



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«Ο λιγνίτης ως πηγή μετάλλων υψηλής τεχνολογίας.
Τρόποι εμφάνισης και ανάκτηση Λανθανίου και
Λιθίου»**

ΦΑΝΗ ΓΙΑΝΝΑΡΗ

Μηχανικός Ορυκτών Πόρων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κα Πεντάρη Δέσποινα, Επ.Καθηγήτρια (επιβλέπουσα)

Κα Βάμβουκα Δέσποινα, Καθηγήτρια

Κος Χρηστίδης Γεώργιος, Καθηγητής

ΧΑΝΙΑ, 2021

Ευχαριστήριες Αναφορές

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής μου διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα κα Πεντάρη Δ. για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος της εργασίας καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνηση της. Επίσης, για την στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές της στα διάφορα ζητήματα που είχαμε να αντιμετωπίσουμε.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Βάμβουκα Δ. και τον κ.Χρηστίδη Γ. για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω προς τους εργαστηριακούς συνεργάτες του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Δρ. Στρατάκη Α. και Δρ. Σφακιωτάκη Σ. για την πολύτιμη βοήθεια τους στο εργαστηριακό κομμάτι, την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού τους καθώς επίσης και για τις εύστοχες παρατηρήσεις και διορθώσεις τους που συνέβαλαν στην τελική διαμόρφωση της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Νικολή Θ. και το προσωπικό του εργαστηρίου εδαφολογίας του Μ.Α.Ι.Χ.

Τέλος, ας μου επιτραπεί να αφιερώσω την εργασία αυτή στο πρόσωπο που μου παρείχε συνεχή υποστήριξη και με ενθάρρυνε καθ'όλη την διάρκεια της εργασίας, Ραϊσιάκη Ε.. Ήταν πάντα δίπλα μου, δίνοντας μου δύναμη και υπενθυμίζοντας μου τον στόχο μου σε κάθε εμπόδιο και δυσκολία.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	12
1.1 Τα μέταλλα υψηλής τεχνολογίας.....	12
1.1.1 Λίθιο	12
1.1.2 Σπάνιες Γαίες.....	16
1.2 Ο Λιγνίτης.....	19
1.3 Κυκλική Οικονομία	20
1.4 Τεχνικές Ανάλυσης.....	23
1.4.1 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού.....	23
1.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X.....	23
1.4.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG/DTG).....	23
1.4.4 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής	24
2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	26
2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	27
2.2 Μορφές Λιθίου	30
2.3 Δοκιμές Ανάκτησης.....	31
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	34
3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων.....	34
3.2 Μορφές Λιθίου	45
3.3 Δοκιμές ανάκτησης.....	47
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	53
Βιβλιογραφία	55

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνάται εάν ο λιγνίτης μπορεί να θεωρηθεί πηγή μετάλλων υψηλής τεχνολογίας. Συγκεκριμένα εξετάζεται η περίπτωση του Li και του La.

Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν πέντε δείγματα λιγνίτη από διαφορετικές περιοχές στην Ελλάδα και τρία δείγματα ιπτάμενης τέφρας και πραγματοποιήθηκαν:

- Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF). Προσδιορισμός της περιεκτικότητάς τους σε Li και La με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) και φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES).
- Εκλεκτικές εκχυλίσσεις στα αρχικά δείγματα και μελέτη της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας (350°C) με XRD και, σε επιλεγμένα δείγματα, με θερμική ανάλυση (TG/DTA).
- Δοκιμές ανάκτησης του Li με εκχύλιση με οξέα, σε επιλεγμένα δείγματα, και μελέτη της επίδρασης στη διαδικασία, του χρόνου, της θερμοκρασίας, του λόγου στερεού προς υγρό και της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου.

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τα δείγματα που εξετάστηκαν περιέχουν σημαντικές ποσότητες Li που φθάνουν τα 350 mg/Kg ενώ μόνο δείγματα από τον Αγ. Δημήτριο εμφανίζουν περιεκτικότητες La πάνω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορισμού που εφαρμόστηκε (10mg/Kg). Διαπιστώθηκε ότι το λίθιο δεν έχει συγγένεια με το οργανικό υλικό ενώ συνδέεται με αργιλοπηριτικές φάσεις και κυρίως με λιθιούχους μαρμαρυγίες. Παρατηρήθηκε τέλος ότι σε όλα τα δείγματα μικρό ποσοστό (5%) συνδεεται με το άμορφο περιεχόμενο ενώ σε ένα δείγμα το ποσοστό αυτό έφτανε το 20%. Με τις δοκιμές ανάκτησης που πραγματοποιήθηκαν ανακτήθηκε μέχρι και το 95% του περιεχόμενου Li.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ζήτηση των μετάλλων υψηλής τεχνολογίας αυξάνεται συνεχώς προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες που έχει η σύγχρονη κοινωνία για μια βιώσιμη, «πράσινη» ανάπτυξη ενώ η έννοια της κυκλικής οικονομίας έχει κερδίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και των πολιτικών τα τελευταία τουλάχιστον 10 χρόνια [1]. Οι σπάνιες γαίες (οι 15 λανθανίδες μαζί με το σκάνδιο και το ύτριο) και το λίθιο εξαιτίας των εξαιρετικών τεχνολογικών εφαρμογών τους ανήκουν στα μέταλλα υψηλής τεχνολογίας ή μέταλλα στρατηγικής σημασίας ή κρίσιμα μέταλλα όπως συχνά αναφέρονται για να διαχωριστούν από τα πολύτιμα μέταλλα (χρυσός, άργυρος) ή τα βασικά μέταλλα (σίδηρος αλουμίνιο, νικέλιο, χαλκός, κασσίτερος, ψευδάργυρος, μόλυβδος).

Είναι γνωστό ότι οι σπάνιες γαίες απαντώνται στον φλοιό της γης σε διαφορετικές αναλογίες κυρίως στα φωσφορικά ορυκτά όπως είναι ο αλλανίτης, ο ραβδοφανής, το ξενότιμο και ο μοναζίτης. Το λίθιο απαντάται κυρίως στα φυλλοπυριτικά ορυκτά και πιο συγκεκριμένα σε ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών όπως είναι ο λεπιδόλιθος και ο μοσχοβίτης καθώς και σε ορυκτά της ομάδας των πυρόξενων όπως είναι ο διοψίδιος και το σπονδούμενο. Τα τελευταία χρόνια λόγω της αύξησης της ζήτησης και λόγω της ανάγκης πρόκρισης δράσεων στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας, έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό η δυνατότητα ανάκτησης αυτών των μετάλλων, κυρίως των σπάνιων γαιών και λιγότερο του λιθίου, από παραπροϊόντα ή απόβλητα μεταλλευτικών και μεταλλουργικών διεργασιών [2,3].

Σε αυτό το πλαίσιο στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα λιγνίτη, από πέντε περιοχές της Ελλάδας και δείγματα ιπτάμενης τέφρας από τρεις ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της χώρας, και διερευνήθηκε η πιθανότητα να αποτελούν πηγή λιθίου και σπάνιων γαιών (μελετήθηκε το La σαν ενδεικτικό μέταλλο των ελαφρών σπάνιων γαιών).

Ο λιγνίτης, όπως όλοι οι γαιάνθρακες, αναμένεται να περιέχει και λίθιο και λανθάνιο όπως και τα περισσότερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα σε περιεκτικότητες όμως και μορφές που ποικίλουν ανάλογα με την ιστορία σχηματισμού του. Έχουν δημοσιευτεί αποτελέσματα ερευνών για τις σπάνιες γαίες [4,5,6] και λιγότερο για το λίθιο [7,3,8]. Έχει βρεθεί ότι στους γαιάνθρακες το λίθιο έχει την τάση να συνδέεται με το ανόργανο μέρος και κυρίως με τα αργιλικά ορυκτά. Αντίστοιχα, οι σπάνιες γαίες στους γαιάνθρακες έχουν μια συγγένεια με το ανόργανο περιεχόμενο, με τα αργιλοπυριτικά και τα φωσφορικά ορυκτά, αλλά απαντώνται και στο οργανικό κλάσμα. Στους γαιάνθρακες χαμηλής τάξης απαντώνται στο οργανικό υλικό ενώ στους υψηλής τάξης στα αργιλικά ορυκτά.

Είναι αναμενόμενο επομένως οι ελληνικοί λιγνίτες να περιέχουν στρατηγικά μέταλλα και έχει ενδιαφέρον να διερευνηθεί εάν μπορούν να θεωρηθούν πηγή τέτοιων μετάλλων, τόσο στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας καθώς επίσης και στο πλαίσιο της απολιγνιτοποίησης της χώρας [9].

Η ανάκτηση μετάλλων στρατηγικής σημασίας από γαιάνθρακα και τα υπολείμματα καύσης του θα έχει σημαντική οικονομική αξία και θετική επίδραση στο περιβάλλον [3, 25]. Είναι όμως μια διαδικασία ποικίλλει, ανάλογα την προέλευση των αρχικών δειγμάτων και μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα καθώς παράγονται σημαντικές ποσότητες αποβλήτων και παραπροϊόντων.

Είναι επομένως αυτονόητο ότι για να μπορεί να γίνει αποτελεσματική ανάκτηση των υπό εξέταση μετάλλων πρέπει εκτός από την περιεκτικότητα να είναι γνωστή και η χημική μορφή τους.

Σε αυτό το πλαίσιο πραγματοποιήθηκαν:

- Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF). Προσδιορισμός της περιεκτικότητάς τους σε Li και La με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) και φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES).
- Εκλεκτικές εκχυλίσσεις στα αρχικά δείγματα και μελέτη της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας (350°C) με XRD και, σε επιλεγμένα δείγματα, με θερμική ανάλυση (TG/DTA).
- Δοκιμές ανάκτησης του Li με εκχύλιση με οξέα, σε επιλεγμένα δείγματα, και μελέτη της επίδρασης, στη διαδικασία, του χρόνου, της θερμοκρασίας, του λόγου στερεού προς υγρό και της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου.

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τα δείγματα που εξετάστηκαν περιέχουν σημαντικές ποσότητες Li που φθάνουν τα 350 mg/Kg ενώ μόνο δείγματα από δυο περιοχές εμφανίζουν περιεκτικότητες La πάνω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορισμού που εφαρμόστηκε (10mg/Kg). Διαπιστώθηκε ότι τα μέταλλα δεν έχουν συγγένεια με το οργανικό υλικό ενώ συνδέονται με αργιλοπυριτικές φάσεις και συγκεκριμένα κυρίως με λιθιούχους μαρμαρυγίες. Παρατηρήθηκε τέλος ότι σε όλα τα δείγματα μικρό ποσοστό (5%) συνδεεται με το άμορφο περιεχόμενο ενώ σε ένα δείγμα το ποσοστό αυτό έφτανε το 20%. Με τις δοκιμές ανάκτησης που πραγματοποιήθηκαν ανακτήθηκε μέχρι και το 92% του περιεχόμενου Li.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση για τα μέταλλα υψηλής τεχνολογίας με έμφαση στο λίθιο και τις σπάνιες γαίες, για το γαιάνθρακα ως πηγή τέτοιων μετάλλων και για την κυκλική οικονομία. Γίνεται επίσης αναφορά στις τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων και τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου και του λανθανίου. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία, στο τρίτο τα αποτελέσματα και η επεξεργασία τους και στο τέταρτο τα συμπεράσματα.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Τα μέταλλα υψηλής τεχνολογίας

Τα μέταλλα υψηλής τεχνολογίας είναι μέταλλα υψηλής οικονομικής αξίας που χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές της βιομηχανίας μιας χώρας όπως στην παραγωγή ενέργειας και τις τηλεπικοινωνίες. Τα μέταλλα αυτά αναφέρονται και ως μέταλλα στρατηγικής σημασίας ή κρίσιμα μέταλλα. Μερικά από τα κυριότερα είναι το γάλλιο (Ga), το λίθιο (Li), το τιτάνιο (Ti), το ζirkόνιο (Zr) και οι σπάνιες γαίες (REE).

Η τεχνολογική ζήτηση για υλικά με συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες όπως η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει το λίθιο ή οι μαγνητικές ιδιότητες που έχουν οι σπάνιες γαίες, έχει αυξηθεί με αποτέλεσμα να αυξάνεται αυτόματα και η σημασία των μετάλλων αυτών. Τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολλών προϊόντων υψηλής τεχνολογίας χωρίς να υπάρχουν άλλα υποκατάστατα γι'αυτά συνεπώς η ζήτηση τους παραμένει διαχρονικά σταθερή έως και αυξανόμενη.

1.1.1 Λίθιο

Το λίθιο με χημικό σύμβολο Li ανήκει στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα δηλαδή στα αλκαλιμέταλλα. Όλα τα αλκαλιμέταλλα είναι ελατά, όλκιμα, χαμηλής σκληρότητας και καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. Το χημικά καθαρό λίθιο είναι μέταλλο αργυρόλευκου χρώματος, μαλακό και στερεό με θερμοκρασία τήξης 180,50°C και θερμοκρασία βρασμού 1330 °C. Είναι πολύ δραστικό και έφλεκτο, όπως όλα τα αλκαλιμέταλλα, και γι'αυτό φυλάσσεται κάτω από στρώμα πετρελαίου.

Λόγω της μεγάλης χημικής δραστικότητας του το λίθιο βρίσκεται στην φύση μόνο με την μορφή ενώσεων συνήθως ιοντικών και ποτέ στην στοιχειακή του κατάσταση. Είναι το ελαφρύτερο μέταλλο και το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο γενικότερα.

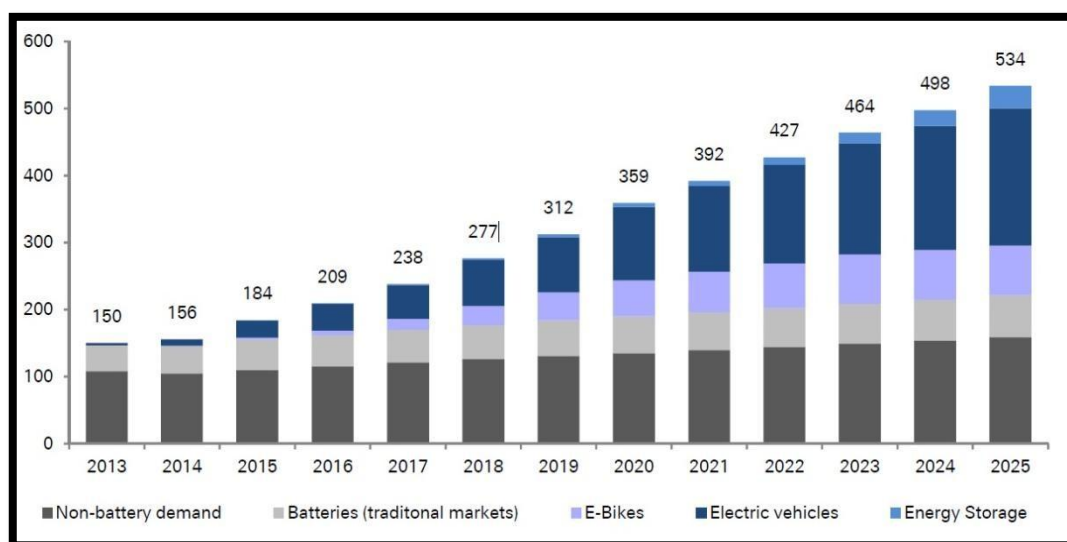
Χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλά εμπορικά προϊόντα χάρη στην ισχυρή ηλεκτροχημική αντιδραστικότητα του καθώς και στις μοναδικές του ιδιότητες. Από τα τέλη του '90 ξεκίνησε να είναι το «μέταλλο του μέλλοντος» όταν αξιοποιήθηκε στις φορητές ηλεκτρικές συσκευές [1].

Το λίθιο και οι ενώσεις του έχουν αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές όπως στα κεραμικά, στο γυαλί, στις μπαταρίες, στα λιπαντικά, στην παραγωγή αλουμινίου καθώς ακόμα και στην παρασκευή διαφόρων φαρμάκων σταθεροποίησης της διάθεσης (αντικαταθληπτικά).

Παρ'όλο που η ζήτηση του λιθίου διαφέρει ανάλογα με την χώρα, τα παγκόσμια ποσοστά της χρήσης του λιθίου για το 2020 με βάση το USGS υπολογίζονται ως 65% στις μπαταρίες, 18% στα κεραμικά και το γυαλί, 5% στα λιπαντικά, 3% στα πολυμερή και 9% για άλλες χρήσεις [10].

Η κατανάλωση του λιθίου για μπαταρίες έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια λόγω των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου που χρησιμοποιούνται εκτενώς στην αναπτυσσόμενη αγορά φορητών ηλεκτρικών συσκευών, ηλεκτρικών εργαλείων και ηλεκτρικών οχημάτων. Σύμφωνα με μελέτες η ποσότητα του λιθίου που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες αυξάνεται με ρυθμούς 20%/έτος και η ζήτηση του αναμένεται να αυξηθεί κι άλλο από την στιγμή που η τεχνολογία των μπαταριών ιόντων λιθίου θεωρείται ιδανική για χρήση σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα.

Στο σχήμα 1.1.1 παρουσιάζεται η ζήτηση του λιθίου για τα έτη 2013-2025 ανά τομέα εφαρμογής του. Όπως παρατηρείται η ζήτηση του λιθίου εμφανίζει σημαντική αύξηση με το πέρασμα των χρόνων με μεγαλύτερη ζήτηση στην παραγωγή ηλεκτρικών οχημάτων.



Σχήμα: 1.1.1: Η ζήτηση του λιθίου στις μπαταρίες έως το 2030 [45]

Πέρα από αυτά όμως υπάρχει και η «σκοτεινή» πλευρά του λιθίου. Χρησιμοποιώντας το λίθιο υπάρχει η δυνατότητα κατασκευής πυρηνικών βλημάτων καθώς και ατομικών όπλων. Συνεπώς αυτό είναι κάτι που το κάνει να ξεφεύγει από την απλή εμπορική αξία και να έχει κι έναν ρόλο στρατηγικού ενδιαφέροντος. Τέλος, θεωρείται ένα από τα μέταλλα που είναι πολύ πιθανόν να αποτελέσει πολύ σημαντικό παράγοντα όσον αφορά την οικονομική πρόοδο και την τεχνολογική εξέλιξη κατά την επόμενο αιώνα.

Οι βασικές εμπορικά βιώσιμες πηγές λιθίου είναι η φυσική άλμη με υψηλά ποσοστά χλωριούχου λιθίου (LiCl) και διάφορα πηγματιτικά ορυκτά όπως είναι ο λεπιδόλιθος, ο πεταλίτης, το σπονδούμενο και ο αμβλυγωνίτης.

Καθώς η ζήτηση λιθίου παγκοσμίως αυξάνεται η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στρέφεται και στα ορυκτά ως μια εναλλακτική πηγή του λιθίου προκειμένου να ικανοποιηθούν οι αυξανόμενες ανάγκες.

Το λίθιο βρίσκεται διαλυμένο σε υπόγεια αλατοφόρα πεδία όπου το νερό με το αλάτι και διάφορα μέταλλα συνιστούν μια πολύτιμη άλμη. Η άλμη αυτή έρχεται στην επιφάνεια μέσω αντλιών και διοχετεύεται σε ρηχές στέρνες μεγάλου μεγέθους πάνω σε ειδικές αδιάβροχες μεμβράνες. Χωρίς την χρήση χημικών μέσων η άλμη αυτή μπορεί να μείνει και 2.5-3 χρόνια ώσπου να προκύψει η κατάλληλη συγκέντρωση στο διάλυμα που έχει συμπυκνωθεί. Έπειτα, πάλι μέσω αντλιών, το διάλυμα μεταφέρεται στο εργοστάσιο όπου μέσω της αντίδρασης του με το ανθρακικό νάτριο θα προκύψει ανθρακικό λίθιο με την μορφή ιζήματος. Μετά την αποξήρανση το ανθρακικό λίθιο σε μορφή λευκής σκόνης είναι έτοιμο να σταλεί στα εργοστάσια παραγωγής μπαταριών.

Η παραγωγή λιθίου από πηγές άλμης βρίσκεται σε διάφορα στάδια ανάπτυξης στην Αργεντινή, την Βολιβία, την Χιλή, την Κίνα και τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Στις ΗΠΑ δυο εταιρείες κατάφεραν να παράγουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων λιθίου από ανθρακικό λίθιο, χλωριούχο λίθιο και υδροξείδιο του λιθίου. Στο σχήμα 1.1.2 απεικονίζεται μια έρημος αλατιού στην Ατακάμα της Χιλής.

Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή λιθίου από τα ορυκτά. Ο πιο συνήθης τρόπος είναι η εκχύλιση με τη βοήθεια οξέων ή αλκαλίων σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και οι διαδικασίες ιοντοανταλλαγής [11]. Η εξαγωγή του λιθίου από τα ορυκτά είναι δαπανηρή σαν μέθοδος για να καταφέρει να είναι αποτελεσματική. Απαιτείται η εξόρυξη των ορυκτών, η επεξεργασία τους και αρκετά υψηλές απαιτήσεις ενέργειας. Γι' αυτό τον λόγο η τρέχουσα παραγωγή λιθίου από ορυκτά αποτελεί μόνο το 15%.



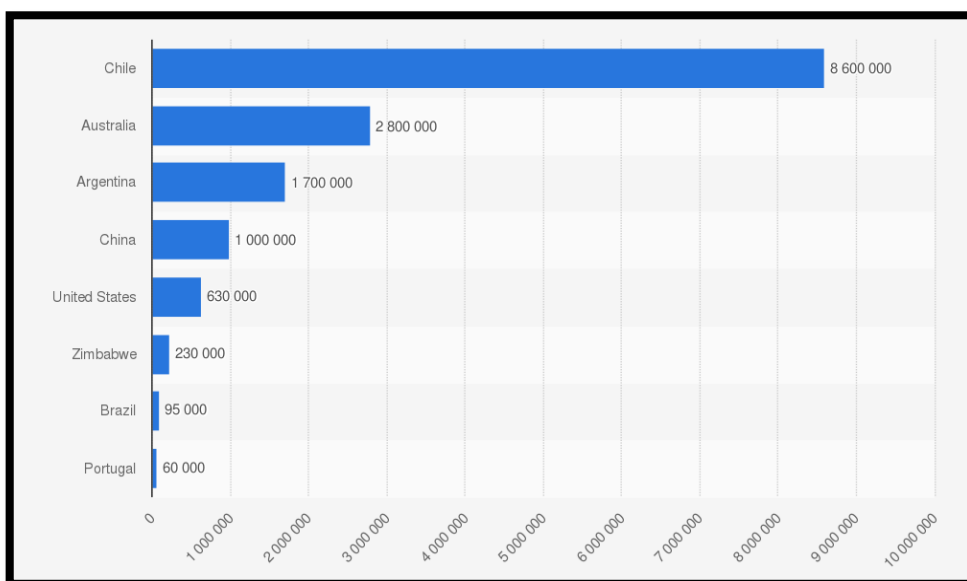


Σχήμα 1.1.2: Έρημος αλατιού Ατακάμα, Χιλή [46]

Αποθέματα του λιθίου βρίσκονται σε: Βόρεια Αμερική, Νότια Αμερική, Αφρική, Ασία και Αυστραλία. Με βάση το σχήμα 1.1.3 για το έτος 2019 η Χιλή διαθέτει τα μεγαλύτερα γνωστά αποθέματα λιθίου στον κόσμο (8 εκατομμύρια τόννους) κι ακολουθούν η Αυστραλία (2,7 εκατομμύρια τόννοι), η Αργεντινή (2 εκατομμύρια τόννοι) και η Κίνα (1 εκατομμύριο τόννοι). Στην Ευρώπη τα συνολικά αποθέματα εκτιμώνται σε 14 εκατομμύρια τόννους.

Με βάση τα στοιχεία του USGS [47] σε ότι αφορά την εξόρυξη και την παραγωγή λιθίου την πρώτη θέση έχει η Αυστραλία, ακολουθεί η Χιλή, η Κίνα και τέλος η Αργεντινή. Η πλειονότητα της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου προέρχεται από έξι ορυχεία που βρίσκονται στην Αυστραλία, δύο πηγές άλμης στην Αργεντινή και τη Χιλή και μια πηγή άλμης στην Κίνα. Σύμφωνα με έρευνες οι τέσσερις αυτές χώρες κυριαρχούν εδώ και πολλά χρόνια στην αγορά ενώ τα τελευταία χρόνια άρχισε να βρίσκεται στην πρώτη θέση η Αυστραλία. Ο ανεφοδιασμός του λιθίου έχει καταστεί κορυφαία προτεραιότητα στις βιομηχανίες παραγωγής τεχνολογικών προϊόντων στην Ασία και τις ΗΠΑ.

Από το 1992 έχει ξεκινήσει η ανακύκλωση του λιθίου και των μπαταριών ιόντων λιθίου σε εγκαταστάσεις στον Καναδά ενώ το 2015 ξεκίνησε να λειτουργεί η πρώτη εγκατάσταση ανακύκλωσης των ΗΠΑ σε μπαταρίες ιόντων λιθίου οχημάτων.



Σχήμα 1.1.3: Χώρες με τα μεγαλύτερα αποθέματα λιθίου για το έτος 2019 (USGS)

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει στους γαιάνθρακες, το λίθιο έχει μια τάση να συνδέεται με το ανόργανο μέρος και κυρίως με τα αργίλικα ορυκτά [12,13,14]. Τα περισσότερα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στον άνθρακα θεωρείται ότι είναι συνδεδεμένα με τα ορυκτά [15]. Τα βασικά ορυκτά που είναι συνδεδεμένο το λίθιο είναι τα αργίλικα ορυκτά και εν μέρη οι μαρμαρυγίες και ο τουρμαλίνης [16].

Με βάση αναλύσεις που έγιναν σε δείγματα γαιάνθρακα του ορυχείου Haerwusw της Κίνας εντοπίστηκε το λίθιο να είναι συνδεδεμένο με αργιλοπυριτικά ορυκτά [17]. Επίσης, σε δείγματα άλλου ορυχείου βρέθηκε το λίθιο συνδεδεμένο και με τα ορυκτά χλωρίτη και καολινίτη [8]. Ωστόσο, είναι απαραίτητες περαιτέρω αποδείξεις και έρευνα σε βάθος αυτού του θέματος διότι εξακολουθούν να υπάρχουν ασυμφωνίες με παλαιότερες [15,13,16].

1.1.2 Σπάνιες Γαίες

Σπάνιες Γαίες ονομάζονται τα μέταλλα, τα οξείδια των οποίων είναι εξαιρετικά σπάνια και γαιώδους μορφής. Συμβολίζονται με REE και αποτελούνται από 15 λανθανίδες, το ύτριο (Y) και το σκάνδιο (Sc). Ο όρος λανθανίδες οφείλεται στο πρώτο στοιχείο της κατηγορίας αυτής στον περιοδικό πίνακα που είναι το λανθάνιο.

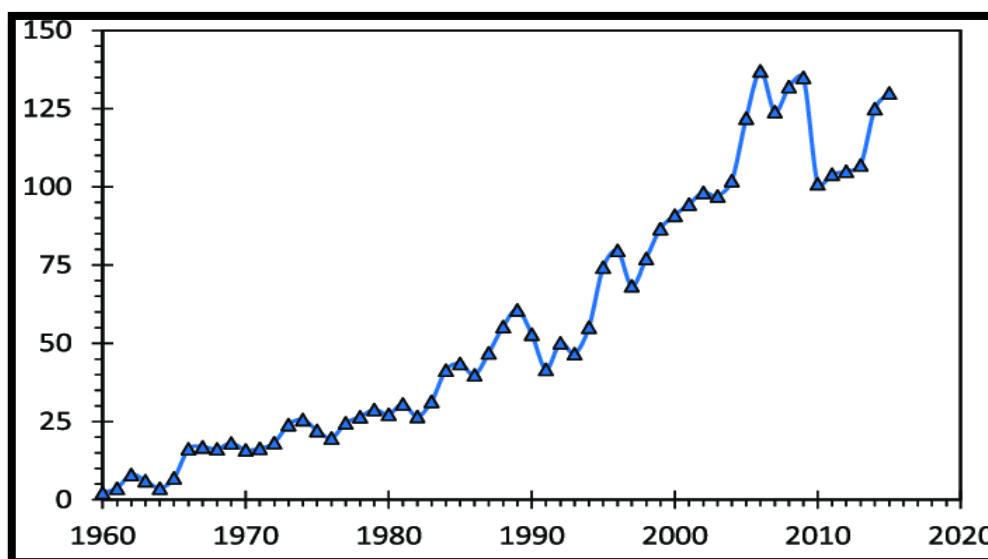
Οι σπάνιες γαίες διακρίνονται σε δύο ομάδες στις ελαφριές (LREEs) και στις βαριές σπάνιες γαίες (HREEs) με βάση τον ατομικό τους αριθμό. Από το λανθάνιο μέχρι και το γαδολίνιο χαρακτηρίζονται ως ελαφριές ενώ από το τέρβιο μέχρι και το λουτήτιο χαρακτηρίζονται ως βαριές σπάνιες γαίες. Στις βαριές σπάνιες γαίες κατατάσσεται επίσης και το ύτριο.

Τα μέταλλα που κατατάσσονται στις βαρίες σπάνιες γαίες θεωρούνται πιο κρίσιμα οικονομικά και οι τιμές τους αρκετά υψηλότερες από τις ελαφριές σπάνιες γαίες.

Το επιστημονικό ενδιαφέρον για τις σπάνιες γαίες συνεχώς και αυξάνεται λόγω της αυξημένης χρήσης τους στην τεχνολογία. Λόγω των ιδιόμορφων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων που έχουν χρησιμοποιούνται στην παραγωγή διαφόρων τεχνολογικών προϊόντων όπως είναι οι λάμπες εξοικονόμησης ενέργειας, επίπεδες οθόνες, τηλεοράσεις, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και πολύ ισχυροί μαγνήτες. Τα ποσοστά της χρήσης των σπάνιων γαιών με βάση το USGS για το 2020 εκτιμώνται να είναι 75% σε καταλύτες, 5% σε μεταλλουργικές εφαρμογές και κράματα, 5% στα κεραμικά και στο γυαλί και 15% σε άλλες χρήσεις.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι σπάνιες γαίες έχουν τοξικές επιδράσεις σε διάφορους οργανισμούς κι εάν χρησιμοποιηθούν με λάθος τρόπο μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον [18]. Για παράδειγμα, η εξόρυξη σπάνιων γαιών παράγει ραδιενεργά απόβλητα, η διαχείριση των οποίων είναι πολύ δαπανηρή.

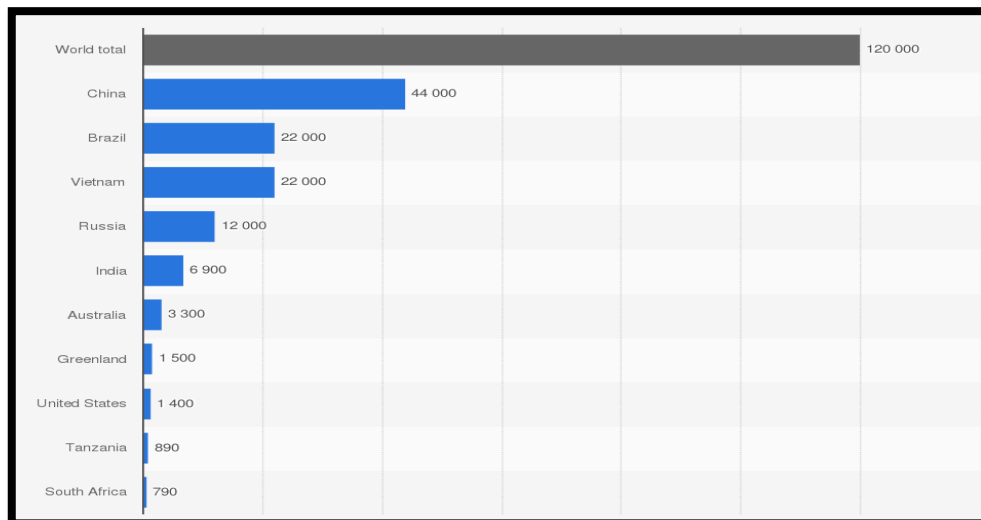
Στο σχήμα 1.1.4 παρουσιάζεται η παραγωγή των σπάνιων γαιών σε τόνους για τα έτη 1960-2020. Όπως παρατηρείται υπάρχει μια συνεχής αύξηση με την πάροδο των χρόνων και κυρίως τα τελευταία δέκα χρόνια. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με μελέτες τα τελευταία δύο χρόνια εκτιμάται ότι η παγκόσμια παραγωγή σπάνιων γαιών αυξήθηκε κατά 11%.



Σχήμα 1.1.4: Η παραγωγή των σπάνιων γαιών για τα έτη 1960-2020 [49]

Οι σπάνιες γαίες βρίσκονται σε διαφορετική αναλογία στα ορυκτά και στα μέταλλα στον στερεό φλοιό της Γης. Η παραγωγή των σπάνιων γαιών βασίζεται στην εξόρυξη ορυκτών. Οι σπάνιες γαίες απαντώνται κυρίως στα ορυκτά ραβδοφάνη, φλορενίτη, μοναζίτη, αλλανίτη και ξενότιμο [12].

Τα ορυκτά που απαντώνται οι σπάνιες γαίες εντοπίζονται κυρίως στην Κίνα, την Νορβηγία, την Βραζιλία, τις ΗΠΑ, την Ινδία και την Αυστραλία. Στο σχήμα 1.1.5 παρουσιάζεται η παραγωγή σπάνιων γαιών σε τόνους κάθε χώρας για το έτος 2019 με βάση το USGS. Η Κίνα κυριαρχεί στην παγκόσμια προσφορά με ποσοστό 95% της παγκόσμιας παραγωγής σπάνιων γαιών. Εκεί βρίσκεται το μεγαλύτερο κοίτασμα σπάνιων γαιών του κόσμου το οποίο διαθέτει περισσότερο από 40 εκατομμύρια τόνους REE ορυκτών και έπειτα από 40 περίπου χρόνια εξόρυξης έχει αποληφθεί μόνο το 35%. Ακολουθεί η Βραζιλία και το Βιετνάμ με πολύ μικρότερη παραγωγή και ακολουθεί η Ρωσία, η Ινδία και η Αυστραλία [32].



Σχήμα 1.1.5 Παγκόσμια παραγωγή σπάνιων γαιών για το έτος 2019 (USGS)

Σε διάφορες μελέτες, έχουν ερευνηθεί εκτενώς οι τρόποι εμφάνισης και οι μηχανισμοί συσσώρευσης των σπάνιων γαιών στους γαιάνθρακες και στις τέφρες [4,5,6,8]. Στην Βουλγαρία, το 1989, με βάση τις αναλύσεις διαφόρων δειγμάτων γαιάνθρακα εντοπίστηκε ότι οι σπάνιες γαίες έχουν μια ανόργανη συγγένεια που απαντάται κυρίως στα αργιλοπυριτικά ορυκτά [20]. Επίσης σε έρευνα το 2008 [15] αποδείχθηκε ότι στους ασφαλούχους γαιάνθρακες οι σπάνιες γαίες βρίσκονται κυρίως στα φωσφορικά ορυκτά ενώ στους λιγνίτες περιέχονται κυρίως στα αργιλικά ορυκτά [21]. Όσον αφορά την τάξη ωρίμανσης, στους άνθρακες χαμηλής ωρίμανσης οι σπάνιες γαίες απαντώνται κυρίως στο οργανικό υλικό ενώ στους άνθρακες υψηλής ωρίμανσης στο ανόργανο μέρος [22].

1.2 Ο Λιγνίτης

Ο λιγνίτης χαρακτηρίζεται ως γαιάνθρακας με χαμηλό βαθμό ωρίμανσης. Ο γαιάνθρακας είναι ένα στερεό ορυκτό με βασικά συστατικά τον άνθρακα και το υδρογόνο και σε μικρότερες ποσότητες οξυγόνο, θείο, άζωτο και διάφορες ανόργανες ουσίες ανάλογα με την προέλευση και τον τρόπο σχηματισμού του. Σε μικρές ποσότητες περιέχονται επίσης και διάφορα ιχνοστοιχεία.

Κατά την καύση του γαιάνθρακα για παραγωγή ενέργειας, παράγονται στερεά υπολείμματα το μέγεθος και η ποιότητα των οποίων, εξαρτώνται από την ποιότητα του γαιάνθρακα που χρησιμοποιείται και από τις συνθήκες στις οποίες γίνεται η καύση. Το υπόλειμμα του άνθρακα αποτελεί το ανεπιθύμητο παραπροϊόν της καύσης και ονομάζεται τέφρα. Αποτελείται κυρίως από ανόργανα συστατικά και οξείδια Si, Al, Fe, Ti, Ca. Τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στον άνθρακα, ραδιενεργά και μη, είτε διαχέονται στην ατμόσφαιρα μέσω των καυσαερίων είτε παραμένουν στα υπολείμματα της καύσης.

Οι ποσότητες της τέφρας που παράγονται είναι τεράστιες. Το μέρος της τέφρας που παρασύρεται από τα καυσαέρια και κατακρατείται στα φίλτρα των εγκαταστάσεων καύσης αναφέρεται ως ιπτάμενη τέφρα. Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας διαφοροποιείται ανάλογα το καύσιμο που χρησιμοποιείται. Το χρώμα της μεταβάλλεται από γκρί έως μαύρο και εξαρτάται από την ποσότητα άνθρακα και σιδήρου που περιέχει καθώς επίσης και από την περιεχόμενη υγρασία ενώ το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων καθορίζεται από την προέλευση του άνθρακα και την ομοιομορφία του. Κατά την καύση τα ιχνοστοιχεία που περιέχονται στον άνθρακα κατανέμονται στα σωματίδια της τέφρας. Ο τρόπος που θα κατανεμηθούν εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου και από την διάμετρο των κόκκων.

Από το 1945 και μετά η Ελλάδα χρησιμοποίησε τον λιγνίτη ως εθνικό καύσιμο για τον εξηλεκτρισμό της χώρας και την ταυτόχρονη ανάπτυξη της οικονομίας. Μετά το 2000 η Ελλάδα κατατάχθηκε δεύτερη λιγνιτοπαραγωγός χώρα στην Ευρωπαϊκή Ένωση και έκτη στον κόσμο. Διαθέτει σημαντικές ποσότητες λιγνιτικών κοιτασμάτων και οι 8 λιγνιτικοί σταθμοί της ΔΕΗ βρίσκονται στη Δυτική Μακεδονία και την Πελοπόννησο καλύπτοντας το 56% της καθαρής ηλεκτρικής παραγωγής. Το μεγαλύτερο λιγνιτικό δυναμικό βρίσκεται στην Δυτική Μακεδονία και συγκεκριμένα στον άξονα Φλώρινα- Πτολεμαίδα- Κοζάνη- Ελασσόνα. Οι ελληνικοί λιγνίτες, και στις δυο περιοχές, ανήκουν στην κατηγορία των φτωχών στερεών καυσίμων και η ποιότητα τους διαφοροποιείται όχι μόνο ανά ορυχείο αλλά και μεταξύ των στρωμάτων του ίδιου ορυχείου [9].

Σήμερα η Ελλάδα, έχοντας ως στόχο την μείωση των εκπομπών CO₂ και την αύξηση της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, στοχεύει στην απολιγνιτοποίηση της χώρας. Πιο συγκεκριμένα, αποσκοπεί στην απεξάρτηση του λιγνίτη ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Το 2019 αποφασίστηκε από την Ελληνική κυβέρνηση να αποσυρθούν μέχρι το 2030 όλες οι λιγνιτικές μονάδες της ΔΕΗ και να κλείσουν τα ορυχεία λιγνίτη στις περιοχές της Δυτικής Μακεδονίας και της Πελοποννήσου. Μοναδική εξαίρεση σε αυτό αποτελεί η νέα μονάδα στην Πτολεμαίδα η οποία θα τεθεί σε λειτουργία το 2021 και θα λειτουργήσει με λιγνίτη και μείγμα καυσίμων. Σκοπός αυτής της κίνησης είναι η ανάπτυξη νέων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως είναι τα φωτοβολταϊκά και η βιομάζα στους χώρους των ορυχείων του λιγνίτη και η αξιοποίηση αυτών των κοιτασμάτων για άλλες χρήσεις εκτός της παραγωγής ηλεκτρισμού [9, 26].

1.3 Κυκλική οικονομία

Με την αύξηση του πληθυσμού στον πλανήτη αυξάνεται και η ζήτηση για πρώτες ύλες με αποτέλεσμα την εξάντληση των διαθέσιμων πόρων με ταχύτερους ρυθμούς απ'ό,τι αναπληρώνονται. Σύμφωνα με μελέτες τα μέταλλα σπάνιων γαιών εκτιμάται ότι θα διαρκέσουν μέχρι το 2090 ενώ ο χαλκός θα μπορούσε να διαρκέσει οριακά ως το 2040. Αντίθετα, ο μόλυβδος μπορεί σε δέκα χρόνια να μην υπάρχει. Μέχρι το 2050 προβλέπεται αύξηση του πληθυσμού σε περίπου 9 δισεκατομμύρια γεγονός που θα φέρει αύξηση στην παγκόσμια ζήτηση πόρων προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες σε ποσοστό περίπου τριπλάσιο από αυτό που χρησιμοποιείται σήμερα [27]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη ραγδαία αύξηση των εκπομπών CO₂ και των παραγόμενων αποβλήτων στο περιβάλλον.

Το μοντέλο παραγωγής στο οποίο βασίζεται η οικονομία μέχρι σήμερα είναι το γραμμικό: παραγωγή → κατανάλωση → απόρριψη βασίζεται δηλαδή αποκλειστικά στην εκμετάλευση των πόρων. Η κυκλική οικονομία αποτελεί ένα οικονομικό μοντέλο που βασίζεται στην επαναχρησιμοποίηση, επισκευή και ανακύκλωση των υλικών σε έναν κλειστό κύκλο με στόχο τη διατήρηση της αξίας τους για μεγαλύτερο διάστημα [27]. Στο σχήμα 1.3.1 παρουσιάζονται τα δύο μοντέλα παραγωγής και η πορεία του προϊόντος από την παραγωγή μέχρι και την κατανάλωση

Η ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση μετάλλων είναι απαραίτητη για μια οικονομία με αποδοτικούς πόρους. Ενώ έχουν ήδη αναπτυχθεί αποτελεσματικοί τρόποι ανάκτησης βασικών μετάλλων (σίδηρος, χαλκός, αλουμίνιο, ψευδάργυρος) και πολύτιμων μετάλλων (χρυσός, ασήμι) οι τρόποι ανακύκλωσης σπάνιων μετάλλων μέχρι το 2011 ήταν ακόμα σε πολύ μικρά ποσοστά (<1%) [2].



Σχήμα 1.3.1: Γραμμική και Κυκλική Οικονομία [48]

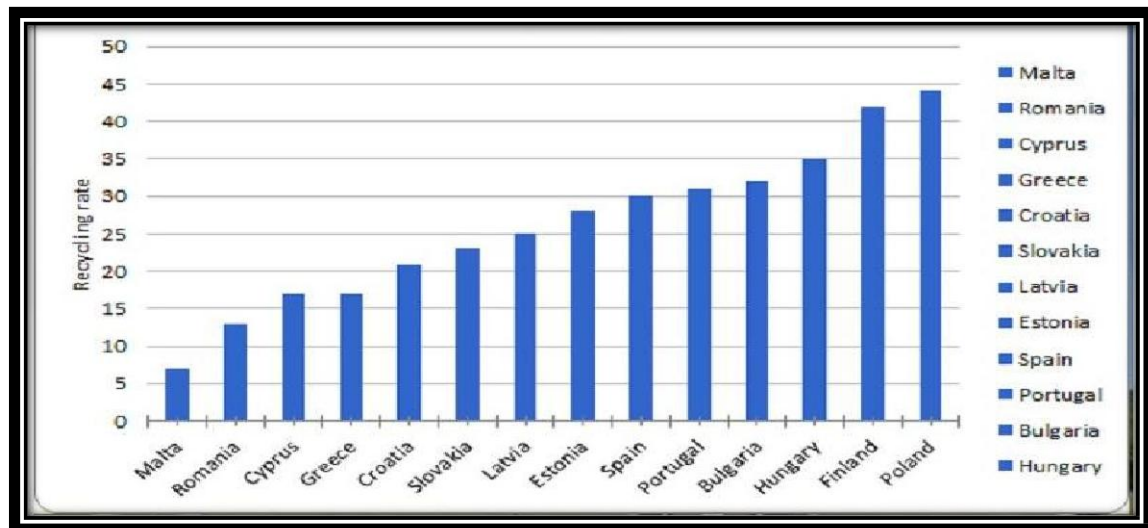
Η κυκλική οικονομία εστιάζει στην μείωση της σπατάλης των πόρων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία αυξάνοντας με το τρόπο αυτό το χρόνο ζωής κάθε προϊόντος και ελαχιστοποιώντας την χρήση των φυσικών πόρων. Με τον τρόπο αυτό δεν δημιουργείται απόρριμα, το υλικό που περισσεύει επαναχρησιμοποιείται προσφέροντας με αυτό τον τρόπο πολλαπλά οφέλη τόσο στην οικονομία όσο και στο περιβάλλον [8].

Η κυκλική οικονομία αποτελεί σε κάποιο βαθμό τη μετεξέλιξη της ανακύκλωσης έχει όμως μια σημαντική διαφορά. Στην ανακύκλωση το απόρριμα αποσυντίθεται σε πρώτες ύλες που ανακτώνται προς επαναχρησιμοποίηση τους στην παραγωγή νέων προϊόντων. Αντίθετα, στην κυκλική οικονομία το προϊόν σχεδιάζεται εξ αρχής έτσι ώστε να μπορεί να γίνει ανακατασκευή και επαναμεταποίηση για να χρησιμοποιηθεί ξανά σαν καινούριο.

Πολλά κράτη εφαρμόζουν ήδη την κυκλική οικονομία στην στρατηγική ανάπτυξής τους. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η εφαρμογή της κυκλικής οικονομίας άρχισε ήδη από το 2004 ενώ στην Ελλάδα τα πρώτα βήματα άρχισαν το 2010 [1]. Το 2015 η Ευρωπαϊκή επιτροπή ενέγκρινε σχέδιο δράσης με σκοπό την στήριξη της επιτάχυνσης της μετάβασης της Ευρώπης προς την κυκλική οικονομία.

Τα επιχειρηματικά μοντέλα της κυκλικής οικονομίας επιτρέπουν στην Ευρώπη να αντιμετωπίσει τα προβλήματα που προκαλούνται από την συνεχή εξάντληση των φυσικών πόρων, να ελαχιστοποιήσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις καθώς και να διασφαλίσει μια βιώσιμη οικονομική ανάπτυξης. Σύμφωνα με μελέτες η κυκλική οικονομία θα επιτρέψει στην Ευρώπη να αυξήσει την παραγωγικότητα των πόρων έως και 3% ετησίως το οποίο αντιστοιχεί περίπου σε όφελος ύψους 0.6 τρισεκατομμυρίων ευρώ ετησίως έως το 2030.

Ωστόσο, η μετάβαση από τα επιχειρηματικά μοντέλα γραμμικής σε κυκλική οικονομία δεν είναι απλή. Στο σχήμα 1.3.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά της ανακύκλωσης διαφόρων κρατών μελών για το έτος 2020. Είναι ξεκάθαρο ότι η Ελλάδα σε επίπεδο ανακύκλωσης υλικών βρίσκεται στις τελευταίες θέσεις.



Σχήμα 1.3.2: Ποσοστά ανακύκλωσης των κρατών μελών (πηγή: Eunomia)

Στην Ελλάδα λόγω της μεγάλης καθυστέρησης που υπάρχει στο θέμα της επεξεργασίας των αποβλήτων, των περιορισμένων διαθέσιμων πόρων και των ιδιαίτερων γεωγραφικών χαρακτηριστικών της η κυκλική οικονομία αποτελεί όχι μόνο ευκαιρία αλλά και επιτακτική ανάγκη.

Τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να υιοθετείται η έννοια της κυκλικής οικονομίας σε περισσότερους τομείς και πραγματοποιήθηκαν σημαντικά και αναγκαία βήματα. Έχει δημιουργηθεί ήδη ένα σχέδιο δράσης «Ενίσχυση της Περιβαλλοντικής Βιομηχανίας» κατά το οποίο χρηματοδοτούνται βιομαχανίες προκειμένου να αξιοποιηθούν τα απόβλητα και να επαναχρησιμοποιηθούν. Με τον τρόπο αυτό επιδιώκεται και ενθαρρύνεται η χρήση δευτερογενών υλικών και αποβλήτων ως παραγωγικών πόρων και χρήσιμων υλικών.

Πολλές τσιμεντοβιομηχανίες, όπως η TITAN, έχουν ήδη συμβάλει ενεργά στην εφαρμογή του μοντέλου αυτού μέσα από διαφορετικά στάδια παραγωγής [29]. Σημαντικό παράδειγμα επίσης αποτελεί και ο τομέας Μεταλλουργίας της MYTILINEOS που από το 2019 συμμετέχει στην παγκόσμια Πρωτοβουλία Υπεύθυνης Διαχείρισης Αλουμινίου, Aluminium Stewardship Initiative (ASI). Η πρωτοβουλία ASI είναι ένας διεθνής Οργανισμός τυποποίησης και πιστοποίησης που ενθαρρύνει και ευθυγραμμίζει τις εταιρίες του κλάδου αλουμινίου στην κατεύθυνση της βιώσιμης ανάπτυξης και της υπεύθυνης παραγωγής [30].

1.4 Τεχνικές Ανάλυσης

1.4.1 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού

Η φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF) βασίζεται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης δειγμάτων, ταχεία και με μικρή προεργασία του δείγματος. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν στοιχεία που βρίσκονται μεταξύ του βορίου και του ουρανίου στον περιοδικό πίνακα.

Το δείγμα ακτινοβολείται με μια δέσμη ακτίνων X που προκαλεί την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Τα χημικά στοιχεία ταυτοποιούνται από τα μήκη κύματος της δευτερογενούς εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ενώ από την ένταση της ακτινοβολίας αυτής, με κατάλληλη βαθμονόμηση γίνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων [40].

1.4.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) [40] είναι μια μη καταστροφική μέθοδος που απαιτεί μικρή ποσότητα δείγματος και μικρό χρόνο ανάλυσης. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον ποιοτικό προσδιορισμό δειγμάτων που αποτελούνται από κρυσταλλικά σώματα.

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδρασή τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων. Τα ορυκτά που υπάρχουν στο υλικό προσδιορίζονται από τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και από τις αντίστοιχες εντάσεις προσδιορίζονται και οι συγκεντρώσεις των ορυκτών. Συνήθως, χρησιμοποιείται βάση δεδομένων η οποία περιλαμβάνει τις κορυφές ανάκλασης ήδη ταυτοποιημένων ορυκτών τα οποία συγκρίνονται και με τον τρόπο αυτό εξάγεται η ορυκτολογική σύσταση του δείγματος.

Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι είναι μη καταστροφική ενώ βασικός περιορισμός είναι η ταυτοποίηση φάσεων που δεν βρίσκονται στις βάσεις δεδομένων και δεν είναι γνωστή η δομή τους. Επίσης, δεν είναι δυνατή η ταυτοποίηση υλικών στις περιπτώσεις άμορφων συστατικών ή φάσεων που βρίσκονται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα μέσα σε ένα μείγμα.

1.4.3 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TG/DTG)

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης [40] στηρίζονται στη μέτρηση κάποιας φυσικής ή χημικής ιδιότητας μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας όταν αυτή μεταβάλλεται με ένα προγραμματισμένο τρόπο.

Κατά την θέρμανση μιας ουσίας προκύπτουν διάφορες χημικές και φυσικές αλλαγές που έχουν σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στην μάζα της. Μία από τις μεθόδους θερμικής ανάλυσης αποτελεί η θερμοβαρυτομετρία/διαφορική θερμοβαρυτομετρία (TG/DTG). Με τη μέθοδο αυτή καταγράφεται η μεταβολή της μάζας ενός δείγματος ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται να μεταβάλλεται συνήθως με σταθερό ρυθμό και η ανάλυση πραγματοποιείται σε ειδική ατμόσφαιρα αερίου.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με μορφή καμπυλών σε γραφικές παραστάσεις που απεικονίζουν την εξάρτηση της μεταβολής της μάζας με την θερμοκρασία. Οι καμπύλες αυτές ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες και είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σύστασης κάθε υλικού και συνεπώς των διαφορετικών φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα. Τέλος, μέσω της ανάλυσης αυτής παρέχονται πληροφορίες σχετικά με τις χημικές αντιδράσεις που υφίσταται ένα υλικό κατά την διάρκεια της μεταβολής της θερμοκρασίας.

1.4.4 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής

Η φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη [40]. Το μέγεθος που μετράται είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τα διεγερμένα άτομα του υπό προσδιορισμού στοιχείου. Οι ενώσεις ορισμένων στοιχείων όταν εισαχθούν με την μορφή νέφους σε μια φλόγα, εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που διεγείρονται δηλαδή της συγκέντρωσης με την οποία το προσδιοριζόμενο στοιχείο βρίσκεται στο προς ανάλυση διάλυμα. Από το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και από την ένταση της γίνεται αντίστοιχα η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του κάθε δείγματος. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων επιλέγεται η καταλληλότερη φασματική γραμμή, οι ευνοϊκότερες συνθήκες και συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος της καμπύλης αναφοράς.

Ανόλογα με τη μέθοδο ατομοποίησης και διέγερσης των ατόμων (χρήση φλόγας, ατομικού κλιβάνου, πλάσματος κλπ) διακρίνονται οι διάφορες μέθοδοι φασματομετρίας. Όταν επιτυγχάνεται με φλόγα χρησιμοποιείται και ο όρος φλογοφωτομετρία. Η φλογοφωτομετρία χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό διαφόρων στοιχείων.

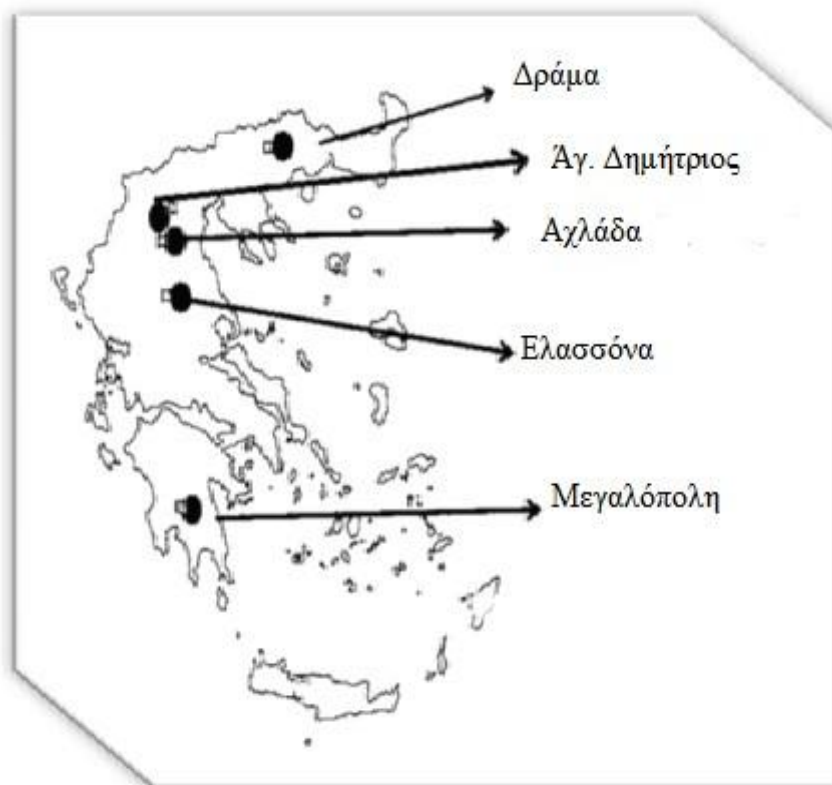
Στη φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-AES) η ατομοποίηση και η διέγερση στη συνέχεια των ατόμων επιτυγχάνεται με τη χρήση πλάσματος. Το πλάσμα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο ιοντισμένο αέριο το οποίο παρέχει πολύ υψηλές θερμοκρασίες μέχρι και 14000°C. Είναι πολυστοιχειακή μέθοδος και παρέχει ακριβείς αναλύσεις και χαμηλά όρια ανίχνευσης.

2. ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν πέντε δείγματα λιγνίτη από διαφορετικές περιοχές στην Ελλάδα και τρία δείγματα ιπτάμενης τέφρας από τρεις λιγνιτικούς σταθμούς. Συγκεκριμένα τα δείγματα λιγνίτη προέρχονται από τον Αγ. Δημήτριο (ΑΔ), την Αχλάδα (Α), τη Μεγαλόπολη (Μ), την Ελασσόνα (Ε) και τη Δράμα (Δ).

Τα τρία πρώτα αποτελούν λιγνίτη τροφοδοσίας του αντίστοιχου σταθμού ενώ τα άλλα δύο προέρχονται από τη γεώτρηση ΕΛ43 και Δ6 αντίστοιχα. Τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας προέρχονται από το Λιγνιτικό κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (Αγ. Δημήτριο, ΙΤΑΔ) και (Αχλάδα, ΙΤΑ) και από το Λιγνιτικό κέντρο Πελοποννήσου (Μεγαλόπολη ΙΤΜ). Όλα τα δείγματα ήταν λειοτριβημένα και αεροξηραμένα.

Στο Σχήμα 2.1 σημειώνονται οι αντίστοιχες περιοχές δειγματοληψίας.



Σχήμα 2.1 Περιοχές δειγματοληψίας λιγνίτη και ιπτάμενης τέφρας.

Για να διερευνηθεί εάν ο λιγνίτης μπορεί να θεωρηθεί πηγή Li και σπάνιων γαιών (εξετάζεται το La ως ενδεικτικό της ύπαρξης ελαφρών σπάνιων γαιών) πραγματοποιήθηκαν:

- Χαρακτηρισμός των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF). Προσδιορισμός της περιεκτικότητάς τους σε Li και La με φασματομετρία ατομικής εκπομπής (AES) και φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-AES).
- Εκλεκτικές εκχυλίσεις με H_2O_2 και NaOH, μελέτη της τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας ($350^\circ C$) με XRD και, σε επιλεγμένα δείγματα, με θερμική ανάλυση (TG/DTA).
- Δοκιμές ανάκτησης του Li με εκχύλιση με οξέα, σε επιλεγμένα δείγματα, και μελέτη της επίδρασης στη διαδικασία, του χρόνου, της θερμοκρασίας, του λόγου στερεού προς υγρό και της συγκέντρωσης του εκχυλιστικού μέσου.

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν «αναλυτικώς καθαρά». Όλες οι δοκιμές που περιγράφονται έγιναν εις διπλούν, εμφάνισαν καλή επαναληψιμότητα ($\%RSD \leq 5\%$) και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αποτελούν τη μέση τιμή των μετρήσεων.

2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων με XRF και XRD αλλά και για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Li και του La παρασκευάστηκαν οι τέφρες $350^\circ C$ και $850^\circ C$ για όλα τα δείγματα λιγνίτη κάθε περιοχής σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία (ASTM Standards D3175-82):

Σε κάψες πορσελάνης ζυγίστηκε ποσότητα 0,250g δείγματος και θερμάνθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους $350^\circ C$ και στους $850^\circ C$, μέχρι «σταθερού βάρους». Στην συνέχεια ζυγίστηκαν ξανά τα δείγματα, υπολογίστηκε η τέφρα στην θερμοκρασία αυτή, και μεταφέρθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια μέχρι την ανάλυση τους. Τα δείγματα ήταν αεροξηραμένα.

Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας υπολογίστηκε από τον τύπο:

Όπου B_{k0} , B_{k1} η μάζα της κάψας μαζί με το δείγμα λιγνίτη πριν την θέρμανση και η μάζα της κάψας με την τέφρα αντίστοιχα.

Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική σύνθεση των δειγμάτων (τέφρα 850°C, ιπτάμενη τέφρα, τέφρα 350 °C) προσδιορίστηκε με την περιθλασιμετρία ακτίνων Χ. Τα λειοτριβιμένα (< 60μm) δείγματα τοποθετήθηκαν σε κατάλληλους δειγματοφορείς και η μέτρηση έγινε λυχνία Cu, μονοχρωμάτορα γραφίτη, τάση U=40kV και ένταση ρεύματος I=40mA. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το περιθλασίμετρο D8 Advance της Bruker AXS. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν 4-70° βήμα 0.02°, 0.2sec/βήμα και με καταμετρητή LynxEye με φίλτρο Ni. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των περιεχόμενων ορυκτών και του άμορφου περιεχόμενου έγιναν με το λογισμικό Difffracplus Eva της Bruker AXS.

Χημική ανάλυση

Ο προσδιορισμός της σύστασης σε κύρια στοιχεία των δειγμάτων (τέφρα 850°C, ιπτάμενη τέφρα) έγινε με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού. Τα δείγματα λειοτριβήθηκαν σε μέγεθος κόκκου < 60μm και πυρώθηκαν στους 1050 °C για τον υπολογισμό της απώλειας πύρωσης. Στη συνέχεια αναμίχθηκαν με κατάλληλο κερί σε αναλογία 1:10 και με πίεση (~150 atm) σε κατάλληλη μήτρα παρασκευάστηκαν ανθεκτικά δισκία με λεία επιφάνεια από βορικό οξύ. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το S2 Ranger της Bruker.

Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση

Σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμοβαρυτομετρία (TG-DTG). Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων της σχολής Μηχανικών ορυκτών πόρων και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το TGA6 της Perkin-Elmer. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 40-900°C με ρυθμό θέρμανσης 15 °C/min παρουσία αζώτου.

Προσδιορισμός λιθίου και λανθανίου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου και του λανθανίου στα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η φασματομετρία ατομικής εκπομπής ύστερα από πλήρη διαλυτοποίηση των δειγμάτων με επίδραση πυκνών οξέων, σε ανοιχτά δοχεία από τεφλόν, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

1. Ζυγίζεται ποσότητα 250mg λειοτριβιμένου δείγματος σε ποτήρι τεφλών
2. Προστίθενται 20mL πυκνό HNO_3 και 60mL πυκνό HF
3. Μεταφέρεται σε θερμαντική πλάκα και θερμαίνεται μέχρι ξηρού
4. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται
5. Προστίθενται 5mL πυκνού HNO_3 και 5mL πυκνού HCl
6. Θερμαίνεται μέχρι ξηρού
7. Προστίθενται 5mL μίγματος πυκνών οξέων $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ 1:1 και 15 ml H_2O
8. Εξάτμιση μέχρι τα 15mL περίπου
9. Μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25mL
10. Φύλαξη σε δοχείο από πολυπροπυλένιο στο ψυγείο μέχρι τη μέτρηση.

Εφαρμογή:

- φασματομετρία ατομικής εκπομπής με φλόγα (ακετυλένιο-πρωτοξειδίο του αζώτου), στο εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Analyst100 της Perkin Elmer,
- φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, στο εργαστήριο εδαφολογίας του Μεσογειακού Αγρονομικού Ινστιτούτου Χανίων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το φασματοφωτόμετρο 5100 ICP-OES της Agilent

Για τον έλεγχο της ακρίβειας των μεθόδων αναλύθηκαν τέσσερα δείγματα αναφοράς. Συγκεκριμένα αναλύθηκαν δύο δείγματα ρυόλιθου (JS1, JR2), ένα δείγμα συνένιτη (SY2) και ένα δείγμα εδάφους (GXR5).

Στους πίνακες 2.1.1 και 2.1.2 παρουσιάζονται οι πραγματικές τιμές (ΠΤ), οι τιμές που μετρήθηκαν (ΜΤ) με κάθε μέθοδο και η αντίστοιχη μεροληψία (bias) για το Li και το La αντίστοιχα. Η μεροληψία εκφράστηκε ως ο λόγος της διαφοράς ΠΤ – ΜΤ (μέση τιμή 5 μετρήσεων) προς ΠΤ.

Από τα αποτελέσματα του ελέγχου ποιότητας προκρίθηκε η εφαρμογή της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής με φλόγα που εμφάνισε την καλύτερη ακρίβεια. Η επαναληψιμότητα και των δύο μεθόδων ήταν καλή ($\leq 5\% \text{RSD}$).

Το όριο ανίχνευσης (LOD) για την μέθοδο που επιλέχτηκε υπολογίστηκε 0,1 και 10 mg/kg για το Li και το La αντίστοιχα. Ο υπολογισμός έγινε με ανάλυση 10 τυφλών διαλυμάτων και θέτοντας ως LOD τη μάζα που αντιστοιχούσε στο σήμα (μέση τιμή) του τυφλού προσανυξημένο κατά τρεις φορές την τυπική απόκλιση (3s). Σημειώνεται ότι από τα πρότυπα δείγματα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν μόνο ο συνένιτης είχε περιεκτικότητα σε La πάνω από το όριο ποσοτικοποίησης (3xLOD).

Πίνακας 2.1.1: Πραγματική(ΠΤ), πειραματική τιμή (ΕΤ) (mg/kg)και η αντίστοιχη μεροληψία (bias) για το Li

ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΕΙΓΜΑ	ICP M.T (mg/kg)	bias	AES M.T (mg/kg)	bias	Π.Τ
JSI	63	0.14	61	0.10	55
GXR5	67	0.67	44	0.10	40
JS2	102	0.22	82	0.01	83
SY2	130	0.36	87	0.08	95

Πίνακας 2.1.2: Πραγματική(ΠΤ), πειραματική τιμή (ΕΤ) (mg/kg)και η αντίστοιχη μεροληψία (bias) για το La

ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΕΙΓΜΑ	ICP M.T (mg/kg)	bias	AES M.T (mg/kg)	bias	Π.Τ
JSI	50	0.66	-	-	30
GXR5	31	0.63	-	-	19
JS2	24	0.41	-	-	17
SY2	47	0.37	73	0.02	75

2.2 Μορφές Λιθίου

Για τη διερεύνηση της χημικής μορφής και του τρόπου εμφάνισης των ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα συχνά εφαρμόζονται μέθοδοι διαδοχικών εκχυλίσεων [43]. Στην παρούσα εργασία, για την διερεύνηση αυτή, αξιοποιώντας τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των δειγμάτων ως προς την ορυκτολογική τους σύσταση και την περιεκτικότητα τους σε λίθιο, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν εκλεκτικές εκχυλίσεις. Συγκεκριμένα έγινε:

- Επίδραση με H_2O_2 (προσβολή του οργανικού υλικού) σε όλα τα δείγματα λιγνίτη με στόχο να διερευνηθεί η σύνδεση του λιθίου με το οργανικό μέρος των δειγμάτων [42,43].
- Επίδραση με NaOH (προσβολή του αμόρφου SiO_2) στις εργαστηριακές τέφρες χαμηλής θερμοκρασίας και στις ιπτάμενες τέφρες, με στόχο τον προσδιορισμό του λιθίου που είναι συνδεδεμένο στο άμορφο περιεχόμενο των δειγμάτων [42,44].

Επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)

Σε ποτήρια από τεφλόν ζυγίστηκαν 0,250g δείγματος και έγινε προσθήκη 15mL H_2O_2 30% (w/w). Έγινε ρύθμιση του pH στο 5,5 και ακολούθησε θέρμανση των δειγμάτων στους 70°C και το περιεχόμενο εξατμίστηκε μέχρι ξηρού. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλες δυο φορές.

Ακολούθησε έκπλυση με θερμό νερό και διαχωρισμός του στερεού υπολλείματος με διήθηση υπό κενό και ξήρανσή του στους 105°C. Η επίδραση έγινε σε όλα τα δείγματα λιγνίτη και στο στερεό υπόλειμμα που προέκυψε πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση και προσδιορισμός του Li ύστερα από πλήρη διαλυτοποίηση. Από την περιεκτικότητα του στερεού υπολείμματος σε λίθιο υπολογίστηκε το ποσοστό του συνολικού λιθίου που είναι συνδεδεμένο με το οργανικό περιεχόμενο των δειγμάτων.

Επίδραση με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)

Σε ποτήρια από τεφλόν ζυγίστηκε ποσότητα 0,500g δείγματος και έγινε προσθήκη 10mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 6M. Τα δείγματα θερμάνθηκαν για μία ώρα στους 100°C με συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια διαχωρίστηκε το στερεό υπόλειμμα με διήθηση υπό κενό και αφού ξεπλύθηκε με θερμό απιονισμένο νερό ξηράνθηκε στους 105°C. Το διήθημα αραιώθηκε στα 50 mL και ακολούθησε προσδιορισμός του περιεχόμενου Li.

Η επίδραση αυτή έγινε στα δείγματα ιπτάμενης τέφρας και τα δείγματα της τέφρας 350°C. Από το περιεχόμενο στην υδατική φάση λίθιο υπολογίστηκε το ποσοστό του συνολικού λιθίου που σχετίζεται με το άμορφο υλικό των δειγμάτων.

2.3 Δοκιμές Ανάκτησης

Εστιάζοντας σε ένα μέταλλο, στο λίθιο, έγιναν δοκιμές ανάκτησής του με μεθόδους εκχύλισης με οξέα και μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραγόντων στην πειραματική διαδικασία :

- Χρόνος
- Θερμοκρασία
- Λόγος στερεού προς υγρό
- Συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για τις δοκιμές ανάκτησης ήταν τα υπολείμματα της προσθήκη H₂O₂ των δειγμάτων της Αχλάδας και της Ελασσόνας. Η επιλογή έγινε γιατί στην περιοχή της Αχλάδας εμφανίστηκε η υψηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο ενώ το δείγμα από την περιοχή της Ελασσόνας εμφάνισε την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πυρόξενους που αναμένεται να προσβάλλονται άμεσα από το μίγμα των οξέων που επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο.

Το εκχυλιστικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν μίγμα υδροχλωρικού και νιτρικού οξέος σε αναλογία 1:1. Από τη βιβλιογραφία [4,11] επιλέχθηκαν οι συνθήκες που διατηρήθηκαν σταθερές κατά τις επιμέρους δοκιμές και εμφανίζονται με έντονους χαρακτήρες στον πίνακα.

Στον πίνακα 2.3.1 παρουσιάζονται οι διάφορες τιμές των παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά τις δοκιμές της ανάκτησης του λιθίου από τα δείγματα.

Πίνακας 2.3.1 Συνθήκες πειραμάτων για τις δοκιμές ανάκτησης λιθίου

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΤΙΜΗ				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	25	60	80	90	100
ΧΡΟΝΟΣ (h)	1	3	5	7	9
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mol/L)	1	2	4	6	8
ΣΤΕΡΕΟ / ΥΓΡΟ	1/5	1/10	1/15	1/20	1/30

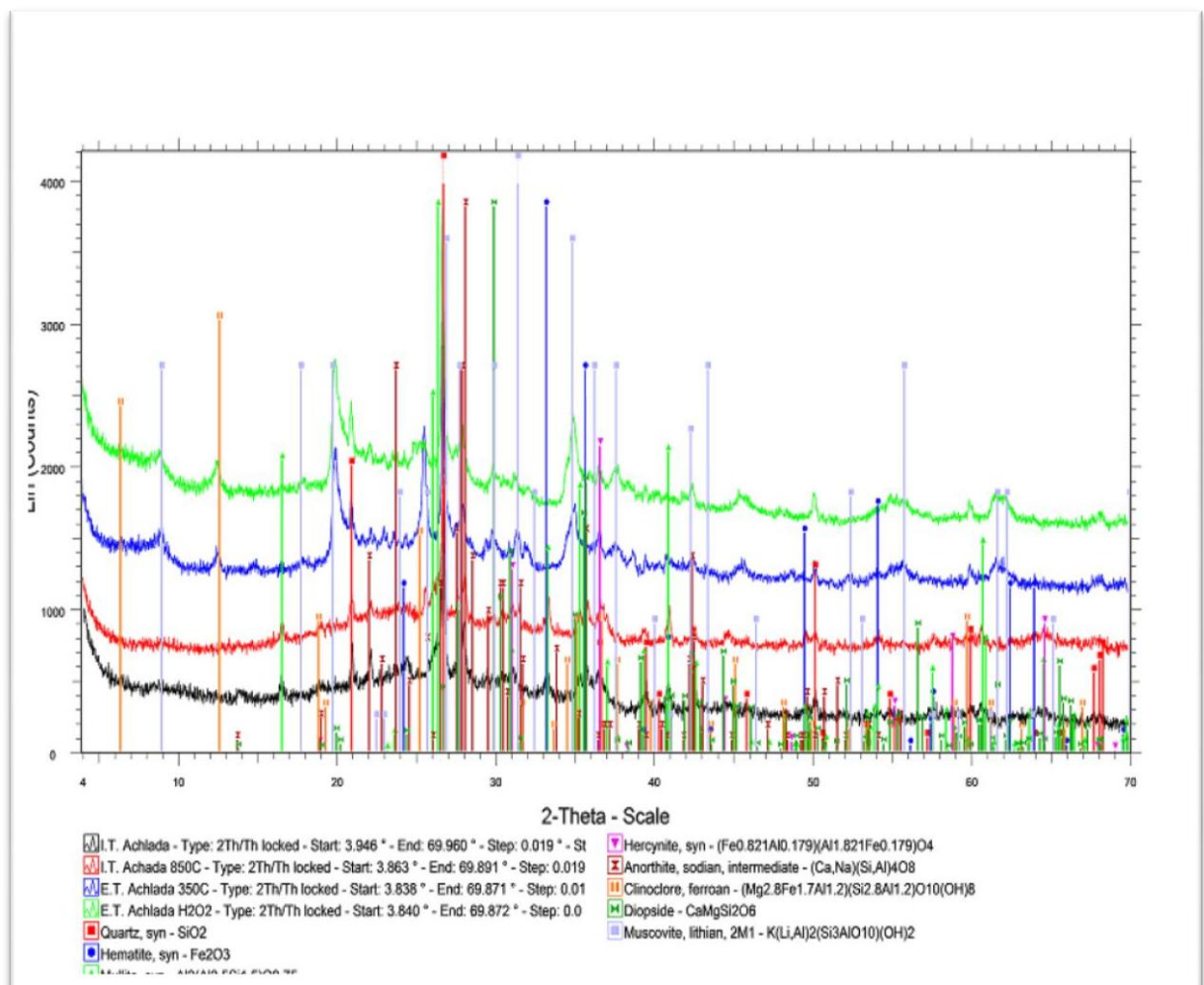
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

3.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Ορυκτολογική ανάλυση

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης της ιπτάμενης τέφρας και της τέφρας 850°C κάθε περιοχής.

Ενδεικτικά παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων από την περιοχή της Αχλάδας.



Σχήμα 3.1.1: Ακτινοδιάγραμμα όλων των δειγμάτων της περιοχής της Αχλάδας

Πίνακας 3.1.1: Ορυκτολογική ανάλυση ιπτάμενης τέφρας και τέφρας 850 °C

ΟΡΥΚΤΑ (%)	ΑΧΛΑΔΑ		ΑΓΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ		ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ		ΔΡΑΜΑ	ΕΛΑΣΣΟΝΑ
	I.T	T 850 °C	I.T	T 850 °C	I.T	T 850 °C	T 850 °C	T 850 °C
Ανυδρίτης	-	-	14	14	10	10	15	21
Αιματίτης	2	2	2	1	4	3	1	4
Ασβεστίτης	-	-	20	12	-	-	-	-
Γκελενίτης	-	-	9	8	-	3	-	-
Πυριτικό Διασβέστιο	-	-	3	9	14	-	-	-
Μπραουνμυλερίτης	-	-	3	8	-	3	-	-
Άστριοι	6	9	5	12	-	3	1	-
Χαλαζίας	8	10	4	8	12	14	8	4
Μουλλίτης	6	7	-	-	12	14	14	17
Ερκυνίτης	4	4	-	-	-	-	-	-
Χλωρίτης	-	-	-	-	1	1	-	-
Μαρμαρυγίες	3	3	2	2	1	1	7	3
Πυρόξενο	9	12	6	8	12	16	10	14
Άμορφο	62	53	32	18	34	32	44	32
Ποσοστό Τέφρας	-	42%	-	30%	-	30%	30%	14%

Τα ορυκτά που εντοπίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά στα περισσότερα δείγματα είναι ο ανυδρίτης, ο χαλαζίας, ο μουλλίτης καθώς και οι πυρόξενοι. Επίσης, εντοπίζονται και ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (μοσχοβίτης) που περιέχουν λίθιο. Ο ασβεστίτης εντοπίζεται μόνο στα δείγματα του Αγίου Δημητρίου και σε αρκετά μεγάλο ποσοστό σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά.

Τέλος, μόνο σε δύο δείγματα, του Αγίου Δημητρίου και της Μεγαλόπολης, εμφανίζονται τα ορυκτά γκελενίτης και πυριτικό διασβέστιο. Από τη ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων δεν εντοπίστηκαν ορυκτά που να σχετίζονται με το λανθάνιο.

Στον πίνακα 3.1.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των δειγμάτων τέφρας χαμηλής θερμοκρασίας καθώς και του υπολείμματος μετά την επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂) στα δείγματα λιγνίτη.

Πίνακας 3.1.2 : Ορυκτολογική ανάλυση τέφρας 350°C και υπολείμματος H₂O₂

	ΑΧΛΑΔΑ		ΔΡΑΜΑ		ΕΛΑΣΣΟΝΑ		ΑΓΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ
ΟΡΥΚΤΑ (%)	T 350°C	T H ₂ O ₂	T 350°C	T H ₂ O ₂	T 350°C	T H ₂ O ₂	T 350 °C	T 350 °C
Ανυδρίτης	-	-	15	5	15	4	16	12
Γύψος - Βασσανίτης	-	-	-	13	9	18	-	-
Αιματίτης	1	1	-	-	2	-	1	3
Ασβεστίτης	-	-	-	-	1	-	19	-
Άστριοι	5	5	3	3	2	1	4	6
Χαλαζίας	12	12	13	14	5	8	8	14
Χλωρίτης	2	3	2	1	1	3	-	4
Μαρμαρυγίες	26	29	23	22	8	5	8	8
Πυρόξενο	10	9	8	7	11	12	5	18
Άμορφο	44	41	36	35	46	49	39	32

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 3.1.2 τα δείγματα της τέφρας 350°C και τα δείγματα που προκύπτουν μετά την προσθήκη H₂O₂ περιέχουν τα ίδια ορυκτά και σχεδόν στα ίδια ποσοστά. Συγκρίνοντας τις τιμές από τους δυο πίνακες παρατηρώ ότι στα δείγματα τέφρας 350°C τα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών βρίσκονται σε μεγαλύτερο ποσοστό πράγμα αναμενόμενο αφού οι πυρόξενοι σχηματίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, στους 850-900°C. Επίσης, το ποσοστό των μαρμαρυγιών μειώνεται στους 850°C διότι όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία η αφυδροξυλίωση των μαρμαρυγιών ξεκινά από τους 500°C. Τέλος, ο γκελενίτης δεν εμφανίζεται στις τέφρες 350°C διότι σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C.

Υπολογίστηκε ακόμα το ποσοστό της τέφρας 350°C καθώς και του υπολείμματος που προκύπτει μετά την προσθήκη H₂O₂ στα δείγματα λιγνίτη και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.3.

Πίνακας 3.1.3 : Ποσοστά (%) τέφρας 350°C και υπολείμματος μετά την προσθήκη H₂O₂ του λιγνίτη κάθε περιοχής.

ΔΕΙΓΜΑ	T350°C (%)	H ₂ O ₂ (%)
ΑΧΛΑΔΑ	48	49
ΔΡΑΜΑ	46	46
ΕΛΑΣΣΟΝΑ	28	30
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ	39	40
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	39	40

Όπως είναι εμφανές από τον πίνακα 3.1.3 το ποσοστό της τέφρας που προκύπτει και στις δυο περιπτώσεις είναι σχεδόν ίδιο σε όλες τις περιοχές με μία μικρή απόκλιση της τάξης του 1-2%.

Χημική Ανάλυση

Στον πίνακα 3.1.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που αναλύθηκαν για κάθε περιοχή. Τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν ιπτάμενη τέφρα και τέφρα 850°C.

Πίνακας 3.1.4: Χημική ανάλυση δειγμάτων τέφρας και ιπτάμενης τέφρας ανά περιοχή

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ (%)	ΑΧΛΑΔΑ		ΑΓΙΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ		ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ		ΔΡΑΜΑ	ΕΛΑΣΣΟΝΑ
	I.T	T 850°C	I.T	T 850°C	I.T	T 850°C	T 850 °C	T 850 °C
SiO ₂	47.5	48.5	25.5	30.8	43.9	46.5	39.3	46.8
CaO	4.3	3.8	38.6	35.9	15.6	13.1	14.1	8.7
Al ₂ O ₃	30.3	31.3	10.8	12.4	14.3	18.3	18.2	17.3
Fe ₂ O ₃	7.9	6.6	6.6	5.6	11.3	10.3	6.9	10.4
MgO	2.8	2.8	4.6	4.6	5.6	5.6	2.3	5.3
K ₂ O	2.9	3.1	0.9	1.2	1.3	1.5	2.1	1.7
Na ₂ O	1.2	1.2	0.5	0.5	0.8	0.8	0.9	0.3
SO ₃	0.6	0.5	4.6	3.7	2.4	1.9	13.7	7.1
TiO ₂	0.9	0.9	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	1.4
MnO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.2	0.3	0.1	0.5	0.4	0.1
LOI	1.5	0.7	6.4	3.9	3.4	0.8	0.7	0.2
SUM	99.9	99.7	99.4	99.6	99.7	100	99.5	99.8

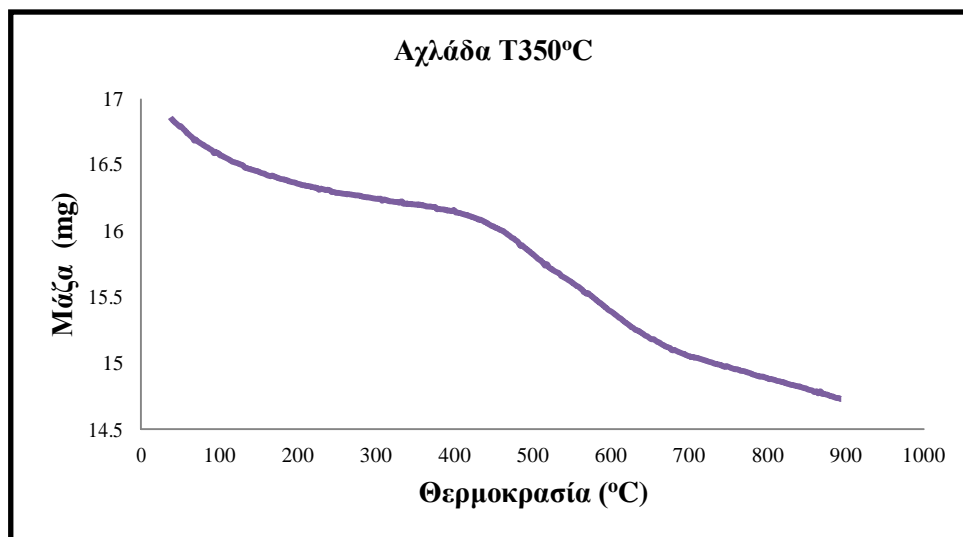
Τα κύρια οξείδια που εμφανίζονται σε μεγαλύτερη αφθονία είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), το οξείδιο του ασβεστίου (CaO), το τριοξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) και το τριοξείδιο του σιδήρου (Fe₂O₃). Παρατηρείται ότι οι περιεκτικότητες της ιπτάμενης τέφρας (όπου υπάρχει) βρίσκονται σε συμφωνία με αυτές της τέφρας των 850°C και όπως ήταν αναμενόμενο οι περιεκτικότητες που προσδιορίστηκαν βρίσκονται σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση.

Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) στις περιοχές της Αχλάδας, της Ελασσόνας, της Μεγαλόπολης και της Δράμας κυμαίνεται 40-56% ενώ στον Άγιο Δημήτριο το ποσοστό κυμαίνεται 25-31%. Το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) έχει τις υψηλότερες τιμές στον Άγιο Δημήτριο με ποσοστό 35-38%, σε λίγο χαμηλότερες τιμές κυμαίνεται η Δράμα και η Μεγαλόπολη με ποσοστό 13-16% και τέλος η Αχλάδα και η Ελασσόνα με ποσοστό 3-9%.

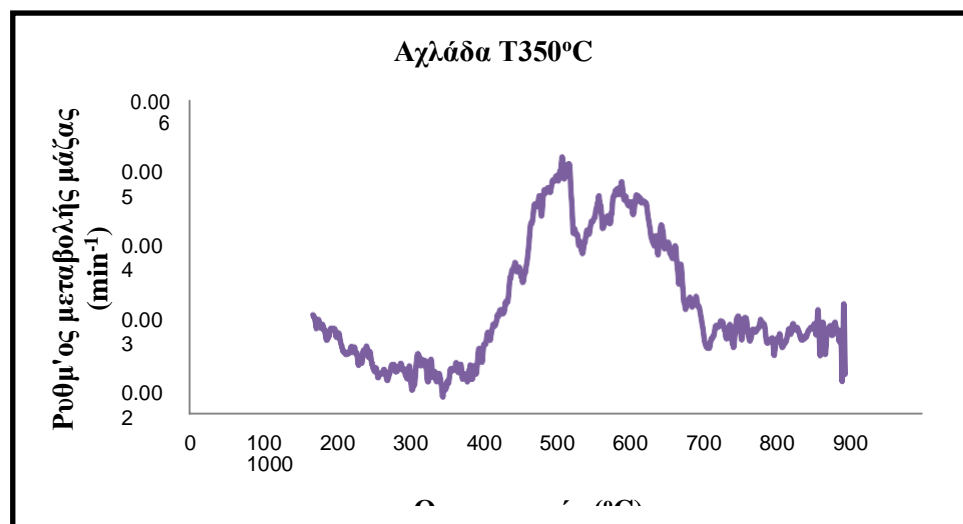
Όσον αφορά το τριοξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃) οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στην Αχλάδα σε ποσοστά 30-32% ενώ στις άλλες περιοχές τα ποσοστά κυμαίνονται από 9-19%. Τέλος, το τριοξείδιο του σιδήρου παρουσιάζει σε όλες τις περιοχές χαμηλές τιμές με ποσοστά από 6-12%.

Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση(TG/DTG)

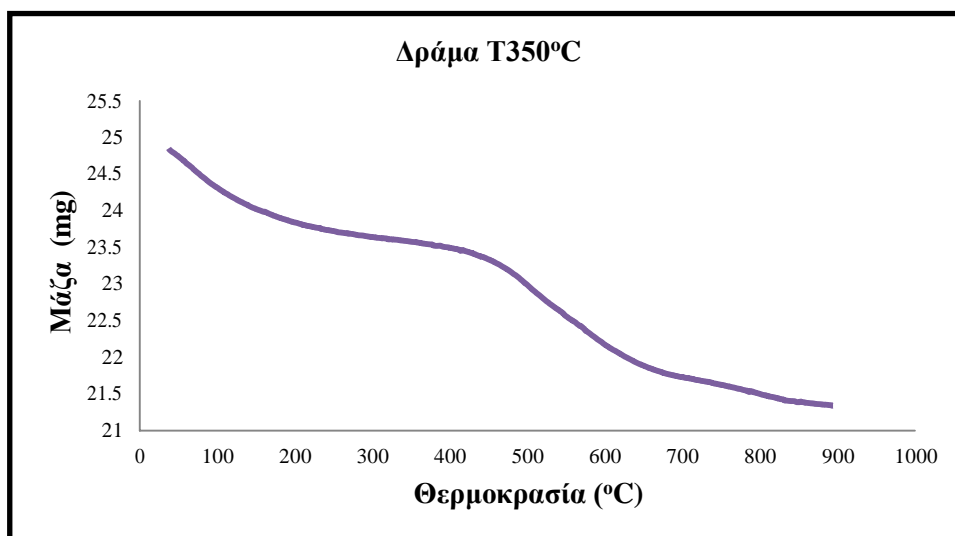
Τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, για κάθε περιοχή, παρουσιάζονται στα σχήματα 3.1.1 – 3.1.6. Στο πρώτο διάγραμμα κάθε περιοχής παρουσιάζεται η μάζα του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ενώ στο δεύτερο διάγραμμα παρουσιάζεται ο ρυθμός μεταβολής της μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



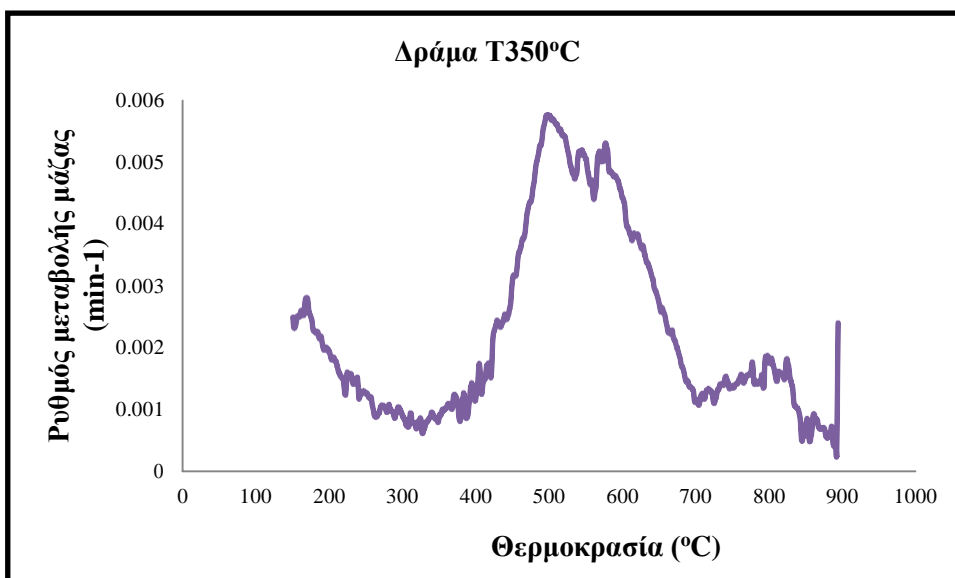
Σχήμα 3.1.2: Απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350°C Αγλάδας



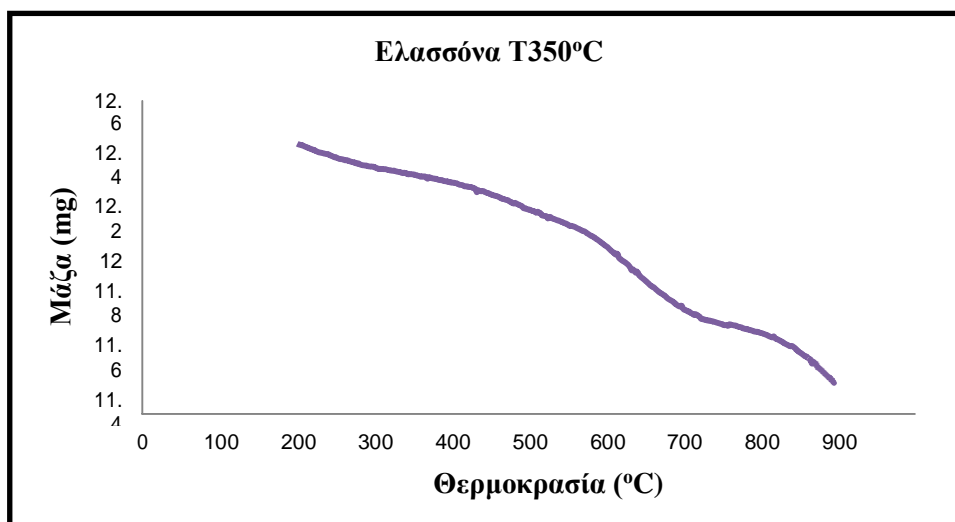
Σχήμα 3.1.3: Ρυθμός μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350 °C Αγλάδας



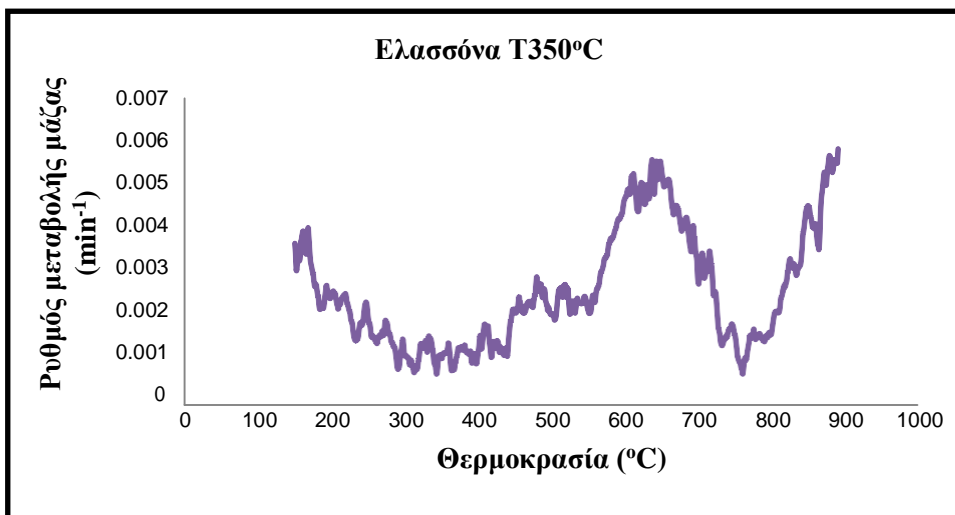
Σχήμα 3.1.4: Απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350°C Δράμας



Σχήμα 3.1.5: Ρυθμός μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350 °C Δράμας



Σχήμα 3.1.6: : Απώλεια μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350°C Ελασσόνας



Σχήμα 3.1.7: Ρυθμός μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας T350 °C Ελασσόνας

Όπως παρατηρείται και στα τρία δείγματα η μάζα του δείγματος συνεχώς μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία πράγμα που οφείλεται στην απώλεια υγρασίας, πτητικών συστατικών καθώς και στην διάσπαση ορυκτών.

Στα διαγράμματα του ρυθμού μεταβολής της μάζας ως προς τη θερμοκρασία των δειγμάτων της Αχλάδας και της Δράμας εντοπίζονται δύο κορυφές μεταξύ 450°C και 600°C. Η απώλεια βάρους στους 600°C οφείλεται σε περισσότερους από έναν παράγοντες, όπως είναι η αφυδροξυλίωση των μαρμαρυγιών και άλλων φυλλυπυριτικών ορυκτών καθώς επίσης και στην διάσπαση ανθρακικών ορυκτών. Στο δείγμα της Ελασσόνας που έχει πολύ μικρότερο ποσοστό μαρμαρυγιών εντοπίζεται μία κορυφή μόνο στους 650°C που αποδίδεται στην αφυδροξυλίωση αργιλικών ορυκτών καθώς και τη διάσπαση του χλωρίτη.

Προσδιορισμός Li, La

Από τα δείγματα που αναλύθηκαν μόνο σε αυτά από τον Αγ. Δημήτριο μετρήθηκε La. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν 78, 130, 93 mg/kg La στις τέφρες 350°C, 850°C και ιπτάμενη αντίστοιχα.

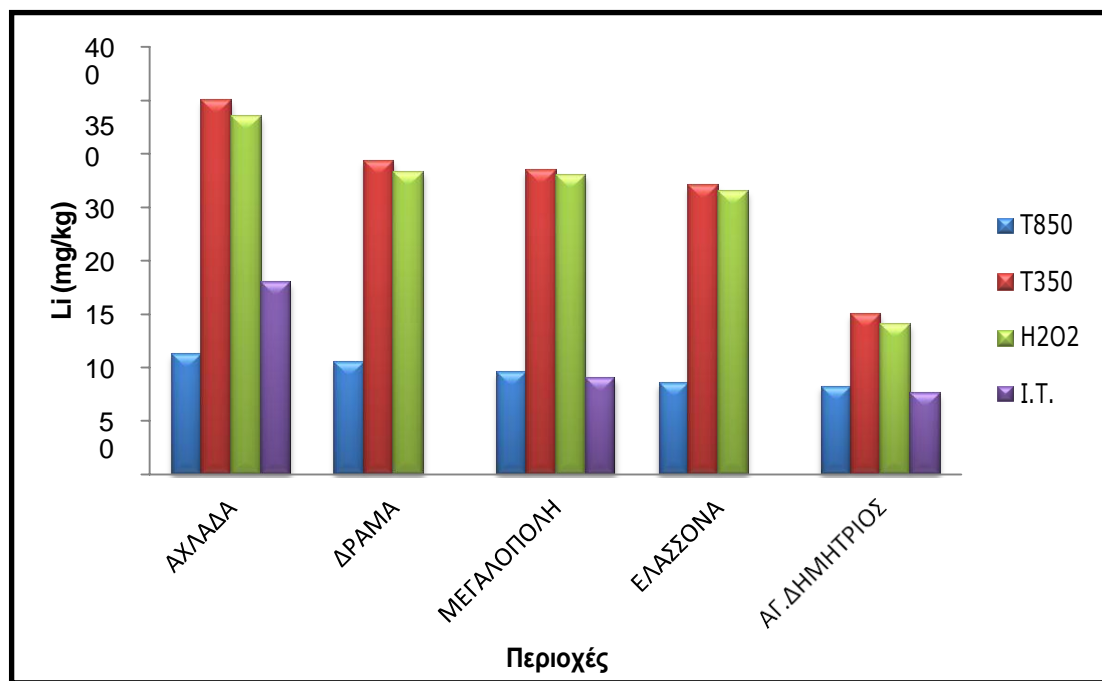
Στον πίνακα 3.1.5 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες λιθίου (mg/kg) που προσδιορίστηκαν με την μέθοδο φασματομετρίας ατομικής εκπομπής (AES) με φλόγα στα δείγματα της τέφρας 350°C, 850°C καθώς και της ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακας 3.1.5 Περιεκτικότητες λιθίου (mg/kg) των δειγμάτων κάθε περιοχής

ΔΕΙΓΜΑ	Li (mg/kg)
ΑΧΛΑΔΑ T350°C	350
ΑΧΛΑΔΑ T850 °C	112
ΑΧΛΑΔΑ I.T.	180
ΑΧΛΑΔΑ H ₂ O ₂	335
ΔΡΑΜΑ T350 °C	293
ΔΡΑΜΑ T850 °C	105
ΔΡΑΜΑ H ₂ O ₂	283
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ T350 °C	285
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ T850 °C	95
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ I.T.	90
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ H ₂ O ₂	280
ΕΛΑΣΣΟΝΑ T350 °C	270
ΕΛΑΣΣΟΝΑ T850 °C	85
ΕΛΑΣΣΟΝΑ H ₂ O ₂	265
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ T350 °C	150
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ T850 °C	82
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ I.T.	76
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ H ₂ O ₂	140

Στο σχήμα 3.1.7 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε λίθιο των δειγμάτων ανά περιοχή. Όπως είναι εμφανές σε όλες τις περιοχές τα δείγματα της τέφρας 350°C περιέχουν την μεγαλύτερη ποσότητα λιθίου με τιμές αρκετά μεγαλύτερες από την τέφρα 850°C. Τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας περιέχουν επίσης λιγότερο λίθιο από τα αντίστοιχα των 350°C. Αυτό υποδεικνύει ότι μέρος του περιεχόμενου στους λιγνίτες λιθίου είναι πτητικό ή στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να παραμένει στην τέφρα πυθμένα. Οι τιμές του λιθίου που περιέχονται στα δείγματα που προέκυψαν μετά την προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου είναι αρκετά υψηλές, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το λίθιο δεν βρίσκεται συνδεδεμένο με το οργανικό τμήμα των δειγμάτων. Επίσης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.5 η τέφρα 350°C έχει σχεδόν ίδιες τιμές με την τέφρα H₂O₂ πράγμα αναμενόμενο αφού στους 350°C θεωρείται ότι έχει φύγει το οργανικό υλικό.

Σε κάθε περίπτωση, οι λιγνίτες που εξετάστηκαν, με βάση αυτές τις τιμές, που είναι σε πολλές περιπτώσεις πάνω από τα 120ppm Li που προτείνονται [3] σαν οριακή περιεκτικότητα (mining grade ή industrial grade) για τους γαιάνθρακες, θα μπορούσαν να θεωρηθούν πηγή λιθίου.

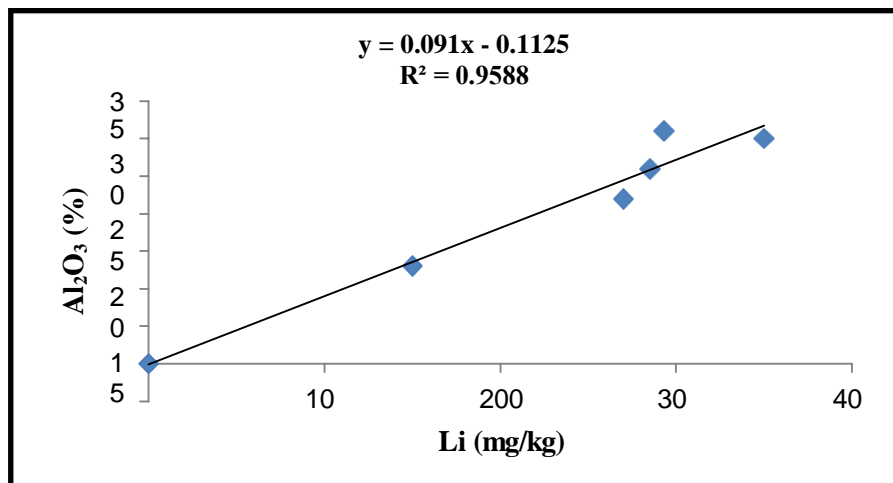


Σχήμα 3.1.8 : Περιεχόμενο λίθιο όλων των δειγμάτων κάθε περιοχής

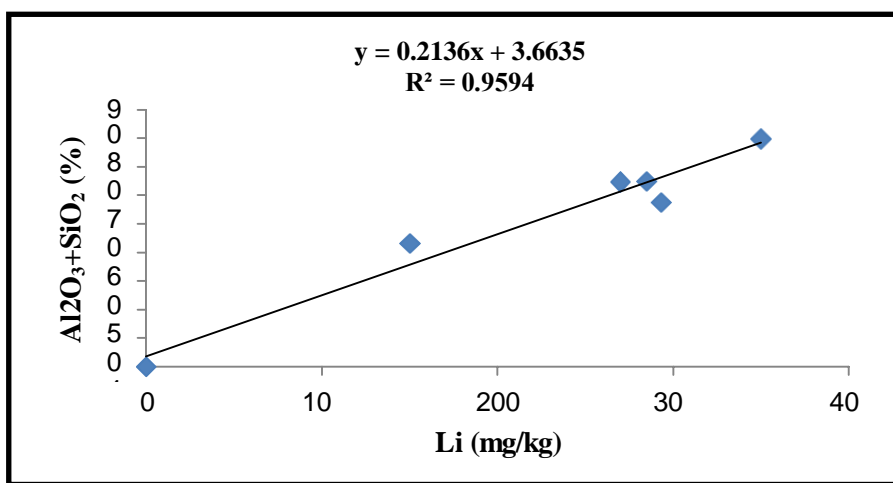
Στα διαγράμματα 3.1.8-3.1.10 παρουσιάζεται η προσπάθεια να συσχετιστούν τα κύρια συστατικά των δειγμάτων με το περιεχόμενο λίθιο. Συγκεκριμένα απεικονίστηκε γραφικά το περιεχόμενο λίθιο ως προς το οξείδιο του αργιλίου, το άθροισμα οξειδίου του αργιλίου και διοξειδίου του πυριτίου, το οξείδιο του σιδήρου και το οξείδιο του ασβεστίου. Οι τιμές Li που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι μετρήσεις για τα δείγματα της τέφρας 350°C κάθε περιοχής.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση του περιεχόμενου λιθίου με το άθροισμα του ποσοστού των ορυκτών που εντοπίστηκαν στα δείγματα και συνδέονται με το λίθιο δηλαδή του ποσοστού των ορυκτών της ομάδας των πυρόξενων και των μαρμαρυγιών.

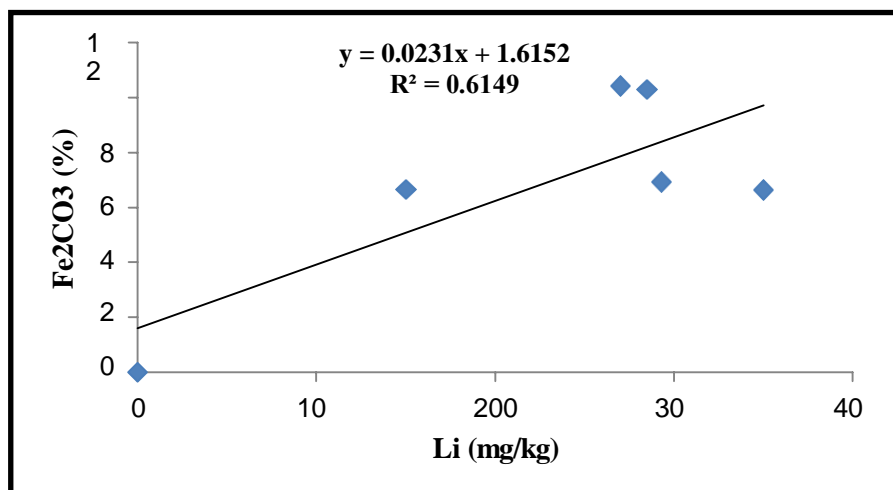
Όπως φαίνεται η συσχέτιση είναι πολύ καλή ($r^2 > 0.95$) για το αργίλιο και το πυρίτιο ενώ για το σίδηρο και το ασβέστιο φαίνεται μέτρια και χαμηλή με r^2 ίσο με 0,61 και 0,00 αντίστοιχα. Υψηλή είναι και η συσχέτιση του λιθίου με το ποσοστό των ορυκτών που εξετάστηκαν με $r^2 = 0.96$.



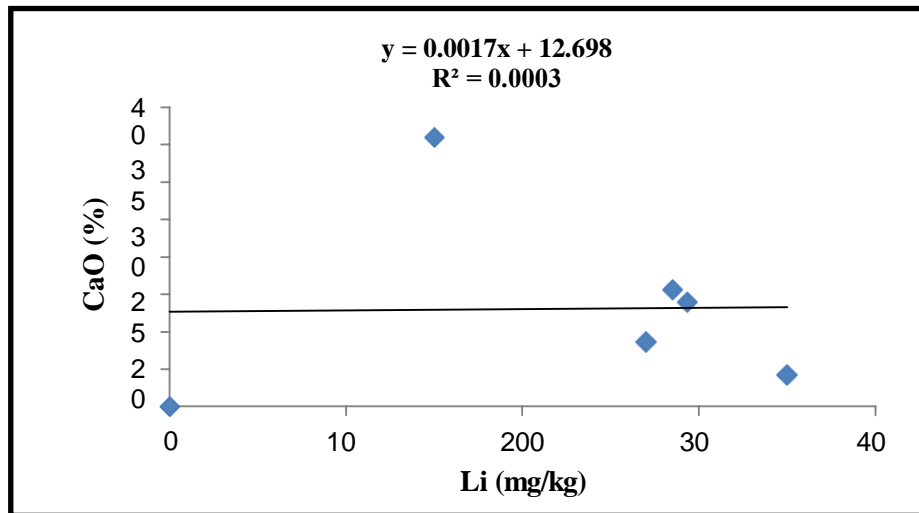
Σχήμα 3.1.9: Συσχέτιση Al_2O_3 (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων τέφρας $350^\circ C$



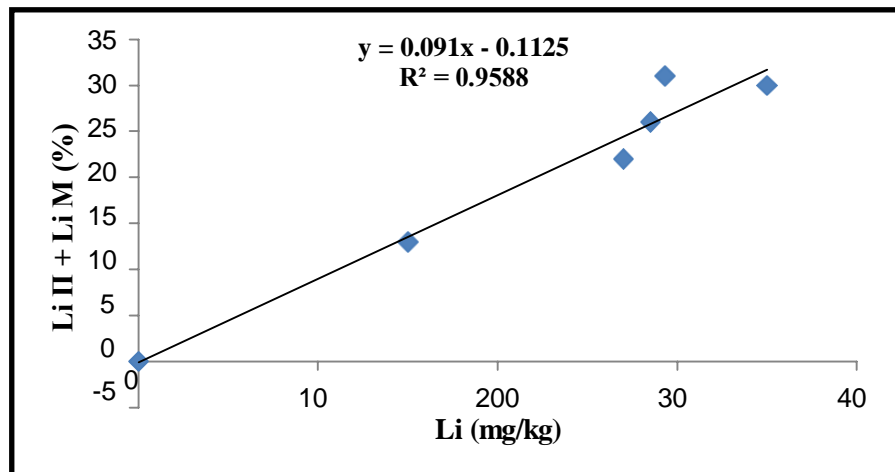
Σχήμα 3.1.10: Συσχέτιση $Al_2O_3 + SiO_2$ (%) με το περιεχόμενο λίθιο των δειγμάτων τέφρας $350^\circ C$



Σχήμα 3.1.11 Συσχέτιση Fe_2O_3 (%) με την περιεκτικότητα λιθίου των δειγμάτων τέφρας $350^\circ C$ και $850^\circ C$



Σχήμα 3.1.12 Συσχέτιση CaO (%) με την περιεκτικότητα λιθίου των δειγμάτων τέφρας 350°C και 850°C



Σχήμα 3.1.13: Συσχέτιση πυρόξενων + μαρμαρυγίων (%) με την περιεκτικότητα λιθίου των δειγμάτων τέφρας 350°C

3.2 Μορφές Λιθίου

Επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2)

Από την επίδραση με υπεροξείδιο του υδρογόνου στα δείγματα λιγνίτη κάθε περιοχής υπολογίστηκε το λίθιο που είναι συνδεδεμένο με το οργανικό υλικό. Αρχικά μετρήθηκε η περιεκτικότητα του λιθίου του στερεού υπολείμματος με την μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής και στην συνέχεια υπολογίστηκε το ποσοστό του λιθίου που βρίσκεται στο οργανικό τμήμα των δειγμάτων από τον τύπο:

$$\text{Οργανικό} = \frac{\text{ανηγμένο στο λιγνίτη στο στερεό υπόλειμμα}}{\text{ανηγμένο στο λιγνίτη}}$$

Το λίθιο ανηγμένο στο λιγνίτη υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{ανηγμένο στο λιγνίτη} = \frac{\text{ποσοστό T}}{\text{ποσοστό T}}$$

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.2.1 τα ποσοστά του περιεχόμενου λιθίου που βρίσκεται συνδεδεμένο με το οργανικό τμήμα των δειγμάτων είναι πολύ μικρά της τάξης του 2%.

Πίνακας 3.2.1: Περιεκτικότητα περιεχόμενου λιθίου και ποσοστό λιθίου συνδεδεμένο με το οργανικό των δειγμάτων λιγνίτη κάθε περιοχής.

ΠΕΡΙΟΧΗ	Li στερεό υπόλειμμα (mg/kg)	Li T350°C (mg/kg)	Li ανηγμένο στο λιγνίτη (mg/kg)	% οργανικό
ΑΧΛΑΔΑ	165	350	168	1.8
ΔΡΑΜΑ	133	293	135	1.5
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ	75	285	76	1.3
ΕΛΑΣΣΟΝΑ	83	270	85	2.3
ΑΓ.ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ	44	150	45	2.2

Επίδραση με υδροξείδιο του νατρίου (NaOH)

Μετά την επίδραση με NaOH στα δείγματα τέφρας μετρήθηκε η περιεκτικότητα λιθίου στο διήθημα με τη μέθοδο της φασματομετρίας ατομικής εκπομπής και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.2.

Πίνακας 3.2.2: Περιεκτικότητα λιθίου μετά την προσθήκη NaOH κάθε δείγματος

ΔΕΙΓΜΑ	Li διήθημα (mg/kg)	Li τέφρας (mg/kg)	Li ανηγμένο στην αρχική τέφρα (mg/kg)	% άμορφο
I.T ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ	0.03	90	3	3.33
I.T ΑΧΛΑΔΑ	0.36	180	36	20.00
I.T ΑΓ.ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ	0.04	76	4	5.26
ΑΧΛΑΔΑ T350 °C	0.06	350	6	1.71
ΔΡΑΜΑ T350 °C	0.06	293	6	2.05
ΕΛΑΣΣΟΝΝΑ T350 °C	0.07	270	7	2.59
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗ T350°C	0.05	285	5	1.75
ΑΓ. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ T350°C	0.05	150	5	3.33

Ο υπολογισμός του περιεχόμενου λιθίου που είναι συνδεδεμένο με το άμορφο υλικό των δειγμάτων υπολογίστηκε από τον τύπο :

$$\frac{\epsilon}{\delta} \quad \text{ή} \quad \frac{\epsilon}{\epsilon}$$

Το λίθιο ανηγμένο στην αρχική τέφρα υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$\text{—————} * \text{Τελικό όγκο}$$

Από τον πίνακα 3.2.2 συμπεραίνουμε ότι το περιεχόμενο λίθιο είναι συνδεδεμένο σε πολύ μικρά ποσοστά με το άμορφο τμήμα της τάξης του 2-5% σε όλα τα δείγματα. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα της ιπτάμενη τέφρας της Αχλάδας όπου το ποσοστό του Li που φαίνεται να συνδέεται με το άμορφο φτάνει το 20%.

3.3 Δοκιμές ανάκτησης

Στους πίνακες 3.3.1-3.3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, για όλες τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, από τις δοκιμές ανάκτησης. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των οξέων αυξάνεται συγχρόνως και το ποσοστό εκχύλισης με μέγιστη τιμή στα 8M. Η αύξηση του χρόνου είχε επίσης θετική επίδραση στα ποσοστά εκχύλισης. Αυξάνοντας τον χρόνο αυξάνεται και το ποσοστό της εκχύλισης με τάση σταθεροποίησης στις 9 ώρες. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία έχουμε μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης με μέγιστο ποσοστό ανάκτησης στους 80°C. Τέλος, ο λόγος στερεού προς υγρό έδειξε ως καλύτερη αναλογία το λόγο 1:15 ενώ παρατηρήθηκε ότι σε υψηλότερες αναλογίες τα ποσοστά ανάκτησης ήταν πολύ μικρότερα.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται και στα διαγράμματα 3.3.1 – 3.3.4 και για τις δυο περιοχές. Όπως είναι εμφανές τα δείγματα της Ελασσόνας παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά ανάκτησης από τα δείγματα της Αχλάδας με μέγιστο ποσοστό ανάκτησης το 95%. Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευθεί με την υπόθεση ότι μεταξύ των πυρόξενων της Ελασσόνας υπάρχουν και λιθιούχοι πυρόξενοι οι οποίοι αντίθετα με τους λιθιούχους μαρμαρυγίες, που επικρατούν σε αυτά της Αχλάδας, προσβάλλονται άμεσα από τα ανόργανα οξέα.

Πίνακας 3.3.1: Ποσοστό % Li που εκχυλίζεται για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ (%)	
	ΕΛΑΣΣΟΝΑ	ΑΧΛΑΔΑ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ (mol/L)		
1	20	20
2	30	30
4	70	50
6	90	62
8	92	65

Πίνακας 3.3.2 Ποσοστό % Li που εκχυλίζεται για τους διαφορετικούς χρόνους

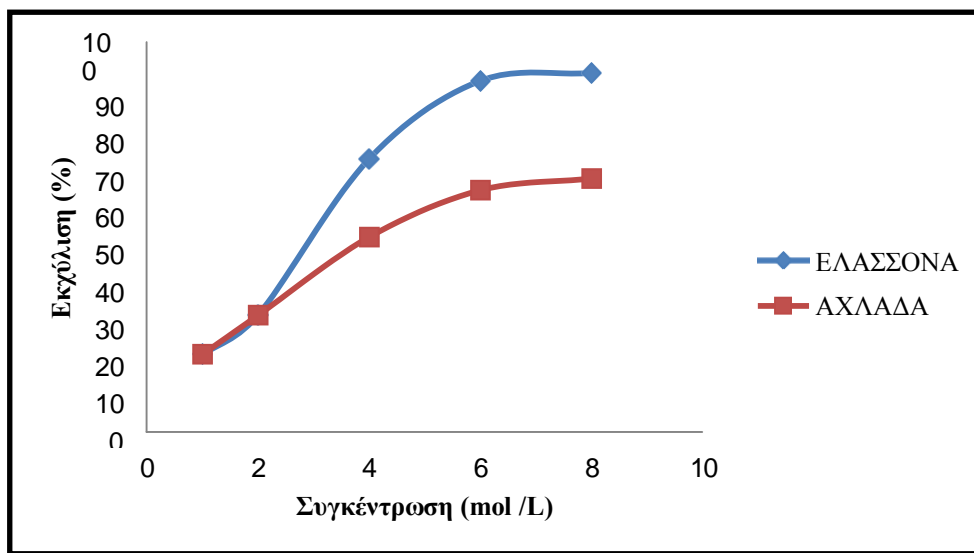
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ (%)	
	ΕΛΑΣΣΟΝΑ	ΑΧΛΑΔΑ
ΧΡΟΝΟΣ (h)		
1	20	15
3	30	20
5	88	50
7	92	65
9	93	65

Πίνακας 3.3.3: Ποσοστό % Li που εκχυλίζεται για τις διαφορετικές θερμοκρασίες

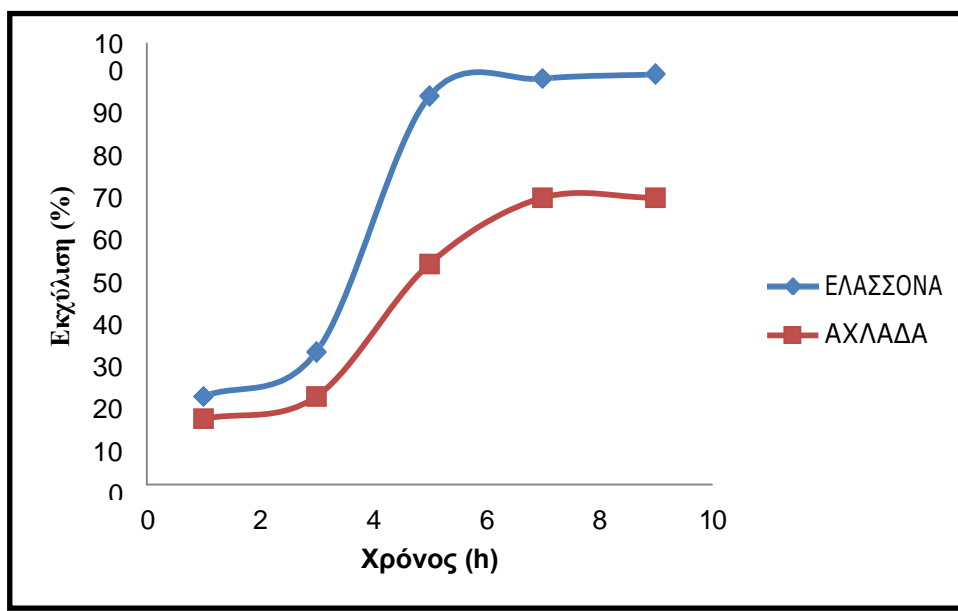
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	ΕΚΧΥΛΙΣΗ (%)	
	ΕΛΑΣΣΟΝΑ	ΑΧΛΑΔΑ
25	30	25
60	35	30
80	95	60
90	90	62
100	92	65

Πίνακας 3.3.4: Ποσοστό % Li που εκχυλίζεται για τις διαφορετικές τιμές του λόγου στερεού προς υγρό

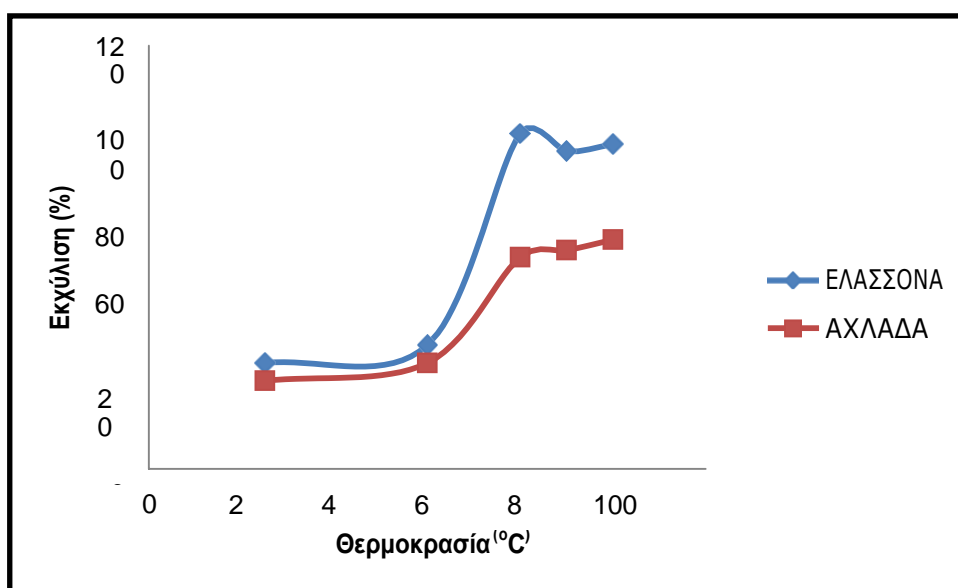
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΣΤΕΡΕΟ / ΥΓΡΟ	ΕΚΧΥΛΙΣΗ (%)	
	ΕΛΑΣΣΟΝΑ	ΑΧΛΑΔΑ
1/5	70	40
1/10	85	58
1/15	90	60
1/20	40	30
1/30	30	35



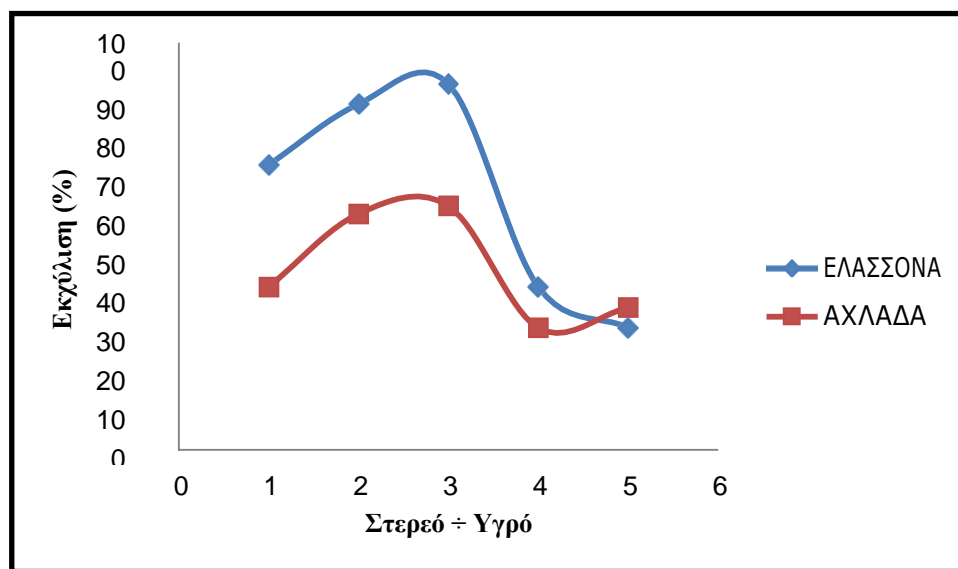
Σχήμα 2.3.1 : Επίδραση της συγκέντρωσης στην εκχύλιση του Li ($T=80^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{h}$, $l/s=1/10$)



Σχήμα 3.3.3.2 : Επίδραση του χρόνου στην εκχύλιση του Li ($T=80^{\circ}\text{C}$, $C=6M$, $l/s=1/10$)



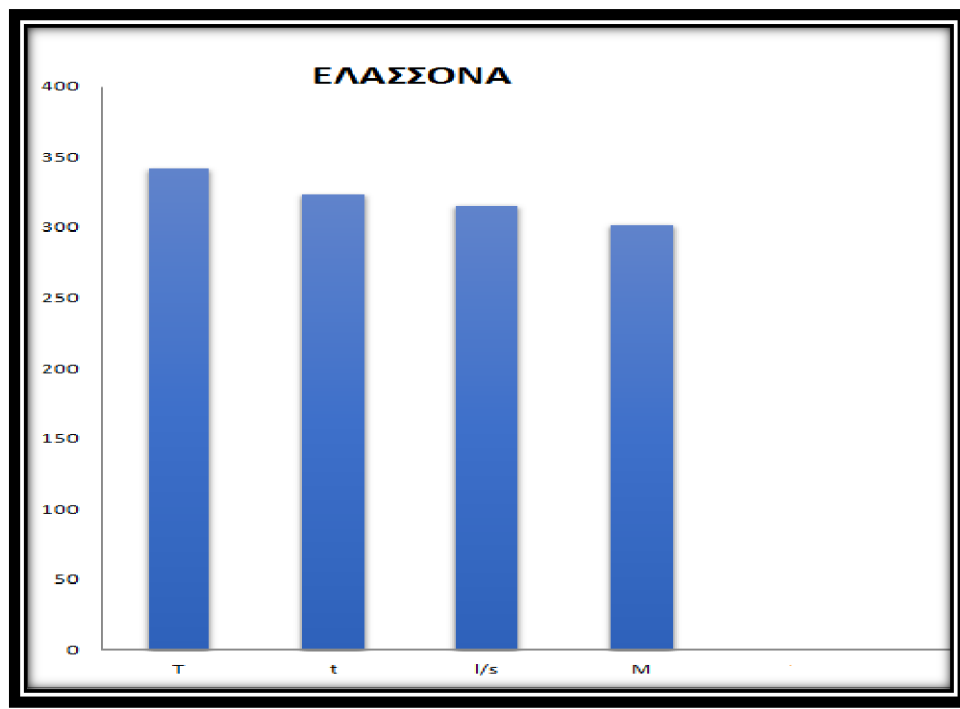
Σχήμα 3.3.3 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση του Li ($t=3h$, $C=6M$, $l/s=1/10$)



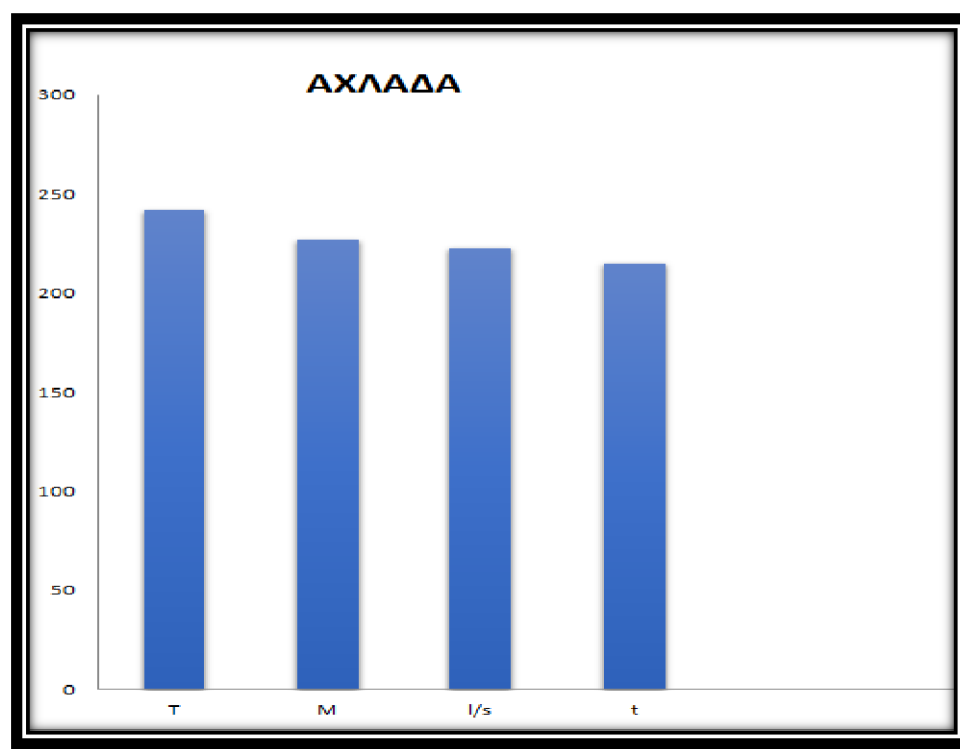
Σχήμα 3.3.4 : Επίδραση στερεού/υγρού στην εκχύλιση του Li ($T=80^{\circ}\text{C}$, $C=6\text{M}$, $t=3\text{h}$)

Με στόχο να διακρίνουμε ανάμεσα στις παραμέτρους που δοκιμάστηκαν εκείνες που έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στη διαδικασία ανάκτησης, τα αποτελέσματα των δοκιμών εξετάστηκαν σύμφωνα με τον κανόνα 80/20 (Pareto Chart) [41] και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 3.3.5 και 3.3.6 για την Ελασσόνα και την Αχλάδα αντίστοιχα.

Από την επεξεργασία αυτή προέκυψε ότι και στις δύο περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η παράμετρος με την μεγαλύτερη επίδραση στην διαδικασία ανάκτησης του λιθίου. Στην περίπτωση της Αχλάδας η μοριακότητα των οξέων που χρησιμοποιήθηκαν ακολουθεί τη θερμοκρασία ενώ στην περίπτωση της Ελασσόνας ο χρόνος είναι αυτός που φαίνεται η δεύτερη σημαντικότερη παράμετρος με τη μοριακότητα να έχει την μικρότερη επίδραση.



Σχήμα 3.3.5 : Pareto chart που απεικονίζει την επίδραση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στη διαδικασία ανάκτησης (Ελασσόνα)



Σχήμα 3.3.6 : Pareto chart που απεικονίζει την επίδραση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στη διαδικασία ανάκτησης (Αχλάδα)

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη χημική ανάλυση προέκυψε ότι:

- Όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν περιέχουν σημαντικές ποσότητες Li που φθάνουν τα 350 mg/Kg. Οι λιγνίτες που εξετάστηκαν, με βάση αυτές τις τιμές (>120 mg/Kg), θα μπορούσαν να θεωρηθούν πηγή λιθίου.
- Μόνο δείγματα από την περιοχή του Αγ. Δημητρίου εμφανίζουν περιεκτικότητες La πάνω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου προσδιορισμού που εφαρμόστηκε (10mg/Kg).
- Τα δείγματα της τέφρας των 350°C εμφανίζουν υψηλότερες περιεκτικότητες σε Li από αυτά της τέφρας των 850°C και της ιπτάμενης τέφρας υποδुकνεύοντας ότι μέρος του περιεχόμενου στους λιγνίτες λιθίου είναι πτητικό ή στην περίπτωση της ιπτάμενης τέφρας μπορεί να παραμένει στην τέφρα δαπέδου.

Από την ορυκτολογική ανάλυση προέκυψε ότι:

- Το Li συνδέεται με αργιλοπυριτικές φάσεις και συγκεκριμένα με μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης).
- Δεν εντοπίστηκαν ορυκτά που να συνδέονται με την ύπαρξη λανθανίου.

Από τις εκλεκτικές εκχυλίσσεις προέκυψε ότι:

- Το λίθιο δεν έχει συγγένεια με το οργανικό υλικό
- Μικρό ποσοστό (5%) συνδεεται με το άμορφο περιεχόμενο των δειγμάτων με εξαίρεση ένα δείγμα για το οποίο το ποσοστό αυτό έφτανε το 20%.

Από τις δοκιμές ανάκτησης προέκυψε ότι:

- Με τις συνθήκες που επιλέχθηκαν μπορεί να ανακτηθεί μέχρι και το 95% του περιεχόμενου Li στην περίπτωση της Ελασσόνας και το 65% του περιεχόμενου Li στην περίπτωση της Αχλάδας.
- Η θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαδικασία της ανάκτησης.
- Ο τρόπος εμφάνισης του Li είναι καθοριστικός στη διαδικασία της ανάκτησης.

Βιβλιογραφία

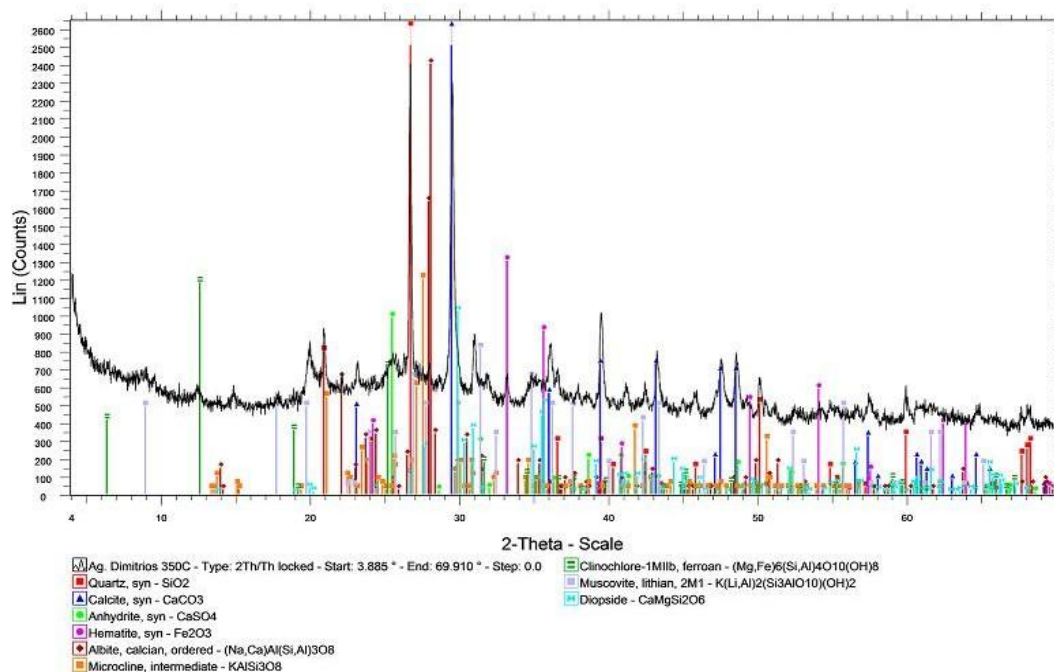
1. Yan, Q., Li, X., Yin, Z., Wang, Z., Guo, H., Peng, W., & Hu, Q. (2012). A novel process for extracting lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 121-124, 54-59.
2. Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22.
3. Qin, S., Zhao, C., Li, Y., & Zhang, Y. (2015). Review of coal as a promising source of lithium. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 9(2), 215-229.
4. Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, 67-93.
5. Seredin, V. V., Dai, S., Sun, Y., & Chekryzhov, I. Y. (2013). Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies. *Applied Geochemistry*, 31, 1-11.
6. Dai, S., Yan, X., Ward, C. R., Hower, J. C., Zhao, L., Wang, X., Finkelman, R. B. (2018). Valuable elements in chinese coals: A review. *International Geology Review*, 60(5-6), 590-620.
7. 11 Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A. J.Xi, X. (2018). Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash. *International Journal of Coal Geology*, 189, 27-34.
8. Dai, S., & Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164. doi:10.1016/j.coal.2017.06.005
9. Κων.Β.Καβουρίδη, Κων.Χαλούλο, Μ.Λεοντίδη, Χρ.Ρούμπο. Η εκμετάλλευση του λιγνίτη στην Ελλάδα με οικονομικά και περιβαλλοντικά κριτήρια. Σημερινή κατάσταση-Προοπτικές. ΤΕΕ, 2005.
10. el.wikipedia.org/wiki/rare earth elements
11. 11 Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A. J.Xi, X. (2018). Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash. *International Journal of Coal Geology*, 189, 27-34.
12. Dai, S., Jiang, Y., Ward, C. R., Gu, L., Seredin, V. V., Liu, H.Ren, D. (2012). Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the guanbanwusu mine, inner mongolia, china: Further evidence for the existence of an al (ga and REE) ore deposit in the jungar coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 98, 10-40.
13. Seredin, V. V., & Dai, S. (2012). Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*, 94, 67-93.

14. Dai, S., Hower, J. C., Finkelman, R. B., Graham, I. T., French, D., Ward, C. R., Zhao, L. (2020). Organic associations of non-mineral elements in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 218.
15. Dai, S., Yan, X., Ward, C. R., Hower, J. C., Zhao, L., Wang, X., Finkelman, R. B. (2018). Valuable elements in chinese coals: A review. *International Geology Review*, 60(5-6), 590-620.
16. Dai, S., Jiang, Y., Ward, C. R., Gu, L., Seredin, V. V., Liu, H., Ren, D. (2012). Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the guanbanwusu mine, Inner Mongolia, china: Further evidence for the existence of an al (ga and REE) ore deposit in the jungar coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 98, 10-40.
17. Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z. -, Suzuki, Y., & Sakanishi, K. (2008). Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel*, 87(10-11), 2211-2222.
18. Kang, J., & Kang, A. M. (2020). Trend of the research on rare earth elements in environmental science. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 14318-14321.
19. Dai, S., & Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164
20. Ketris, M. P., & Yudovich, Y. E. (2009). Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), 135-148.
21. Finkelman, R. B., Palmer, C. A., & Wang, P. (2018). Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal. *International Journal of Coal Geology*, 185, 138-160.
22. Arbuzov, S. I., Chekryzhov, I. Y., Finkelman, R. B., Sun, Y. Z., Zhao, C. L., Il'enok, S. S., . . . Zarubina, N. V. (2019). Comments on the geochemistry of rare-earth elements (la, ce, sm, eu, tb, yb, lu) with examples from coals of north asia (siberia, russian far east, north china, mongolia, and kazakhstan). *International Journal of Coal Geology*, 206, 106-120
23. Dai, S., Graham, I. T., & Ward, C. R. (2016). A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, 159, 82-95.
24. Dai, S., Hower, J. C., Finkelman, R. B., Graham, I. T., French, D., Ward, C. R., Zhao, L. (2020). Organic associations of non-mineral elements in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 218
25. Chen, L., Wu, Y., Dong, H., Meng, M., Li, C., Yan, Y., & Chen, J. (2018). An overview on membrane strategies for rare earths extraction and separation. *Separation and Purification Technology*, 197, 70-85
26. Επιτροπή Ενέργειας Ακαδημίας Αθηνών Απολογιστοποίηση της Ελλάδας: Διαχείριση της μεταλιντικής εποχής. Δελτίο τύπου, 2020.

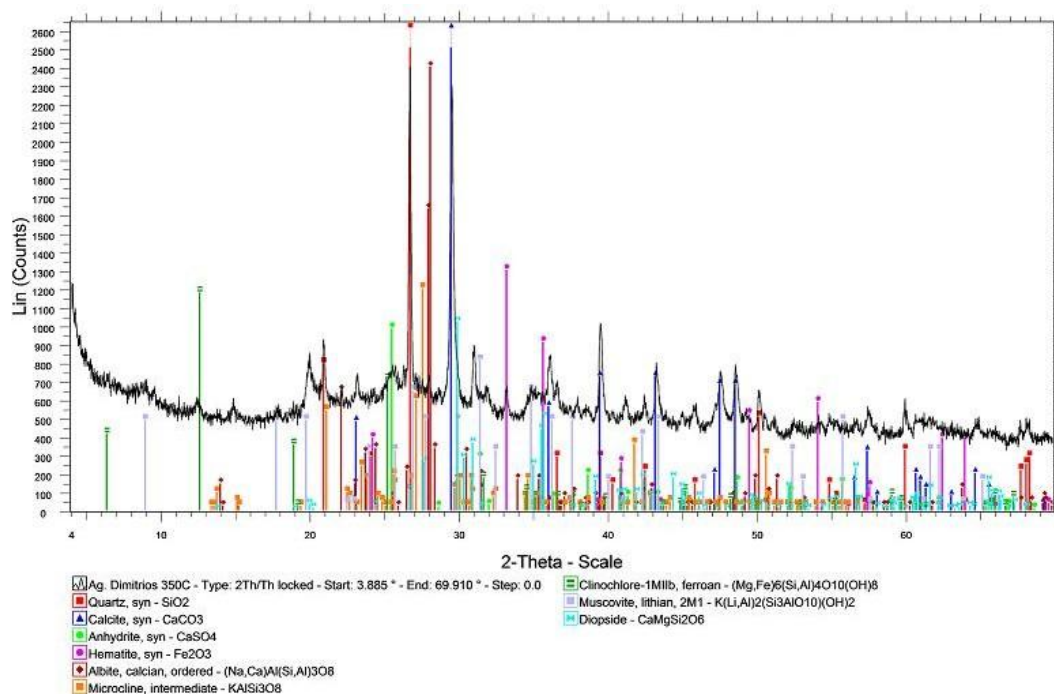
27. Fischer-Kowalski, M., Swilling, M., von Weizsäcker, E.U., Ren, Y., Moriguchi, Y., Crane, W., Krausmann, F., Eisenmenger, N., Giljum, S., Hennicke, P., Romero Lankao, P., Siriban Manalang, A., Sewerin, S. UNEP (2011) Decoupling natural resource use and environmental impacts from economic growth, A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel.
28. el.wikipedia.org/wiki/lithium.
29. <https://www.mytilineos.gr/el-gr/corporate-social-responsibility-policy/about-corporate-social-responsibility>
30. <https://www.titan.gr/el/viwsimh-anaptuksh/perivallon/kuklikh-oikonomia>
31. Δέσποινα Πεντάρη. «Γεωχημεία των λιγνιτών των περιοχών Φλώρινας και Ελασσόνας, με έμφαση στους ιχνορυπαντές». Διδακτορική διατριβή, 2002.
32. U.S. Geological Survey, 2020, Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey, 200 p.
33. Επιτροπή Ενέργειας Ακαδημίας Αθηνών. Απολογνιτοποίηση της Ελλάδας: Διαχείριση της μεταλιγνιτικής εποχής. Δελτίο τύπου, 2020.
34. Dai, S., Hower, J. C., Finkelman, R. B., Graham, I. T., French, D., Ward, C. R., Zhao, L. (2020). Organic associations of non-mineral elements in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 218.
35. Sun, Y., Zhao, C., Li, Y., Wang, J., & Liu, S. (2012). Li distribution and mode of occurrences in li-bearing coal seam # 6 from the guanbanwusu mine, Inner Mongolia, northern china. *Energy Exploration and Exploitation*, 30(1), 109-130.
36. Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A. J. Xi, X. (2018). Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash. *International Journal of Coal Geology*, 189, 27-34.
37. Dai, S., Jiang, Y., Ward, C. R., Gu, L., Seredin, V. V., Liu, H., Ren, D. (2012). Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the guanbanwusu mine, inner mongolia, china: Further evidence for the existence of an al (ga and REE) ore deposit in the jungar coalfield. *International Journal of Coal Geology*, 98, 10-40.
38. Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z. -, Suzuki, Y., & Sakanishi, K. (2008). Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence. *Fuel*, 87(10-11), 2211-2222.
39. Dai, S., Yan, X., Ward, C. R., Hower, J. C., Zhao, L., Wang, X., Finkelman, R. B. (2018). Valuable elements in chinese coals: A review. *International Geology Review*, 60(5-6), 590-620.
40. Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T.A., (2005) εκδόσεις Κωσταράκης Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης.
41. A. Shemi, R.N. Mpana, S. Ndlovu, L.D. van Dyk, V. Sibanda, L. Seepe. (2012). Alternative techniques for extracting alumina from coal fly ash.

42. Sungyoon Park, Minsoo Kim, Yejee Lim, Jimin Yu, Siyu Chen, Sang Woon Woo, Sunho Yoon, Sungjun Bae, Han S.Kim. (2021). Journal of Hazardous Materials.
43. Tessier, A, Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the spectation of particulate traces metals. Anal. Chem. 51 (7), 844-851.
44. Shenyong Li, Shenjun Quin, Lianwei Kang, Jianjun Liu, Jing Wang and Yanheng Li. (2017), An Efficient Approach for Lithium and Aluminum Recovery from Coal Fly Ash by Pre-Desilication and Intensified Acid Leaching Processes.
45. www.caroto.gr
46. <https://autoholix.com/2020/03/28/volkswagen-lithium/>
47. <https://www.usgs.gov/science-explorer-results?es=lithium>
48. <https://www.ekt.gr/el/magazines/features/23377>
49. https://www.oryktosploutos.net/2018/08/blog-post_6-7/

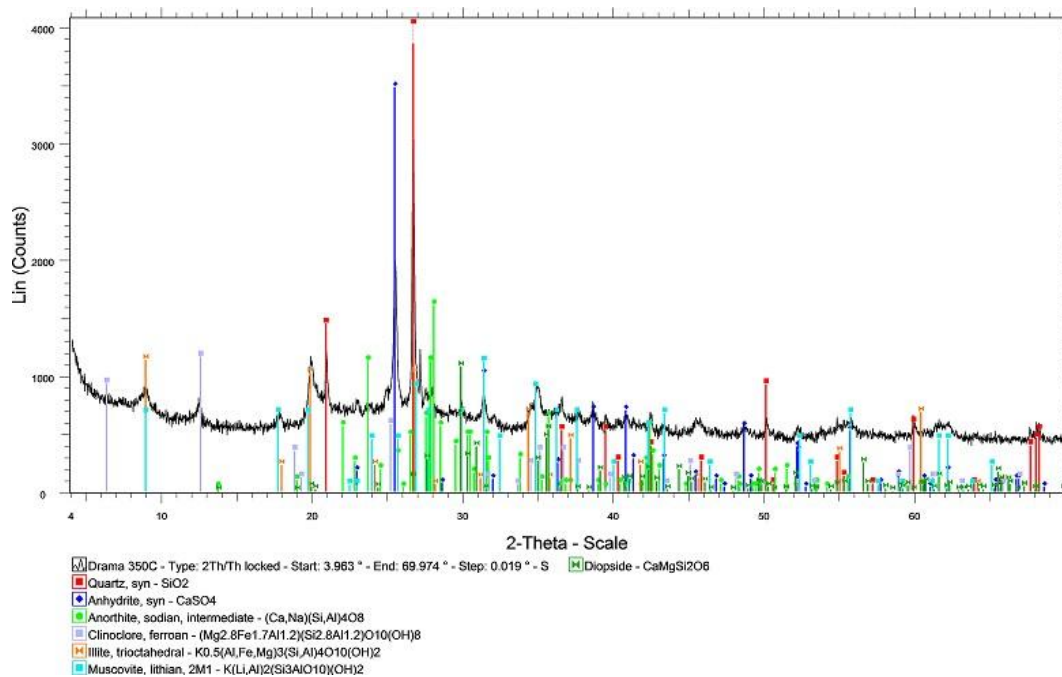
Παράρτημα



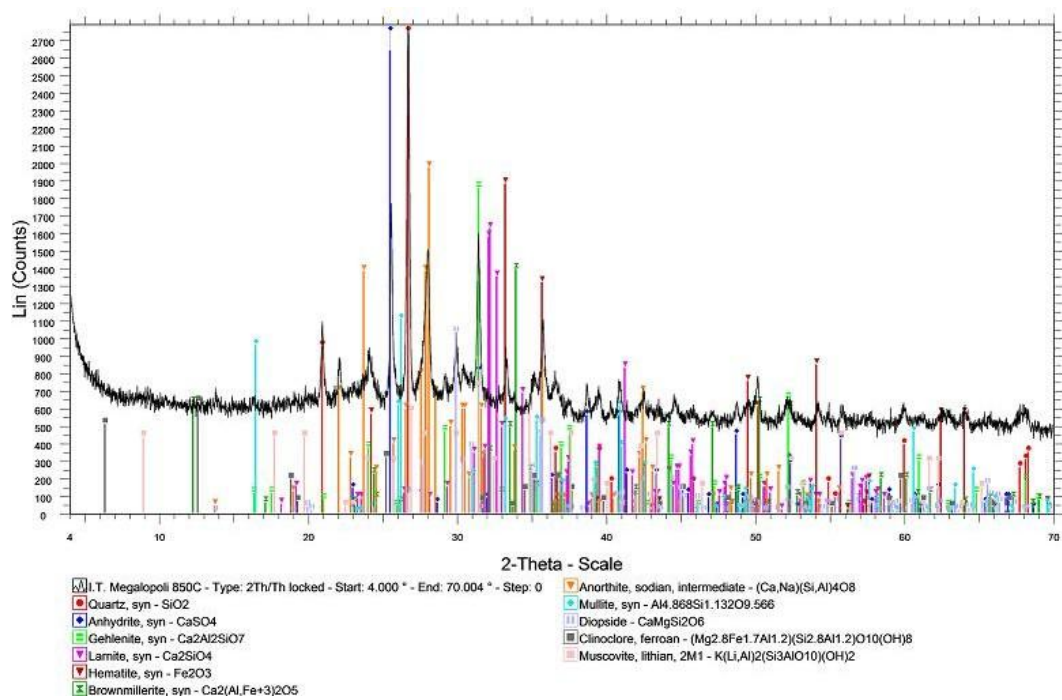
Σχήμα 1: Ακτινόγραμμα δειγμάτων τέφρας 350°C Αγίου Δημητρίου



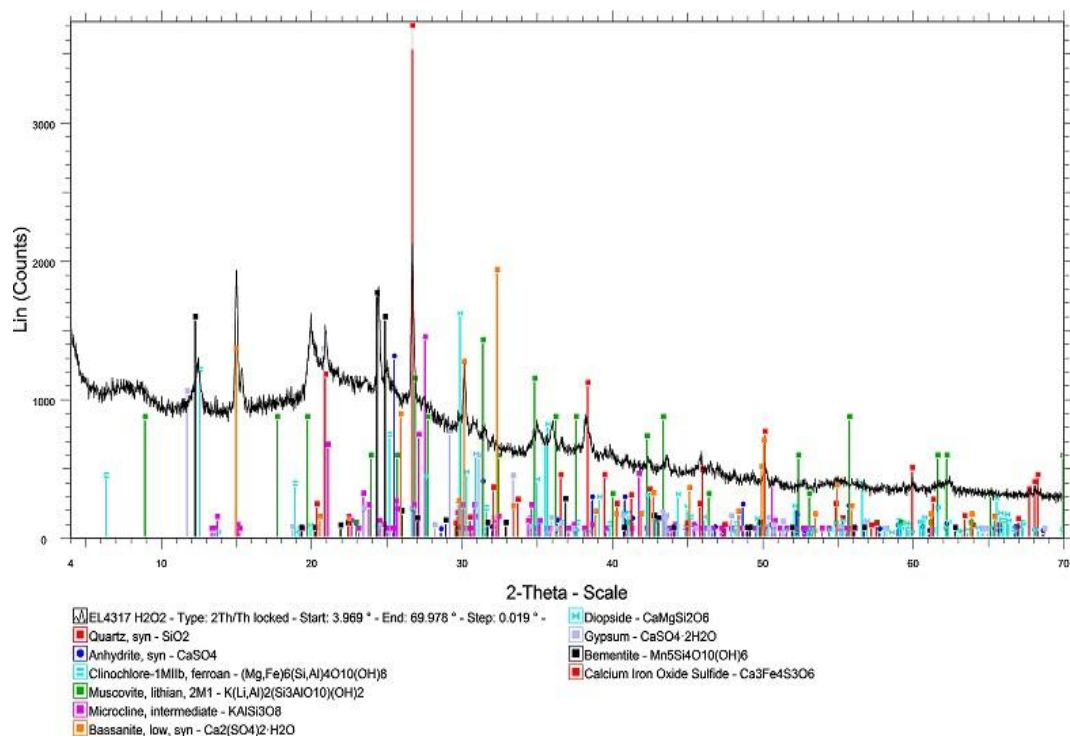
Σχήμα 2: Ακτινόγραμμα δειγμάτων τέφρας 850°C Αγίου Δημητρίου



Σχήμα 3: Ακτινόγραμμα δειγμάτων τέφρας 350°C Δράμας



Σχήμα 4: Ακτινόγραμμα δειγμάτων τέφρας 850°C Μεγαλόπολης



Σχήμα 5: Ακτινόγραμμα δειγμάτων μετά την προσθήκη H₂O₂ Ελασσόνας