και της μορφής με την οποία απαντάται το λίθιο στις ιπτάμενες τέφρες, πραγματοποιήθηκε αρχικά μια σειρά ορυκτολογικών, χημικών και φασματοσκοπικών αναλύσεων. Οι τεχνικές αυτές επιτρέπουν τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων, των στοιχειακών συγκεντρώσεων, των χημικών δεσμών και της κοκκομετρικής κατανομής των δειγμάτων, προσφέροντας κρίσιμες πληροφορίες για την εκτίμηση της συμπεριφοράς του λιθίου. Παράλληλα προσδιορίστηκε και η συγκέντρωση λιθίου στα δείγματα.

1.3.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

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

Η βάση της XRD είναι ο νόμος του Bragg, ο οποίος περιγράφει τη σχέση μεταξύ της γωνίας πρόσπτωσης των ακτίνων X, του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, και των αποστάσεων μεταξύ των ατομικών επιπέδων στους κρυστάλλους (Bragg, 1913).

Ο νόμος του Bragg διατυπώνεται ως εξής:

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

Όπου:

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

Όταν οι ακτίνες X προσπίπτουν σε ένα κρυσταλλικό δείγμα, η περίθλαση των ακτίνων συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασής τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων στους κρυστάλλους. Οι ανακλώμενες ακτίνες συμβάλλουν ενισχυτικά μόνο όταν ικανοποιούνται οι συνθήκες του νόμου του Bragg, δημιουργώντας χαρακτηριστικά πρότυπα διάχυσης (Cullity & Stock, 2014).

Με την ανάλυση αυτών των προτύπων, μπορούμε να προσδιορίσουμε τα ορυκτά που υπάρχουν στο δείγμα, καθώς και τις συγκεντρώσεις τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται βάσεις δεδομένων που περιλαμβάνουν τις κορυφές ανάκλασης ήδη ταυτοποιημένων ορυκτών, επιτρέποντας έτσι τη σύγκριση και την εξαγωγή της ορυκτολογικής σύστασης του δείγματος (Mittermeijer & Welzel, 2012).

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

1.3.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Η μέθοδος XRF αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση χημικών στοιχείων σε στερεά και υγρά δείγματα (Haller, Haschke,

& Flock, 2021). Πρόκειται για μια μη καταστροφική μέθοδο, η οποία απαιτεί ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και επιτρέπει την ταχεία ανάλυση (Fonseca, 2018). Για την προετοιμασία των δειγμάτων σε μορφή pellets χρησιμοποιούνται συσκευές λειοτρίβισης και κοκκομετρίας, καθώς και υδραυλική πρέσα 20t. Τα δείγματα τοποθετούνται υπό γωνία 30° ως προς τη δέσμη ακτίνων X.

Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτίνων X με την ύλη (Haller, Haschke, & Flock, 2021). Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπέσει σε ένα δείγμα, διεγείρει τα άτομα του δείγματος, προκαλώντας την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας, γνωστή ως ακτινοβολία φθορισμού. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, επιτρέποντας την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα.

1.3.3 Φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Η φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι μια προηγμένη τεχνική στοιχειακής ανάλυσης, που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση στοιχείων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε διάφορα δείγματα.

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

Η ICP-MS χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση μετάλλων και αμετάλλων σε μικρές συγκεντρώσεις μέσα σε υγρά δείγματα και εφαρμόζεται σε διάφορες κατηγορίες υλικών, όπως ορυκτά και μεταλλεύματα.

1.3.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η φασματοσκοπία (FTIR) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μοριακών δομών και συνθέσεων του υλικού (Smith, 2011). Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην αρχή ότι τα μόρια απορροφούν συγκεκριμένες συχνότητες υπέρυθρης (IR) ακτινοβολίας, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών εντός

του μορίου. Με λίγα λόγια παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές δονήσεις και τις χημικές δομές των υλικών, εμφανίζοντας ένα φάσμα που αντιπροσωπεύει τις χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης των χημικών δεσμών (Griffiths & de Haseth, 2007).

Όταν ένα δείγμα υποβάλλεται σε IR ακτινοβολία, ορισμένες συχνότητες απορροφώνται, και το προκύπτον φάσμα αντιπροσωπεύει τη μοριακή απορρόφηση και διέλευση, παρέχοντας ένα μοριακό αποτύπωμα για κάθε υλικό (Stuart, 2004).

Η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιεί έναν μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier για να μετατρέψει τα πρωτογενή δεδομένα σε ένα φάσμα. Ο βασικός εξοπλισμός ενός φασματομέτρου FTIR περιλαμβάνει μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ένα συμβολόμετρο, έναν θάλαμο δειγμάτων, έναν ανιχνευτή και έναν υπολογιστή για την επεξεργασία των δεδομένων (Pavia et al., 2014).

Η τεχνική καλύπτει μια ευρεία φασματική περιοχή από 12800 έως 10 cm^{-1} , με διαιρέσεις σε κοντινό, μεσαίο και μακρύ υπέρυθρο, όπου η περιοχή του μεσαίου υπέρυθρου (5000–400 cm^{-1}) εφαρμόζεται συχνότερα για λεπτομερή χαρακτηρισμό υλικών. Στο φάσμα αυτό οι κορυφές απορρόφησης αντιστοιχούν απευθείας στις συχνότητες δόνησης των μοριακών δεσμών του υλικού, παρέχοντας πληροφορίες για τη σύνθεσή του (Smith, 2011).

Για την ανάλυση της ιπτάμενης τέφρας χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία FTIR, η οποία επιτρέπει την αναγνώριση των χημικών δεσμών μέσω του φάσματος απορρόφησης υπέρυθρου.

1.3.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ

Μια από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτίνων laser η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου (dv) (Allen, 1997).

Η μέθοδος στηρίζεται στην διάχυση και διάθλαση των ακτίνων laser από αιωρούμενα σωματίδια. Πιο αναλυτικά, καθώς η ακτίνα laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που

βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων η διέλευση την ακτίνας εξαρτάται και από την πυκνότητα τους (Μακρή, 2001).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

1) Πηγή laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το laser είναι τύπου He-Ne ($\lambda=0,63\mu\text{m}$) και ιδιαίτερα διαδεδομένο, καθώς προσφέρει ακρίβεια και μικρό σήμα θορύβου από ότι τα laser μεγαλύτερου μήκους κύματος (Baratlo & Payan, 2017).

2) Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών.

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στην εκτροπή ακτίνων Laser από την ευθεία πορεία τους, όταν αυτές προσπίπτουν σε κόκκους. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος του κόκκου και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος τόσο μικρότερη είναι η γωνία εκτροπής και αντίστροφα (Eshel et al., 2004).

Μέσω ειδικού προγράμματος, με δεδομένες τις γωνίες εκτροπής των ακτίνων από τους κόκκους και τις τιμές ορισμένων οπτικών ιδιοτήτων των στερεών και του μέσου διασποράς, υπολογίζει την κατανομή όγκου κατά μέγεθος του υλικού (ISO 13320:2020).

1.4. Δοκιμές εκχύλισης με οξέα

Η ανάκτηση μετάλλων από στερεά υλικά μέσω εκχύλισης με οργανικά ή ανόργανα οξέα αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική της υδρομεταλλουργίας.

Διενεργήθηκαν εκχυλίσεις με διαφορετικούς τύπους οξέων σε τρία δείγματα ιπτάμενης τέφρας, προερχόμενα από τις περιοχές Αχλάδας (ACH), Αγίου Δημητρίου (AGD) και Αμυνταίου (AMI). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν υδροχλωρικό οξύ (HCl), υδροφθορικό οξύ (HF) και κιτρικό οξύ (για λόγους συντομίας το κιτρικό οξύ συμβολίζεται CA). Η ανάκτηση μετάλλων από στερεά υλικά μέσω εκχύλισης με οργανικά ή ανόργανα οξέα αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική της υδρομεταλλουργίας. Ωστόσο, η χρήση ανόργανων οξέων ενέχει κινδύνους για το περιβάλλον και τον χειριστή, γεγονός που καθιστά απαραίτητη τη λήψη αυστηρών

μέτρων ασφαλείας. Αντίθετα, το κιτρικό οξύ θεωρείται πιο ήπιο και φιλικό προς το περιβάλλον, προσφέροντας μια εναλλακτική προσέγγιση για την εκχύλιση μετάλλων.

1.5 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση

Σε αυτό το στάδιο ολοκληρώθηκε μια μελέτη εκχυλίσεων για την επίδραση της θερμοκρασίας (T), του χρόνου (t) και της συγκέντρωσης (C), ενώ η αναλογία στερεού προς υγρό παραμένει σταθερή.

Παρασκευάζεται το διάλυμα κιτρικού οξέος στις καθορισμένες ποσότητες και, ακολουθώντας την προκαθορισμένη αναλογία στερεού προς υγρό, τοποθετείται το δείγμα σε πλάκα. Στη συνέχεια, εισάγονται θερμόμετρα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας, η οποία πρέπει να διατηρηθεί σταθερή σε κάθε περίπτωση για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα, με μέγιστη επιτρεπτή απόκλιση $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, το διάλυμα υπόκειται σε διήθηση. Το στερεό που παραμένει διατηρείται, ενώ το υγρό συλλέγεται σε πλαστικά χωνάκια για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του λιθίου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται, μεταβάλλοντας κάθε φορά μία διαφορετική πειραματική παράμετρο.

Κεφάλαιο 2^ο: Πειραματικό μέρος και δειγματοληψία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία δείγματα ιπτάμενης τέφρας από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Συγκεκριμένα τα δείγματα προέρχονται από το λιγνιτικό κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (Αγ. Δημήτριος, Αχλάδα, Αμύνταιο) (εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Περιοχές δειγματοληψίας

Η μεθοδολογία της μελέτης οργανώθηκε σε τρεις βασικούς άξονες:

- Χαρακτηρισμός υλικού
 - Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
 - Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
 - Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας του Li με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)
 - Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
 - Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ
- Εκχυλίσεις με:
 - Υδροχλωρικό οξύ (HCl)

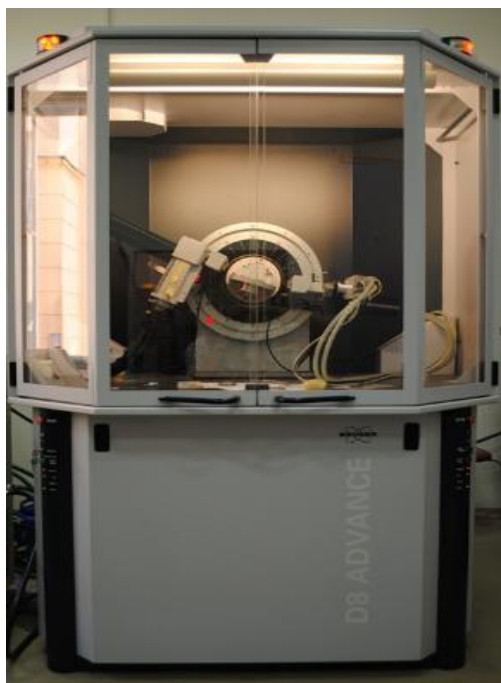
- Υδροφθορικό οξύ (HF)
- Κιτρικό οξύ ($C_6H_8O_7$)

➤ Μελέτη της επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση.

2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

2.1.1 Ανάλυση

Η διερεύνηση της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων X. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, χρησιμοποιώντας το περιθλασίμετρο D8 Advance της Bruker AXS (εικόνα 2.2). Οι συνθήκες λειτουργίας της συσκευής περιλάμβαναν τάση 35 kV και ένταση 34 mA, με γωνιακή σάρωση από 4° έως 70°, βήμα 0,02° και χρόνο συλλογής δεδομένων 0,2 sec/βήμα.



Εικόνα 2.2: Περιθλασίμετρο ακτίνων X

2.1.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά στον φούρνο για μία ημέρα. Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν 0,5g δείγματος και 0,1g κορούνδιο ως εσωτερικό πρότυπο για ημιποσοτική ανάλυση από κάθε δείγμα. Ομογενοποιήθηκαν και μεταφέρθηκαν σε ειδικούς δειγματοφορείς όπου συμπίεστηκαν με γυάλινη πλάκα, ώστε να σχηματιστεί μια ομοιόμορφη και επίπεδη επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή διασφάλισε την τυχαία κατανομή των κρυσταλλικών πλεγμάτων, επιτρέποντας τη σταθερή και ομοιόμορφη διάχυση των ακτίνων X μέσα από το δείγμα.

2.2 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

2.2.1 Ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο S2 Ranger της Bruker (εικόνα 2.3) στο εργαστήριο ανόργανης γεωχημείας και οργανικής γεωχημείας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με την μέθοδο αυτή έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός των κύριων στοιχείων της Ιπτάμενης τέφρας. Για την μέτρηση των δειγμάτων το φασματόμετρο παράγει ακτίνες X που αλληλοεπιδρούν με τα άτομα στο δείγμα, προκαλώντας την εκπομπή φθορισμού με χαρακτηριστικές ενεργειακές τιμές που αντιστοιχούν στα στοιχεία που περιέχονται στο δείγμα (Bruker, 2019; Jenkins, 1999).



Εικόνα 2.3: Φασματόμετρο φθορισμού

2.2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την χημική ανάλυση XRF, έγινε αρχικά ζύγιση 4g από το κάθε δείγμα, τα οποία μεταφέρθηκαν στον φούρνο στους 1050°C για δύο ώρες. Μετά την πύρωση, τα δείγματα ξανά ζυγίζονται ώστε να βρεθεί η απώλεια της πύρωσης. Η διαδικασία περιλάμβανε την ανάμειξη 1,5g ιπτάμενης τέφρας με άνυδρο τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) σε ίσες ποσότητες (50:50). Το μίγμα ζυγίστηκε με ακρίβεια, ομογενοποιήθηκε σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε χωνευτήριο λευκοχρύσου, όπου προστέθηκε μικρή ποσότητα βρωμιούχου λιθίου (LiBr) ως ρευστοποιητής (4-5 σταγόνες). Τέλος, το χωνευτήριο τοποθετήθηκε στο μηχανήμα σύντηξης για είκοσι λεπτά όπου το δείγμα μετατράπηκε σε υαλώδες τήγμα, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της μεθόδου XRF.

2.3 Φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP -MS)

2.3.1 Ανάλυση

Το λίθιο μετρήθηκε σε ένα ιδιωτικό εργαστήριο ενώ η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Agilent 7900 ICP-MS (εικόνα 2.4).



Εικόνα 2.4: Σύστημα φασματοσκοπίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) για ακριβή ανάλυση Agilent 7900 ICP-MS

2.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Li στα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών, πριν από την ανάλυση με ICP-MS, πραγματοποιήθηκε ολική διαλυτοποίηση ακολουθώντας συγκεκριμένο πρωτόκολλο. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα δείγματος περίπου 0,2g με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου και προστέθηκαν 20 mL HNO_3 και 60 mL HF. Το μείγμα θερμάνθηκε μέχρι ξηρού και η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε μία ακόμη φορά. Αφού το δείγμα επανήλθε σε ξηρή κατάσταση, προστέθηκαν 5 mL πυκνού HCl και 5 mL HNO_3 . Έπειτα από νέα θέρμανση μέχρι ξηρού, προστέθηκαν 30 mL απιονισμένου νερού, 5 mL πυκνού HCl και 5 mL HNO_3 . Το τελικό διάλυμα αφέθηκε να φτάσει στα 30 mL και κατόπιν διηθήθηκε και αραιώθηκε στα 50 mL, με την προσθήκη 1–2 σταγόνων πυκνού HNO_3 στο τέλος της διαδικασίας.

2.4 Φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

2.4.1 Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με το φασματόμετρο Perkin Elmer Spectrum FTIR (εικόνα 2.5) στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Με την μέθοδο αυτή έγινε η ανάλυση των χημικών ενώσεων.



Εικόνα 2.5: Φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας

2.4.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Για την προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση με FTIR, προστέθηκε 0,1g KBr σε 0,001g κάθε δείγματος. Κάθε δείγμα ζυγίστηκε με προσοχή και στη συνέχεια εισήχθη σε γουδί από αχάτη για την ομογενοποίηση του. Στη συνέχεια το μείγμα συμπίεστηκε σε υδραυλική πρέσα υψηλής πίεσης, η οποία άσκησε πίεση 10N, για τη δημιουργία συμπαγών δισκίων πάχους περίπου 3mm.

2.5 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων λέιζερ

2.5.1 Ανάλυση

Για την κοκκομετρική κατανομή πραγματοποιήθηκε ανάλυση του δείγματος με την μέθοδο κοκκομετρικού αναλυτή ακτίνων Laser του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης (εικόνα 2.6). Αυτή η μέθοδος έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και στηρίζεται στη σκέδαση ακτίνων laser επί τεμαχιδίων διαφορετικού όγκου και δίδει την αντίστοιχη διάμετρο dv . Έχει το πλεονέκτημα ότι είναι γρήγορη και αρκετά ακριβής. Έτσι προορίζεται κυρίως για λεπτόκοκκα υλικά (Σταμπολιάδης, 2008).



Εικόνα 2.6: Κοκκομετρικός αναλυτής Laser

2.5.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Σε ποτήρι ζέσεως αραιώνεται μικρή ποσότητα δείγματος με νερό και το ποτήρι τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων, ενώ δίνονται στο πρόγραμμα. Στη συνέχεια γίνεται ευθυγράμμιση της ακτίνας Laser, μετρείται το υπόστρωμα (background) και στη συνέχεια αποχύνεται το δείγμα στη δεξαμενή του νερού.

➤ Εκχυλίσεις με διαφορετικούς τύπους οξέων

Στα εκχυλίσματα έγινε ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχόμενου Li και υπολογίστηκε, από τη συνολική περιεκτικότητα του Li το ποσοστό (%) του Li που ανακτήθηκε.

Το ποσοστό (%) ανάκτησης της εκχύλισης (L) υπολογίστηκε σύμφωνα με την εξίσωση:

$$L = \frac{a \times V \times 100}{A \times m} \quad (1)$$

όπου:

- a = συγκέντρωση του μετάλλου στο διήθημα (mg/L)
- V = όγκος του διαλύματος εκχύλισης (mL)
- A = συγκέντρωση του μετάλλου στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας (mg/kg)
- m = μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα εκχύλισης (g)

Στα υπολείμματα της εκχύλισης έγινε ορυκτολογική ανάλυση και φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier.

2.6 Εκχύλιση με επίδραση υδροχλωρικού οξέος (HCl), υδροφθορικού οξέος (HF) και κιτρικού οξέος (CA)

Σε ποτήρια Teflon ζυγίστηκαν 0,5 g ιπτάμενης τέφρας, όπου στο κάθε ένα προστέθηκαν 50 mL διαλύματος οξέος 2M. Στη συνέχεια, τα δείγματα αναδεύθηκαν με μαγνητικό αναδευτήρα σε θερμαινόμενη πλάκα, στους 600 rpm, για 2 ώρες σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 60 °C. Μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε διαδικασία διήθησης χρησιμοποιώντας χαρτί φίλτρου Whatman 42. Η συγκέντρωση του λιθίου στο διαυγές διήθημα μετρήθηκε με την μέθοδο ICP-MS και η ανάκτηση του σύμφωνα με την εξίσωση (1).

➤ **Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, του χρόνου και της συγκέντρωσης του οξέος στην εκχύλιση.**

Πρόκειται για μία επαναλαμβανόμενη διαδικασία σύμφωνα με την οποία μεταβάλλεται κάθε φορά και μια διαφορετική παράμετρος διατηρώντας σε κάθε περίπτωση σταθερή την αναλογία στερεού προς υγρό (S/L)(g/mL) που είναι ίση με 1:25, δηλαδή κάθε δοκιμή περιέχει 1g ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας και Αγίου Δημητρίου αντίστοιχα και 25 mL οργανικού οξέος. Οι παράμετροι που μεταβάλλονται είναι: η συγκέντρωση του οξέος, η θερμοκρασία και τέλος ο χρόνος ανάδευσης και παραμονής στο υδατόλουτρο. Ουσιαστικά, γίνεται έλεγχος για το πως επηρεάζει κάθε μία από τις παραπάνω παραμέτρους την εκχύλιση. Ύστερα, ακολουθεί διήθηση και τέλος γίνεται η μέτρηση του λιθίου. Στο πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι παράμετροι του πειράματος.

Αρχικά, εξετάστηκε ο παράγοντας της συγκέντρωσης του κιτρικού οξέος σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας (60°) και χρόνου (2 ώρες). Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση (0,5M) και τον χρόνο (2 ώρες), ενώ τέλος μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου αντίδρασης, με σταθερές τη συγκέντρωση (0,5M) και τη θερμοκρασία (60°).

Πίνακας 2.2: Παράμετροι πειράματος

C (M)				
0,05	0,1	0,3	0,5	1
T (°C)				
20	90	50	60	70

t (hr)				
1/4	4	1/2	2	1

Κεφάλαιο 3^ο: Αποτελέσματα

3.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης (XRD)

Ο προσδιορισμός των κύριων ορυκτολογικών συστατικών των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ και τα αποτελέσματα καταγράφονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης για τις τέφρες

	ACH (%)	AGD (%)	AMI (%)
Άμορφο	67,1	44,7	48,9
Ανυδρίτη	0.0	8.9	7.7
Ακερμανίτης	0.0	0.0	0.0
Χαλαζίας	9.0	12.3	5.6
Πορτλανδίτης	0.0	2.2	3.7
Άστριοι	0.0	0.0	4.2
Πλαγιόκλαστα	8.9	4.6	12.0
Ασβεστίτης	0.0	11.0	4.3
Μπραουνμυλλερίτης	0.0	0.0	5.3
Γκελενίτης	0.0	2.6	0.0
Δολομίτης	0.0	0.0	1.7
Μαρμαρυγίες	0.0	4.0	1.7
Πυριτικό διασβεστίου	0.0	0.0	0.0
Οξείδιο ασβεστίου	0.0	6.9	1.6
Αιματίτης	1.6	1.6	0.0
Μουλλίτης	12.1	0.0	0.0
Σπινέλλιος	0.0	0.0	0.0
Διοψίδιος	0.0	5.1	0.0
Περικλάστο	0.0	0.8	0.0
Γκαιτίτης	0.0	0.3	0.0
Σύνολο	100.0	100.0	100.0

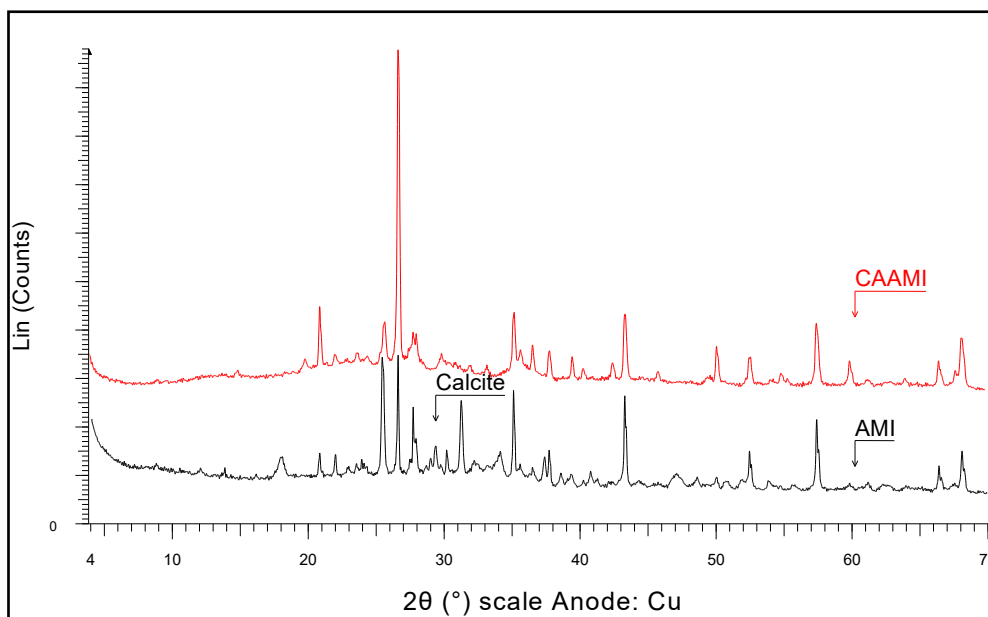
Από τις τιμές του παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι το άμορφο υλικό αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό και στα τρία εξεταζόμενα δείγματα, με το μεγαλύτερο ποσοστό να καταγράφεται στην ιπτάμενη τέφρα ACH (67,1%).

Αναφορικά με τα υπόλοιπα ορυκτολογικά συστατικά, στη τέφρα ACH διαπιστώνονται σημαντικές συγκεντρώσεις μουλλίτη (12,1%) και χαλαζία (9,0%), γεγονός που υποδηλώνει υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας στο δείγμα αυτό. Στην τέφρα AGD παρατηρούνται ποσοστά μαρμαρυγίες (4,0%), ακερμανίτη (2,2%) και γκελενίτη (2,6%) δημιουργώντας μια πιο σύνθετη ορυκτολογική σύσταση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Τέλος, η τέφρα AMI εμφανίζει υψηλές συγκεντρώσεις αστρίων (4,2%), μπραουνμιλλερίτη (5,3%), δολομίτη (1,7%), μαρμαρυγίες (1,7%) και γκαιτίτη (3,6%).

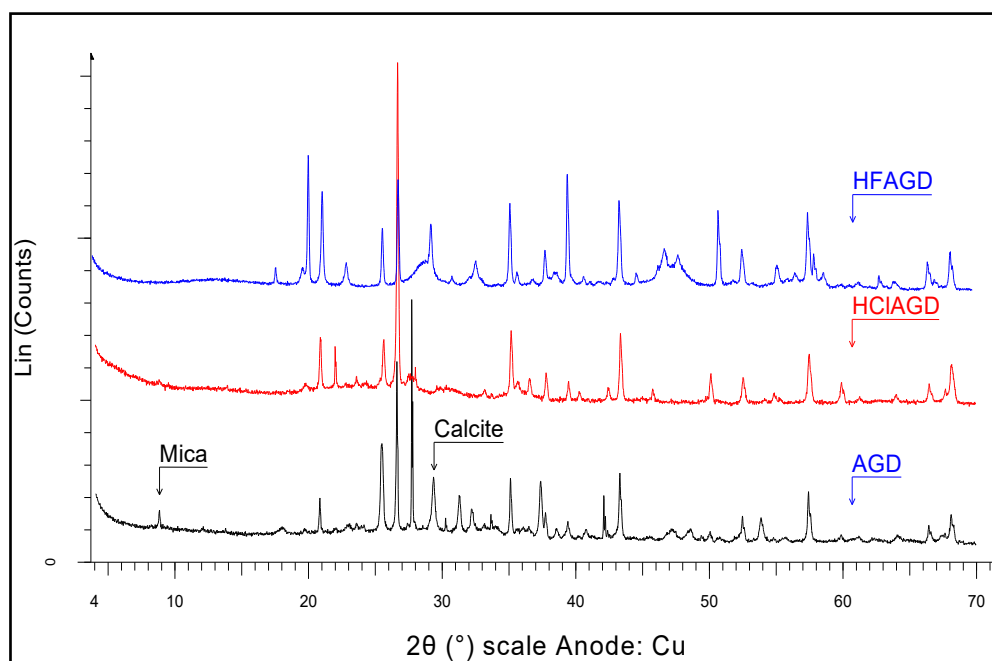
Παρόλο που δεν ανιχνεύθηκαν ορυκτά που περιέχουν λίθιο, αξίζει να σημειωθεί ότι ο μουλλίτης, ένα ορυκτό χαρακτηριστικό της ιπτάμενης τέφρας με υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνα και πιθανώς συνδεδεμένο με αυξημένες συγκεντρώσεις λιθίου, παρατηρήθηκε αποκλειστικά στο δείγμα της ACH.

Η ορυκτολογική ανάλυση των υπολειμμάτων εκχύλισης, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα 3.1 και 3.2 μέσω αντιπροσωπευτικών παραδειγμάτων από τα δείγματα AGD και AMI, αποκαλύπτει ότι ο ασβεστίτης και η μαρμαρυγία αποτελούν τις κύριες ορυκτές φάσεις που προσβάλλονται από τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν ως εκχυλιστικοί παράγοντες. Η παρατήρηση αυτή οδηγεί στην υπόθεση ότι η μαρμαρυγία που εντοπίστηκε στα δείγματα AGD και AMI ενδέχεται να περιέχει μαρμαρυγίες που φέρουν λίθιο, οι οποίες είναι επιρρεπείς σε χημική διάλυση κατά τη διαδικασία της εκχύλισης.

Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι το λίθιο που συναντάται στα δείγματα που μελετήθηκαν σχετίζεται κυρίως με άμορφο υλικό και συμφωνούν με άλλα ερευνητικά ευρήματα (Sahoo, 2016, Ward, 2016).



Διάγραμμα 3.1: Ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος AMI και του υπολείμματος του (CAAMI)



Διάγραμμα 3.2: Ορυκτολογική ανάλυση του AGD και των υπολειμμάτων του (HFAGD, HClAGD)

3.2 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης (XRF)

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης (XRF) παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2 καθώς και η απώλεια πύρωσης.

Πίνακας 3.2: Περιεκτικότητες κύριων στοιχείων (%) και απώλεια πύρωσης (LOI), από χημική ανάλυση XRF

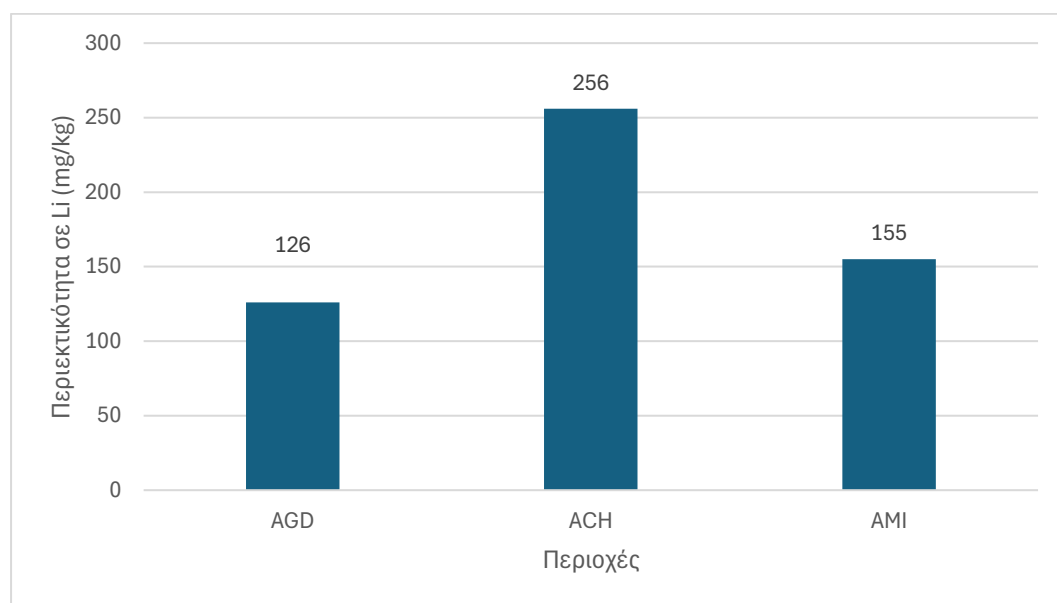
Στοιχείο	ACH	AMI	AGD
Na ₂ O (%)	0.9	0.7	1.0
MgO (%)	3.9	4.1	4.4
K ₂ O (%)	2.6	1.1	0.9
CaO (%)	4.3	26.5	28.7
TiO ₂ (%)	0.6	0.5	0.5
Al ₂ O ₃ (%)	27.3	16.2	16.5
SiO ₂ (%)	51.5	36.7	32.4
P ₂ O ₅ (%)	0.1	0.4	0.4
Cr ₂ O ₃ (%)	0.0	0.0	0.1
MnO (%)	0.1	0.1	0.0
Fe ₂ O ₃ (%)	7.9	5.7	4.1
ZnO (%)	0.0	0.0	0.0
SO ₃ (%)	0.3	3.2	3.8
BaO (%)	0.4	0.4	0.3
SrO (%)	0.0	0.0	0.0
LOI	0.6	5.0	6.7
TOTAL	100	100	100

Η χημική σύσταση των δειγμάτων ως οξείδια (% κ.β.), καθώς και η απώλεια πύρωσης (LOI), παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 Τα δεδομένα συμφωνούν με τα ορυκτολογικά αποτελέσματα. Στο δείγμα του AGD και AMI κυριάρχησαν το πυρίτιο και το ασβέστιο, ενώ στης ACH το πυρίτιο και το αργίλιο.

Με βάση τη χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO και τα αυξημένα επίπεδα αργιλοπυριτικών, το δείγμα ACH ταξινομείται ως ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας F, ενώ τα υπόλοιπα, με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασβέστιο, ταξινομούνται ως κατηγορίας C. Η απώλεια πύρωσης (LOI) κυμάνθηκε από 0,6% έως 6,7%. Οι παρατηρούμενες διαφοροποιήσεις μπορούν να αποδοθούν αφενός στη διαφοροποίηση της ορυκτολογικής σύστασης και αφετέρου στην παρουσία υπολειμματικών ανθρακικών φάσεων, η οποία συνδέεται με τις συνθήκες καύσης και τον βαθμό λειτουργικής απόδοσης κάθε μονάδας.

3.3 Αποτελέσματα ποσοτικού προσδιορισμού Li (ICP-MS)

Στον διάγραμμα 3.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα του Li όπως μετρήθηκε από την ανάλυση ICP-MS.



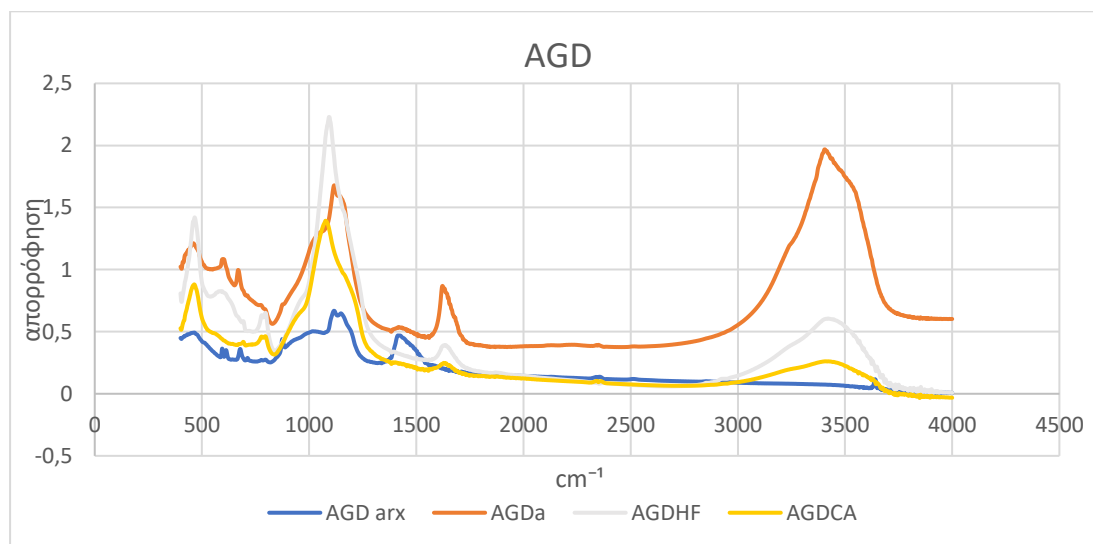
Διάγραμμα 3.3: Περιεκτικότητα λιθίου σε δείγματα ιπτάμενης τέφρας

Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Li, 256 mg/kg, καταγράφεται για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας ACH ακολουθεί η ιπτάμενη τέφρα AMI με 155 mg/kg, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση, 126 mg/kg, παρατηρείται στο δείγμα AGD. Τα αναφερόμενα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Ο μέσος όρος περιεκτικότητας σε Li στον φλοιό της Γης αναφέρεται στα 33 mg/kg, ενώ για τις ιπτάμενες τέφρες παγκοσμίως στα 66 mg/kg (Ketris & Yudovich, 2009). Επομένως, όλα τα δείγματα

ιπτάμενης τέφρας που μελετήθηκαν μπορούν να θεωρηθούν εμπλουτισμένα (συντελεστής εμπλουτισμού >1 σε σύγκριση με τις τέφρες παγκοσμίως και >2 σε σύγκριση με τον φλοιό της Γης). Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Li, 256 mg/kg, που αντιστοιχεί σε 0,06% κατά βάρος οξειδίου του λιθίου (Li_2O), η οποία συναντάται στην ιπτάμενη τέφρα ACH είναι συγκρίσιμη με τις συγκεντρώσεις που βρίσκονται σε κοιτάσματα πηγματίτη που περιέχουν λίθιο βιομηχανικής ποιότητας στην Κίνα (Zhang et al., 2020b , Hu et al., 2018).

3.4 Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης (FTIR)

➤ Άγιος Δημήτριος

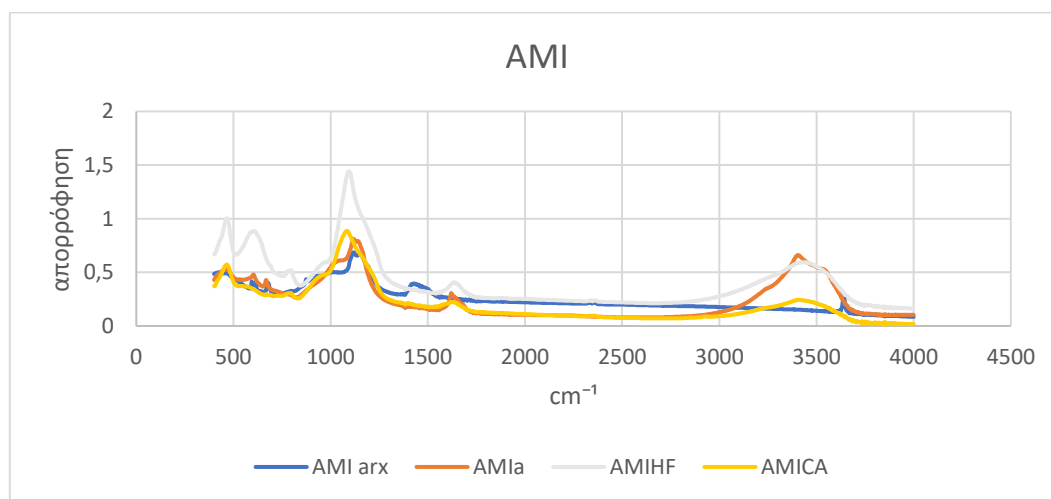


Διάγραμμα 3.4: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες του AGD.

Η ανάλυση του δείγματος AGD ανέδειξε απορροφήσεις που αντιστοιχούν κυρίως σε δονήσεις της δομής του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και οργανικές προσμείξεις. Στην περιοχή των 400 cm^{-1} παρατηρείται απορρόφηση που αποδίδεται σε ασύμμετρη κάμψη δεσμών Si–O. Επίσης, οι κορυφές 952 , 1069 και 1170 cm^{-1} (πολύ πιο έντονες στο AGDa) αποδίδονται σε τάσεις Si–O, συμμετρικές και ασύμμετρες. Στις περιοχές 1102 – 1170 cm^{-1} εντοπίζονται απορροφήσεις που σχετίζονται με τους δεσμούς Si–O. Στην περίπτωση του HF παρατηρείται έντονη κορυφή που σημαίνει ότι το δείγμα έχει καθαρίσει από τα υπόλοιπα συστατικά επειδή έχει απομακρυνθεί και το άμορφο

συστατικό. Στις περιοχές $1392\text{--}1476\text{ cm}^{-1}$ εντοπίζονται απορροφήσεις που σχετίζονται με τις τάσεις των ανθρακικών ιόντων CO_3^{2-} , πιθανώς από προσμείξεις ή περιβαλλοντική ρύπανση. Η κορυφή στο 1644 cm^{-1} σχετίζεται με την κάμψη των δεσμών --OH , ενώ η πολύ έντονη απορρόφηση στα 3420 cm^{-1} αποδίδεται στην τάση της ίδιας ομάδας, πιθανότατα από προσροφημένο νερό, γεγονός που δεν παρατηρείται στο αρχικό δείγμα. Το δείγμα AGDa παρουσίασε αυξημένες απορροφήσεις στις οργανικές περιοχές, πιθανώς λόγω επιφανειακών ρύπων.

➤ Αμύνταιο

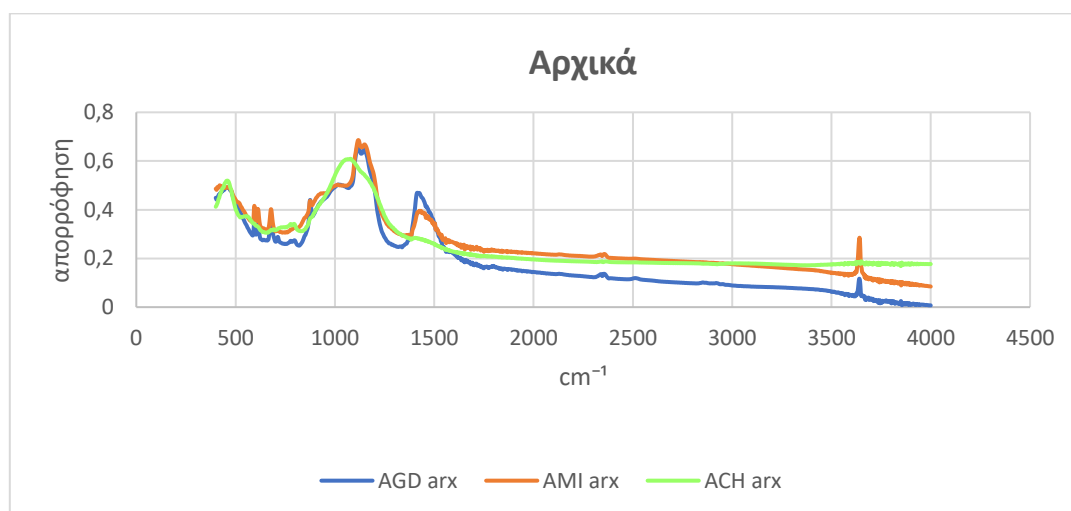


Διάγραμμα 3.5: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες του AMI

Στο φάσμα του δείγματος AMI παρατηρούνται έντονες και σαφώς διακριτές κορυφές στην περιοχή $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, οι οποίες αποδίδονται στην ασύμμετρη τάση των δεσμών Si--O . Συμπληρωματικά, εμφανίζεται κορυφή στα $780\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ (συμμετρική τάση Si--O) και στα 460 cm^{-1} (κάμψη Si--O). Στην περιοχή $1390\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ διακρίνονται ασθενείς κορυφές που αντιστοιχούν σε ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Ωστόσο, στην περιοχή $1390\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ παρατηρείται αισθητή μείωση της έντασης, γεγονός που υποδηλώνει απομάκρυνση ανθρακικών ή μεταλλικών φάσεων κατά την όξινη κατεργασία. Γύρω στα 1642 cm^{-1} παρατηρείται κορυφή κάμψης OH , πράγμα το οποίο δεν παρατηρείται στο φάσμα του αρχικού δείγματος. Στα 3410 cm^{-1} διαγράφεται ευρεία και χαρακτηριστική κορυφή τάσης OH στο AMIa, που σχετίζεται με

δεσμευμένο νερό ή επιφανειακές υδροξυλομάδες κάτι το οποίο στο φάσμα του αρχικού δείγματος δεν φαίνεται καθόλου.

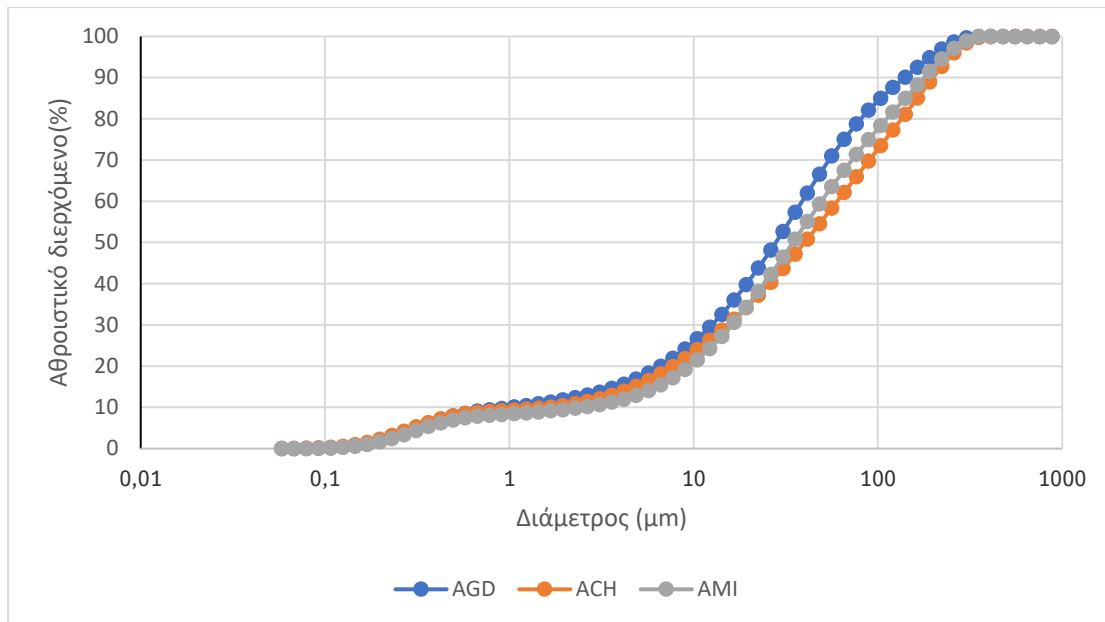
➤ Τρία αρχικά δείγματα



Διάγραμμα 3.6: Φάσμα υπέρυθρης απορρόφησης από τέφρες των αρχικών δειγμάτων

Στα φάσματα που έχουν αναλυθεί η μεγαλύτερη κορυφή ανιχνεύεται στα 1060-1100 cm⁻¹, όπου αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση τάσης Si-O. Στην συνέχεια ακολουθεί η κορυφή στα 1432-1462 cm⁻¹, η οποία αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών -OH γεγονός που δεν παρατηρείται στην ACH. Επιπλέον παρατηρούνται κορυφές στα 460 cm⁻¹ και 780, οι οποίες σχετίζονται με την ασύμμετρη και συμμετρική τάση αντίστοιχα Si-O. Τέλος η χαμηλής έντασης κορυφή στα 2372 cm⁻¹, η οποία παρατηρείται μόνο στον AGD και AMI αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₃²⁻).

3.5 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης



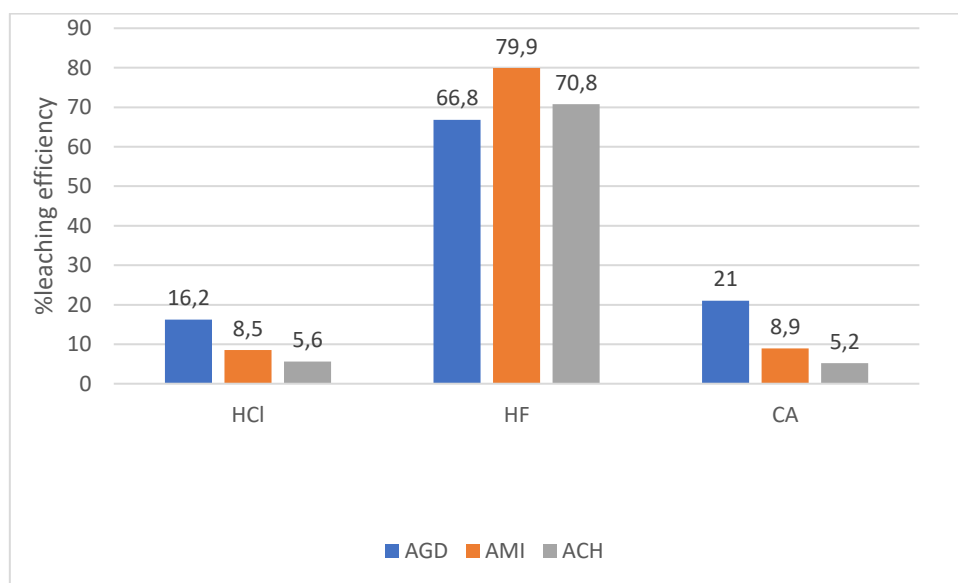
Διάγραμμα 3.7: Κοκκομετρικές καμπύλες των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια κοκκομετρική κατανομή, με ομαλή και συνεχόμενη αύξηση του αθροιστικού ποσοστού διερχόμενης μάζας καθώς αυξάνεται η διάμετρος των κόκκων.

- Το δείγμα από τον AGD παρουσιάζει μεγαλύτερο ποσοστό κόκκων με διάμετρο μεγαλύτερη από 10μm, γεγονός που υποδηλώνει αυξημένη παρουσία μεσαίων και χονδρότερων κόκκων και αντίστοιχα μικρότερο ποσοστό πολύ λεπτών σωματιδίων.
- Το δείγμα από την ACH περιέχει υψηλότερο ποσοστό λεπτόκοκκων σωματιδίων με διάμετρο κάτω από 10μm, σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη αναλογία πολύ μικρών κόκκων.
- Το δείγμα AMI εμφανίζει αργότερη αύξηση του αθροιστικού ποσοστού για διαμέτρους κάτω από 14μm, υποδηλώνοντας μικρότερο ποσοστό πολύ μικρών κόκκων, ενώ η καμπύλη του αυξάνει ταχύτερα σε διαμέτρους άνω των 14 μm σε σχέση με την ACH, δείχνοντας μεγαλύτερη αναλογία κόκκων μεσαίου-μεγάλου μεγέθους.

Συνολικά, οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων είναι ήπιες, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι τέφρες από τις τρεις περιοχές έχουν παρεμφερή κοκκομετρική σύσταση, με μικρές αποκλίσεις.

3.6 Αποτελέσματα εκχυλίσεων με οξέα



Διάγραμμα 3.8: Ανάκτηση λιθίου από ιπτάμενη τέφρα με χρήση διαφορετικών οξέων

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η ανάκτηση εκχύλισης (%) των τριών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας (AGD, AMI, ACH) με τη χρήση τριών διαφορετικών οξέων: υδροχλωρικού (HCl), υδροφθορικού (HF) και κιτρικού (CA).

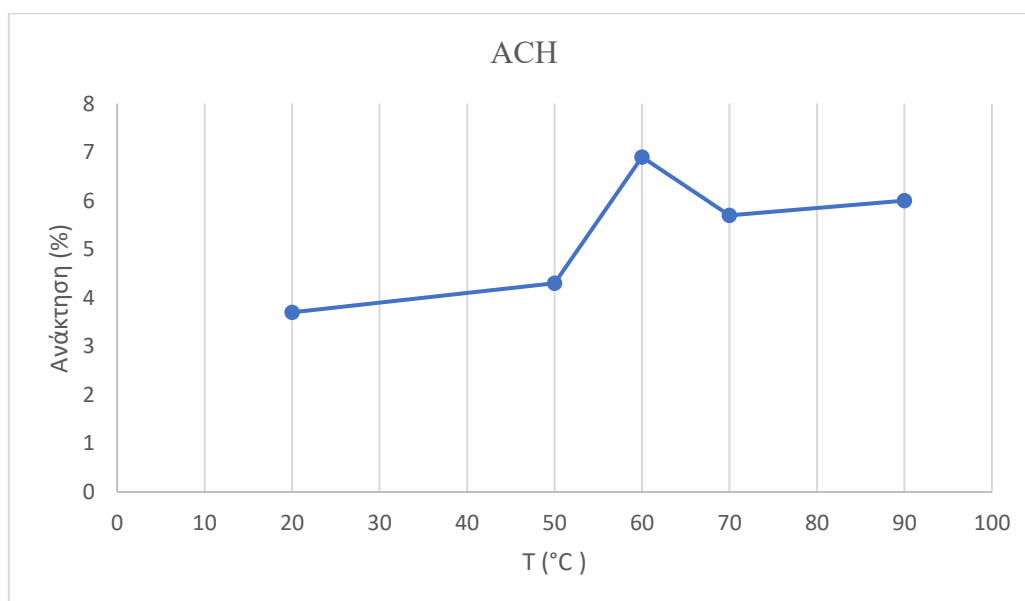
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων καταδεικνύει ότι το υδροφθορικό οξύ (HF) εμφανίζει την υψηλότερη ανάκτηση εκχύλισης και για τα τρία δείγματα. Συγκεκριμένα, το δείγμα AMI παρουσίασε τη μέγιστη απόδοση (79,9%), ακολουθούμενο από το δείγμα ACH (70,8%) και το δείγμα AGD (66,8%). Η αποτελεσματικότητα του HF σχετίζεται με την ικανότητά του να διασπά τα πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία αποτελούν σημαντικό τμήμα της ορυκτολογικής σύστασης των τεφρών.

Αντίθετα, το υδροχλωρικό οξύ (HCl) εμφάνισε πολύ χαμηλότερα ποσοστά εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή καταγράφηκε στο δείγμα AGD (16,2%), ενώ τα δείγματα AMI (8,5%) και ACH (5,6%) παρουσίασαν ακόμα χαμηλότερες αποδόσεις. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα οξείδια και ανθρακικά ορυκτά που διαλύονται σε HCl βρίσκονται σε σχετικά περιορισμένες ποσότητες στα εξεταζόμενα δείγματα.

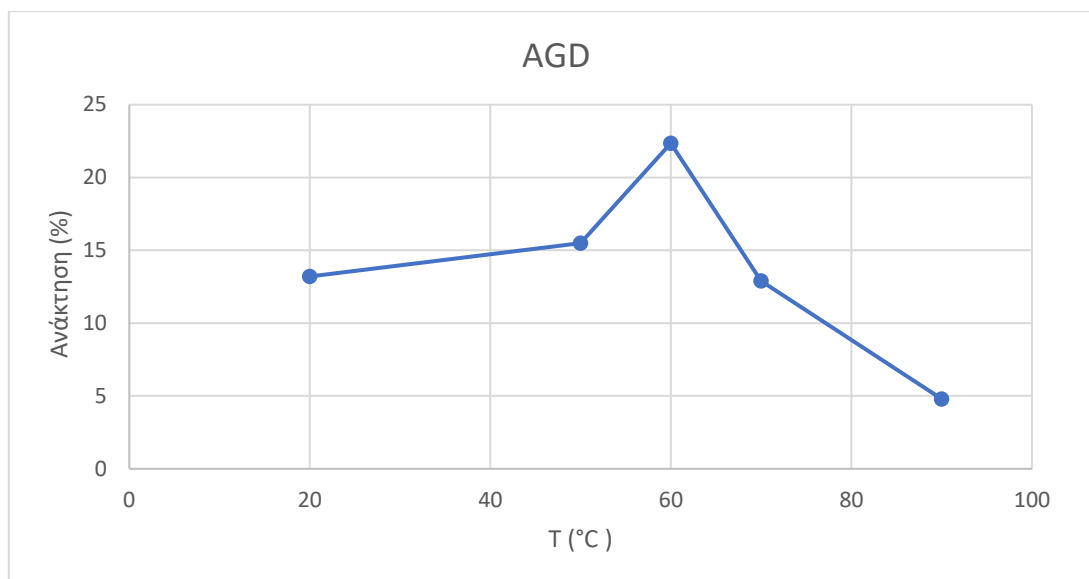
Παρόμοια εικόνα παρουσιάζει και το κιτρικό οξύ (CA), με χαμηλές αποδόσεις σε όλα τα δείγματα. Το υψηλότερο ποσοστό εκχύλισης καταγράφηκε στο AGD (21,0%), ενώ τα δείγματα AMI (8,9%) και ACH (5,2%) εμφάνισαν πολύ μικρή αποδοτικότητα. Το αποτέλεσμα αυτό καταδεικνύει ότι το CA δεν είναι επαρκώς αποτελεσματικό για την αποδέσμευση των κυρίαρχων ορυκτολογικών φάσεων των τεφρών.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το υδροφθορικό οξύ αποτελεί το καταλληλότερο μέσο εκχύλισης, καθώς επιτυγχάνει την διάλυση των ορυκτολογικών συστατικών και η οποία αναμένεται να προσβάλλει επιλεκτικά το υαλώδες υλικό. Υποστηρίζει την υπόθεση ότι το λίθιο στα δείγματα σχετίζεται κυρίως με το άμορφο υλικό. Αντίθετα, τα HCl και το CA περιορίζονται σε χαμηλή ανάκτηση.

3.7 Αποτελέσματα εκχυλίσεων, επίδραση T, t, C

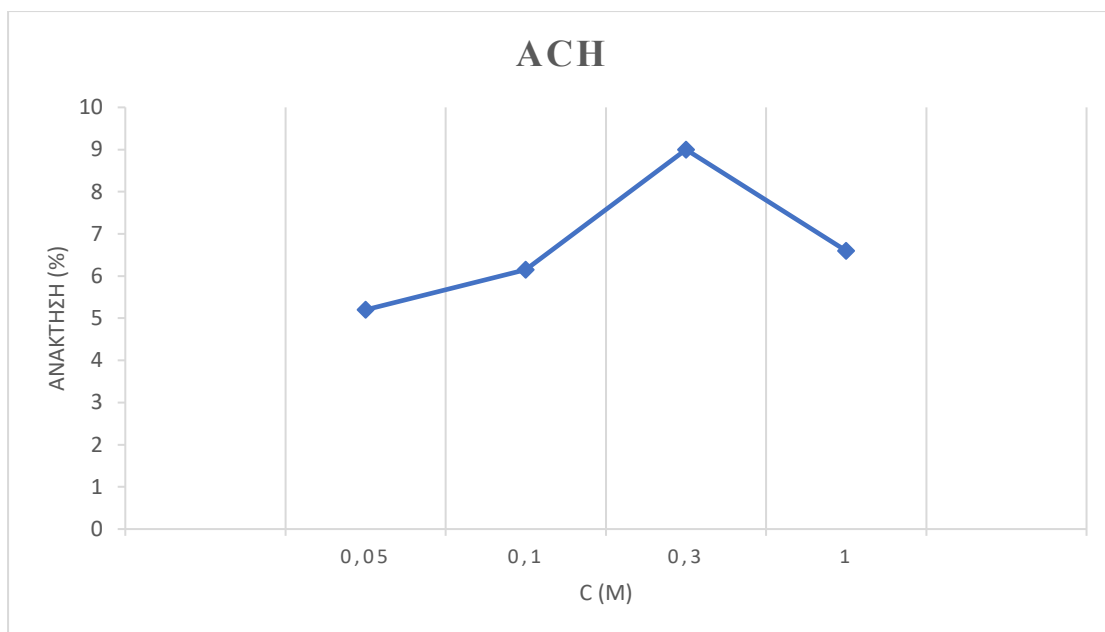


Διάγραμμα 3.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση λιθίου από ACH.

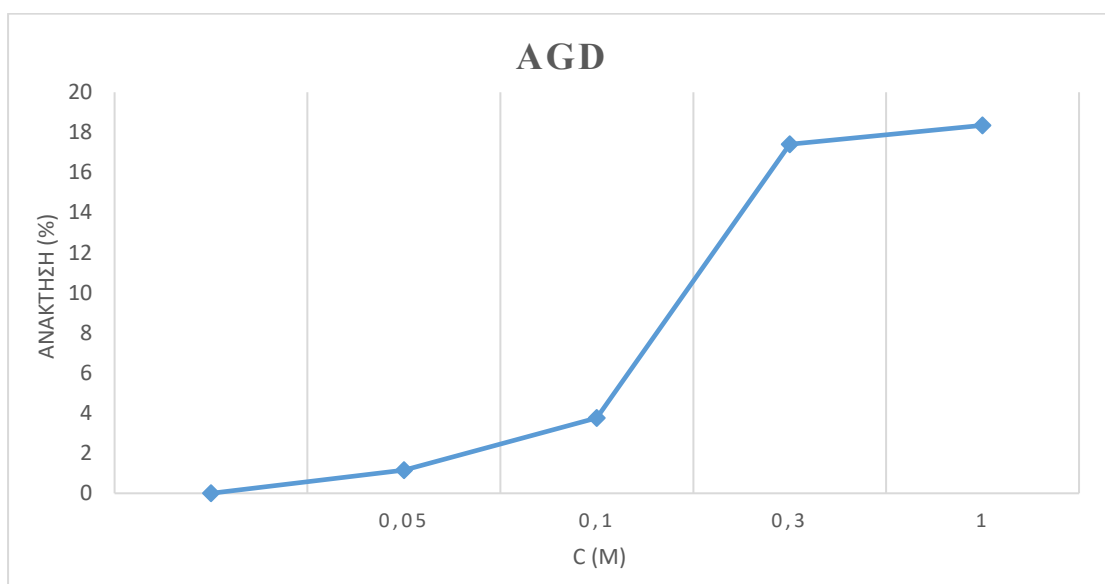


Διάγραμμα 3.10: Επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάκτηση λιθίου από AGD

Η θερμοκρασία αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης λιθίου. Στο δείγμα από τον AGD, παρατηρείται σημαντική αύξηση της απόδοσης με την άνοδο της θερμοκρασίας, με τη μέγιστη ανάκτηση (22,35%) να καταγράφεται στους 60°C. Πέρα από αυτή τη θερμοκρασία, η απόδοση μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη βέλτιστου θερμικού σημείου για τη συγκεκριμένη διεργασία (Moldovan et al., 2015). Αντίστοιχα, στο δείγμα από την ACH, παρατηρείται επίσης κορύφωση της ανάκτησης στους 60°C (6,9%), ωστόσο οι αποδόσεις παραμένουν συνολικά σε χαμηλότερα επίπεδα. Η μικρότερη απόδοση της Αχλάδας υποδηλώνει διαφοροποίηση στην ορυκτολογική σύσταση ή στην προσβασιμότητα του λιθίου, καθιστώντας τη λιγότερο ευαίσθητη στις μεταβολές της θερμοκρασίας (Yao et al., 2015).

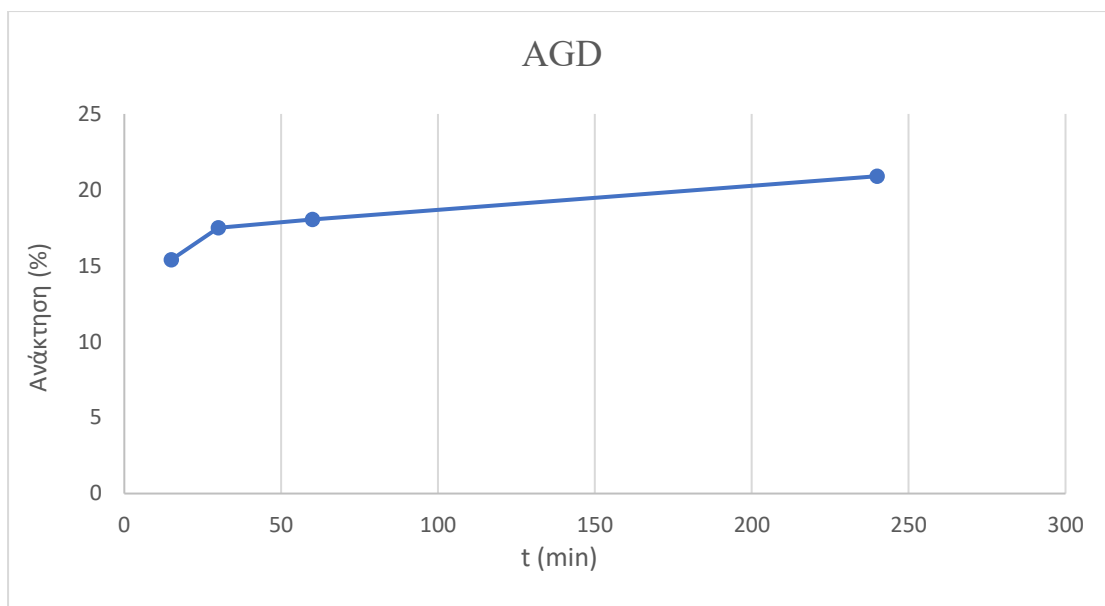


Διάγραμμα 3.11: Επίδραση της συγκέντρωσης στην ανάκτηση λιθίου από ACH

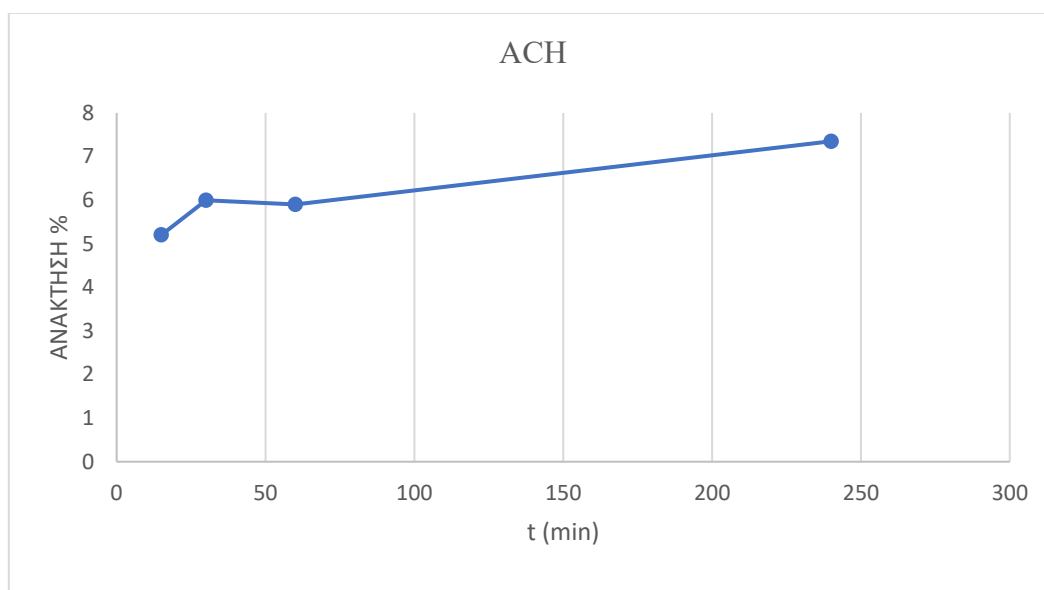


Διάγραμμα 3.12: Επίδραση της συγκέντρωσης στην ανάκτηση λιθίου από AGD

Σχετικά με τη συγκέντρωση του οξικού οξέος, στον AGD η απόδοση αυξάνει έντονα (1,15% → 18,35%) με την αύξηση της συγκέντρωσης, ενώ στην ACH η ανάκτηση αυξάνει μέχρι 0,3M (9%) και στη συνέχεια μειώνεται (6,6% στην 1M). Επομένως, ο AGD ευνοείται έντονα από υψηλές συγκεντρώσεις οξικού οξέος, ενώ η ACH έχει φυσιολογική καμπύλη απόδοσης, με οριακή συγκέντρωση το 0,3M.



Διάγραμμα 3.13: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση λιθίου από AGD



Διάγραμμα 3.14: Επίδραση του χρόνου στην ανάκτηση λιθίου από ACH

Οι αποδόσεις αυξάνονται με σχετικά παρόμοιο και ήπιο ρυθμό στο πέρασμα του χρόνου. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η αύξηση του χρόνου αντίδρασης επιδρά στην εκχύλιση, αλλά ταυτόχρονα επιτρέπει μία προοδευτική, σχετικά σταθερή έκπλυση του λιθίου. Συνεπώς, χρόνος εκχύλισης περίπου 1h μπορεί να θεωρηθεί επαρκής για επόμενες δοκιμές, καθώς επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης.

Εν κατακλείδι με τη θερμοκρασία, η μέγιστη απόδοση του AGD παρατηρείται στους 60°C, ενώ για το ACH στους 90°C, κάτι που δείχνει ότι το AGD ενεργοποιείται χημικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενδεχομένως λόγω διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης. Τέλος, όσον αφορά τη συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, ο AGD εμφανίζει την μέγιστη ανάκτηση στη μέγιστη συγκέντρωση (1M), ενώ η ACH φτάνει το μέγιστο στην 0,3M και μετά μειώνεται, πιθανόν λόγω σχηματισμού μη διαλυτών ενώσεων.

Κεφάλαιο 4^ο : Συμπεράσματα

- Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε λίθιο, που κυμαίνεται μεταξύ 126 και 256 mg/kg, μπορεί να θεωρηθεί εμπλουτισμένη (συντελεστής εμπλουτισμού >1 σε σύγκριση με τις τέφρες παγκοσμίως και >2 σε σύγκριση με τον φλοιό της Γης). Παράγοντες όπως το έτος δειγματοληψίας και οι συνθήκες καύσης σε διαφορετικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας επηρεάζουν σημαντικά την ορυκτολογική σύνθεση και την απώλεια κατά την ανάφλεξη των δειγμάτων
- Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης γίνεται αντιληπτό ότι το άμορφο υλικό αποτελεί το κύριο συστατικό και στα τρία εξεταζόμενα δείγματα, με το μεγαλύτερο ποσοστό να καταγράφεται στην ιπτάμενη τέφρα ACH (67,1%). Τα ορυκτολογικά δεδομένα υποδεικνύουν ότι το λίθιο των δειγμάτων σχετίζεται τόσο με το άμορφο υλικό όσο και με τον μουλλίτη που περιέχει η ACH και μαρμαρυγία που περιέχει ο AGD και το AMI.
- Απο την χημική ανάλυση XRF αξίζει να σημειωθεί ότι στο δείγμα του AGD και AMI κυριάρχησαν το πυρίτιο και το ασβέστιο, ενώ στις ACH το πυρίτιο και το αργίλιο.
- Η ανάλυση των αποτελεσμάτων καταδεικνύει ότι το υδροφθορικό οξύ (HF) εμφανίζει την υψηλότερη αποδοτικότητα εκχύλισης και για τα τρία δείγματα. Συγκεκριμένα, το δείγμα AMI παρουσίασε τη μέγιστη απόδοση (79,9%), ακολουθούμενο από το δείγμα ACH (70,8%) και το δείγμα AGD (66,8%). Η αποτελεσματικότητα του HF σχετίζεται με την ικανότητά του να διασπά τα πυριτικά και αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία αποτελούν σημαντικό τμήμα της ορυκτολογικής σύστασης των τεφρών. Αντίθετα, το υδροχλωρικό οξύ (HCl) εμφάνισε πολύ χαμηλότερα ποσοστά εκχύλισης. Η μέγιστη τιμή καταγράφηκε στο δείγμα AGD (16,2%).
- Στα δείγματα, παρατηρείται σημαντική αύξηση της απόδοσης με την άνοδο της θερμοκρασίας, με τη μέγιστη ανάκτηση να καταγράφεται στους 60°C. Πέρα από αυτή τη θερμοκρασία, η απόδοση μειώνεται, (ιδιαίτερα στο δείγμα AGD) γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη βέλτιστου θερμοκικού σημείου για τη συγκεκριμένη διεργασία. Σχετικά με τη συγκέντρωση του κιτρικού οξέος, η

βέλτιστη ανάκτηση εμφανίζεται για $C=0.3M$ και στα δύο δείγματα. Για μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων η ανάκτηση μειώνεται στην ACH ενώ στον AGD αυξάνεται. Αντίθετα στην ACH για συγκέντρωση $> 0,3M$ μειώνεται. Οι αποδόσεις αυξάνονται με σχετικά παρόμοιο και ήπιο ρυθμό στο πέρασμα του χρόνου. Συνεπώς, χρόνος εκχύλισης περίπου 1h μπορεί να θεωρηθεί επαρκής για επόμενες δοκιμές, καθώς επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο ποσοστό ανάκτησης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ

1. Allen, T. (1997). *Particle Size Measurement* (5th ed.). Chapman and Hall.
2. Baratlo, M., & Payan, A. (2017). Optimization of particle size analysis using laser diffraction. *Powder Technology*, 320, 604–611.
3. Bragg, W. H. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57.
4. Bruker. (2019). *S2 Ranger XRF Spectrometer User Manual*. Bruker AXS GmbH.
5. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.). Pearson.
6. Eshel, G., Levy, G. J., Mingelgrin, U., & Singer, M. J. (2004). Critical evaluation of the use of laser diffraction for particle-size distribution analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 68(3), 736–743.
7. European Commission. (2020). *Critical raw materials resilience: Charting a path towards greater security and sustainability* [COM(2020) 474 final]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020DC0474>
8. Filippidis, A. (2015). *Ορυκτολογία - Πετρογραφία Λιγνιτών και Τέφρας*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
9. Fonseca, R. (Ed.). (2018). *X-Ray fluorescence: Technology, performance and applications*. Nova Science Publishers.
10. Gorman, A., & Werner, T. T. (2021). Recovering critical and other raw materials from mining waste and landfills. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105735. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105735>
11. Gregory, J. (2006). *Particles in Water: Properties and Processes*. CRC Press.
12. Haller, M., Haschke, M., & Flock, J. (2021). *X-Ray fluorescence spectroscopy for laboratory applications*. Wiley.
13. IEA. (2024). *Greece's Just Transition Strategy for lignite workers*. International Energy Agency. <https://www.iea.org/policies/17836-greeces-just-transition-strategy-for-lignite-workers>
14. ISO 13320:2020. (2020). *Particle size analysis — Laser diffraction methods*. International Organization for Standardization.
15. Jenkins, R. (1999). *X-ray Fluorescence Spectrometry* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

16. Kavouridis, K. (2008). Lignite industry in Greece within a world context: Mining, energy supply and environment. *Energy Policy*, 36(4), 1257–1272. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.11.021>
17. Kavouridis, K., & Koukoulas, N. (2008). Coal and sustainable energy supply challenges and barriers. *Energy Policy*, 36(4), 1251–1259. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.11.022>
18. Ketris, Y. E., & Yudovich, Y. (2009). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78, 135–148.
19. Lymperopoulou, I., & Chrysochoou, M. (2015). Environmental assessment of fly ash management in Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17), 13128–13139. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4524-3>
20. Malhi, G. S., Tanious, M., Das, P., Coulston, C. M., & Berk, M. (2017). Potential mechanisms of action of lithium in bipolar disorder. *Current Understanding and Future Perspectives*, 78(1), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.jad.2014.11.003>
21. Μακρής, Κ. (2001). *Τεχνικές χαρακτηρισμού γεωϋλικών: Εργαστηριακές μέθοδοι κοκκομετρικής ανάλυσης*. Εκδόσεις Συμμένων.
22. Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
23. Mittermeier, E. J., & Welzel, U. (2012). *Modern Diffraction Methods*. Wiley-VCH.
24. Moldovan, P., Gherghe, L., Mihai, O., & Filip, P. (2015). Recovery of rare and precious metals from coal fly ash. *Environmental Engineering and Management Journal*, 14(7), 1593–1600.
25. Nazar, L. F., Ceder, G., & Van Aken, P. A. (2018). Materials for lithium-ion batteries. *Nature Reviews Materials*, 3, 20–30. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.16>
26. Ongena, J., & Van Oost, G. (2006). Energy for future centuries: Will fusion be an inexhaustible, safe and clean energy source? *Fusion Science and Technology*, 49(2T), 3–10. <https://doi.org/10.13182/FST06-A1248>
27. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2014). *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning.

28. Pentari, D., Filippidis, A., Kassoli-Fournaraki, A., Perraki, T., & Doganis, I. (2024). Lithium occurrence and leachability in Greek fly ashes: Environmental and economic implications. *Sustainability*, 16(4), 1442. <https://doi.org/10.3390/su16041442>
29. Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. C., Alastair, A., Hernández, E., López-Soler, A., & Plana, F. (2008). Synthesis of zeolites from coal fly ash: An overview. *International Journal of Coal Geology*, 50(1), 413–423. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00173-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00173-6)
30. Sahoo, P.K., Kim, K., Powell, M.A. & Equeenuddin, S.M. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management, *Int. J. of Coal Sci. and Technol.* **2016**, 3, 267-283. DOI: 10.1007/s40789-016-0141-2.
31. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley.
32. United States Geological Survey (USGS). (2023). *Mineral commodity summaries: Lithium*. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-lithium.pdf>
33. Vamvuka, D., Zografou, E., & Alevizos, G. (2006). Evaluation of fly ash from lignite combustion and its potential application as a cement additive. *Fuel*, 85(16), 2301–2309. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.03.009>
34. Vega-Muratalla, V. O., Ramírez-Márquez, C., Lira-Barragán, L. F., & Ponce-Ortega, J. M. (2024). Review of lithium as a strategic resource for electric vehicle battery production: Availability, extraction, and future prospects. *Resources*, 13(11), 148.
35. Vikström, H., Davidsson, S., & Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110, 252–266. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>
36. Ward, C., Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An Updated Review, *Int. J. Coal Geol.* 2016, 1–27. DOI: 10.1016/j.coal.2016.07.014
37. Wiley. (2022). *X-Ray fluorescence in biological sciences*. Wiley.
38. Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S., & Xi, Y. Q. (2015). A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 141, 105–121. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.016>
39. Zhang, W., Noble, A., Yang, X., & Honaker, R. (2020). A comprehensive review of rare earth elements recovery from coal-related materials. *Minerals*, 10, 451.

