



## **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων  
Τομέας Εξερεύνησης και Εμπλουτισμού  
Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής  
Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας**

Διπλωματική εργασία

---

**Μέταλλα Στρατηγικής Σημασίας στην Ερυθρά Ιλύ.  
Διερεύνηση της Κατανομής Li, Ce, La με Μεθόδους  
Εμπλουτισμού.**

---

**Αλεξάνδρα Ζάγα**

**Εξεταστική Επιτροπή:**

- Δέσποινα Πεντάρη, Επίκουρος Καθηγήτρια, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων (Επιβλέπουσα Καθηγήτρια)
- Ευάγγελος Πετράκης, Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών
- Δρ. Παγώνα Μακρή, Εργαστηριακό και Διδακτικό Προσωπικό, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών

Χανιά, Φεβρουάριος, 2023



# **TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**

**School of Mineral Resources Engineering  
Division of Exploration and Positioning  
Laboratory of Inorganic and Organic  
Geochemistry and Organic Petrography**

Undergraduate Thesis

---

## **Critical Elements in Red Mud.**

**Investigation of the Distribution of Li, Ce, La with Mineral  
Processing Methods.**

---

**Alexandra Zaga**

### **Thesis Committee:**

- Despoina Pentari, Assistant Professor, School of Mineral Resources Engineering (Supervisor Professor)
- Evangelos Petrakis, Assistant Professor, School of Mineral Resources Engineering
- Dr. Pagona Makri, Laboratory Teaching Staff, School of Mineral Resources Engineering

Chania, February, 2023



## Ευχαριστίες:

Με την ολοκλήρωση της προπτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια, κα Δέσποινα Πεντάρη, επίκουρη καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχε τόσο στο θεωρητικό όσο και στο εργαστηριακό μέρος της εργασίας καθώς και για την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά την εκπόνηση της. Επίσης, για την πολύτιμη στήριξη και τις χρήσιμες συμβουλές της στα διάφορα ζητήματα που είχαμε να αντιμετωπίσουμε.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα επίσης να μεταφέρω προς τους εργαστηριακούς συνεργάτες της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Στρατάκη Α. και κα. Παντελάκη Ο., τόσο για την άψογη συνεργασία στο εργαστηριακό κομμάτι, την διάθεση του εργαστηριακού εξοπλισμού τους καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές τους και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Πετράκη και την κα. Παγώνα Μακρή για την συμμετοχή τους ως μέλη στην εξεταστική επιτροπή.

Φεβρουάριος 2023

Αλεξάνδρα Ζάγα



## Περιεχόμενα:

Ευρετήριο Πινάκων:	4
Ευρετήριο Εικόνων:	6
Συντομογραφίες - Ακρωνύμια:	8
Περίληψη:	9
Abstract:	10
Εισαγωγή	11
1 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Θεωρητικό Μέρος	13
1.1 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας .....	13
1.1.1 Λίθιο .....	13
1.1.2 Σπάνιες Γαίες .....	15
1.2 Κυκλική οικονομία .....	19
1.3 Ο βωξίτης και η ερυθρά ιλύς .....	21
1.4 Προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)....	24
1.5 Ποσοτικός προσδιορισμός λιθίου, δημητρίου, λανθανίου με φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) .....	25
1.6 Μέθοδοι εμπλουτισμού .....	26
1.6.1 Υδροταξινόμηση με χρήση υδροκυκλώνων .....	27
1.6.2 Μαγνητικός διαχωρισμός .....	30
1.6.3 Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός .....	33
2 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο - Μεθοδολογία	36
2.1 Συγκέντρωση δειγμάτων .....	36
2.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων .....	37
2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση .....	37
2.2.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας λιθίου, δημητρίου, λανθανίου.....	38
2.3 Δοκιμές εμπλουτισμού .....	39
2.3.1 Μαγνητικός διαχωρισμός .....	39
2.3.2 Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός .....	40
3 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο– Αποτελέσματα	42
3.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)...	42
.....	43
3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).....	43
3.3 Ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού .....	48



3.3.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).	48
3.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).	53
3.3.2.1 Συγκριτικά αποτελέσματα λιθίου, δημητρίου, λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού	53
.....	54
3.3.2.2 Κατανομή λιθίου	54
3.3.2.3 Κατανομή δημητρίου	55
3.3.2.4 Κατανομή λανθανίου	56
3.4 Ανάλυση προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού	56
3.4.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).	56
3.4.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).	60
3.4.2.1 Συγκριτικά αποτελέσματα λιθίου, δημητρίου λανθανίου προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού	60
3.4.2.2 Κατανομή λιθίου	62
3.4.2.3 Κατανομή δημητρίου	62
3.4.2.4 Κατανομή λανθανίου	63
4° Κεφάλαιο –Συμπεράσματα	65
Βιβλιογραφία:	1



## Ευρετήριο Πινάκων:

**Πίνακας 1.1** Παγκόσμια κατανομή παραγωγής λιθίου κατά το έτος 2016.

**Πίνακας 1.2** Εκτιμώμενα αποθέματα λιθίου.

**Πίνακας 1.3** Παγκόσμια κατανομή παραγωγής σπάνιων γαιών κατά το έτος 2016.

**Πίνακας 1.4** Εκτιμώμενα αποθέματα σπάνιων γαιών.

**Πίνακας 1.5** Σύσταση ερυθράς ιλύος ανάλογα με τη χώρα προέλευσης του βωξίτη που χρησιμοποιείται.

**Πίνακας 1.6** Ταξινόμηση ορυκτών βάσει μαγνητικών ιδιοτήτων.

**Πίνακας 3.1** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δείγματος ερυθράς ιλύος.

**Πίνακας 3.2** Περιεκτικότητες μετάλλων στα δείγματα ερυθράς ιλύος.

**Πίνακας 3.3** Βάρος, Περιεκτικότητα σε Li, Ce, La, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού δείγματος EI.

**Πίνακας 3.4** Περιεκτικότητες λιθίου σε μελέτες της βιβλιογραφίας.

**Πίνακας 3.5** Περιεκτικότητες δημητρίου και λανθανίου σε μελέτες της βιβλιογραφίας.

**Πίνακας 3.6** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δειγμάτων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.7** Βάρος, ποσοστό άμορφης φάσης, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.8** Βάρος, ποσοστό αργιλοπυριτικών ορυκτών, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.9** Βάρος, ποσοστό ασβεστίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.10** Βάρος, ποσοστό αιματίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.11** Περιεκτικότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.12** Βάρος, περιεκτικότητα λιθίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.13** Βάρος, περιεκτικότητα δημητρίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβολεκτροστατικού διαχωρισμού.



**Πίνακας 3.14** Βάρος, περιεκτικότητα λανθανίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.15** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δειγμάτων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.16** Βάρος, ποσοστό άμορφης φάσης, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.17** Βάρος, ποσοστό αργιλοπυριτικών ορυκτών, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.18** Βάρος, ποσοστό ασβεστίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.19** Βάρος, ποσοστό αιματίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.20** Ποσότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου στα κλάσματα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.21** Βάρος, περιεκτικότητα λιθίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.22** Βάρος, περιεκτικότητα δημητρίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.23** Βάρος, περιεκτικότητα λανθανίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.



## Ευρετήριο Εικόνων:

**Εικόνα 1.1** Βασικές εφαρμογές λιθίου.

**Εικόνα 1.2** Περιοδικός πίνακας στοιχείων.

**Εικόνα 1.3** Ενδεικτικές εφαρμογές σπάνιων γαιών στην κατασκευή ενός 'έξυπνου' τηλεφώνου.

**Εικόνα 1.4** Βασικές εφαρμογές σπάνιων γαιών.

**Εικόνα 1.5** Το μοντέλο κυκλικής οικονομίας

**Εικόνα 1.6** Διάγραμμα ροής για την παραγωγή αλουμινίου.

**Εικόνα 1.7** Περίθλαση ακτίνων Χ από άτομα δείγματος.

**Εικόνα 1.8** Περιθλασίμετρο.

**Εικόνα 1.9** Πειραματική διάταξη φασματομέτρου ICP-MS.

**Εικόνα 1.10** Σχηματική αναπαράσταση υδροκυκλώνα.

**Εικόνα 1.11** Υδροκυκλώνας εργαστηρίου.

**Εικόνα 1.12** Σχηματική αναπαράσταση μαγνητικού διαχωριστή.

**Εικόνα 1.13** Σχηματική αναπαράσταση υγρού μαγνητικού διαχωριστή.

**Εικόνα 1.14** Σχηματική αναπαράσταση τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 1.15** Σχηματική αναπαράσταση τριβοηλεκτροστατικού διαχωριστή.

**Εικόνα 2.1** Δείγμα ερυθράς ιλύος.

**Εικόνα 2.2** Χάρτης Ελλάδος με τα κοιτάσματα βωξίτη.

**Εικόνα 2.3** Διαδικασία διαλυτοποίησης δειγμάτων.

**Εικόνα 2.4** Διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 2.5** Υγρός μαγνητικός διαχωριστής εργαστηρίου.

**Εικόνα 2.6** Τριβοηλεκτροστατικός διαχωριστής εργαστηρίου.

**Εικόνα 2.7** Διαδικασία τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 3.1** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δείγματος ερυθράς ιλύος.

**Εικόνα 3.2** Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας λιθίου, δημητρίου, λανθανίου για τα δείγματα ΠΧΔ, ΝΔ, ΝΛΔ και ΝΧΔ/ΕΙ.





**Εικόνα 3.3** Ορυκτολογική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 3.4** Περιεκτικότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 3.5** Ορυκτολογική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

**Εικόνα 3.6** Συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης ICP-MS για τα τέσσερα κλάσματα τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.



## Συντομογραφίες - Ακρωνύμια:

Η.Π.Α Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής

ΛΔ Λεπτομερές δείγμα ερυθράς ιλύος

ΧΔ Χονδρομερές δείγμα ερυθράς ιλύος

ΕΙ Δείγμα ερυθράς ιλύος

ΠΧΔ Παλαιότερο χονδρομερές δείγμα ερυθράς ιλύος

ΝΔ Νεότερο δείγμα ερυθράς ιλύος

ΝΧΔ Νεότερο χονδρομερές δείγμα ερυθράς ιλύος

ΝΛΔ Νεότερο λεπτομερές δείγμα ερυθράς ιλύος

ΜΜ 1ο κλάσμα μαγνητικού διαχωρισμού (Μαγνητικό-Μαγνητικό)

ΜΝ 2ο κλάσμα μαγνητικού διαχωρισμού (Μαγνητικό-μη μαγνητικό)

ΝΜ 3ο κλάσμα μαγνητικού διαχωρισμού (μη μαγνητικό-Μαγνητικό)

ΝΝ 4ο κλάσμα μαγνητικού διαχωρισμού (μη μαγνητικό-μη μαγνητικό)

ΘΘ 1ο κλάσμα τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Θετικό-Θετικό)

ΘΑ 2ο κλάσμα τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Θετικό-Αρνητικό)

ΑΘ 3ο κλάσμα τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Αρνητικό-Θετικό)

ΑΑ 4ο κλάσμα τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Αρνητικό-Αρνητικό)



## Περίληψη:

Στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας υπάρχει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον για τεχνολογίες που στοχεύουν στην ανάκτηση μετάλλων στρατηγικής σημασίας από απόβλητα και παραπροϊόντα. Προκειμένου να σχεδιαστούν αποτελεσματικές διεργασίες ανάκτησης, απαιτείται λεπτομερής και σε βάθος γνώση του τρόπου εμφάνισης των μετάλλων στα υλικά αυτά. Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε διερεύνηση της κατανομής μετάλλων στρατηγικής σημασίας στην ερυθρά ιλύ, από την εταιρεία “Αλουμίνιον της Ελλάδος” με μεθόδους εμπλουτισμού. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν το δημήτριο και το λανθάνιο (ως αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπάνιων γαιών) και το λίθιο. Εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι εμπλουτισμού (μαγνητικός και τριβοηλεκτροστατικός). Στο αρχικό δείγμα της ερυθράς ιλύος και στα προϊόντα που προέκυψαν από τους διαχωρισμούς έγινε ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) και προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης με (XRD). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα στοιχεία La, Ce και Li εμφανίζονται με συγκεντρώσεις 71, 291, 100 mg/kg αντίστοιχα. Από τις δοκιμές εμπλουτισμού τα υπό μελέτη μέταλλα φάνηκε να εμπλουτίζονται σε συγκεκριμένα προϊόντα με βαθμό εμπλουτισμού μέχρι 1,2.

## Λέξεις-κλειδιά /θεματικοί όροι:

- Μέταλλα στρατηγικής σημασίας
- Κυκλική οικονομία
- Ερυθρά ιλύς
- Περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD)
- Φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)
- Μαγνητικός διαχωρισμός
- Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός



## Abstract:

In the framework of the circular economy there is strong scientific interest in technologies that aim at recovering critical elements from waste and by-products. In order to design effective recovery processes, a detailed and in-depth knowledge of the occurrence of metals in these materials is required. In this thesis, the distribution of metals of strategic importance in the red mud, from the company "Aluminum of Greece" was investigated using mineral processing methods. The metals studied were cerium and lanthanum (as representative of the light rare earths) and lithium. Two mineral processing methods (magnetic and triboelectrostatic) were applied. In the original red mud sample and in the products resulting from the separations, metals were quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and their mineralogical composition determined by X-ray diffractometry (XRD). The results showed that the elements La, Ce and Li appear with concentrations of 71, 291, 100 mg/kg respectively. From the mineral processing tests, the metals under study appeared to be enriched in specific products with an enrichment degree of up to 1,2.

## Keywords:

- Critical elements
- Circular economy
- Red mud
- X-ray powder diffraction (XRD)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
- Magnetic separation
- Triboelectrostatic separation



## Εισαγωγή

Σήμερα, με την πρόοδο της τεχνολογίας, κάθε άνθρωπος στις χώρες του δυτικού κόσμου έχει πρόσβαση σε τεχνολογικά προϊόντα καθημερινής χρήσης όπως υπολογιστές, τηλεοράσεις, έξυπνα κινητά τηλέφωνα, ηλεκτρικά αυτοκίνητα και άλλα. Όλα αυτά τα τεχνολογικά προϊόντα όμως απαιτούν εξειδικευμένα και προηγμένα υλικά τα οποία είναι κατασκευασμένα από πρώτες ύλες που σαν βάση τους έχουν μέταλλα στρατηγικής σημασίας όπως το δημήτριο και το λανθάνιο (ως αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπάνιων γαιών) και το λίθιο όπου και μελετώνται. Επιπρόσθετα η στροφή στις πράσινες και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως τα φωτοβολταϊκά συστήματα προϋποθέτουν την ύπαρξη μπαταριών. Μέχρι και σήμερα οι περισσότερες μπαταρίες κατασκευάζονται από λίθιο. Συνεπώς γίνεται αντιληπτή η σπουδαιότητα αυτών των στοιχείων. Στα πλαίσια του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας, το λίθιο και οι σπάνιες γαίες μπορούν να ανακτηθούν από παραπροϊόντα εργοστασίων.

Η Ελλάδα διαθέτει σημαντικά κοιτάσματα βωξίτη, από τον οποίο παράγεται το αλουμίνιο και η αλούμινα. Το κατάλοιπο της παραγωγής αλουμινίου με τη μέθοδο Bayer ονομάζεται ερυθρά ιλύς και είναι ένα παραπροϊόν, το οποίο εναποτίθεται σε χερσαίες εκτάσεις ή απορρίπτεται στη θάλασσα. Μελέτες έχουν δείξει ότι στην ερυθρά ιλύ περιέχονται (εκτός των άλλων συστατικών της) σπάνιες γαίες και λίθιο [1-7]. Έτσι σύμφωνα με το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας η ερυθρά ιλύς μπορεί να αξιοποιηθεί και να αποτελέσει πηγή λιθίου και σπάνιων γαιών. Ωστόσο η αξιοποίηση της προϋποθέτει την ύπαρξη αποδοτικών διεργασιών ανάκτησης. Για το σκοπό αυτό απαιτείται γνώση του τρόπου εμφάνισης των μετάλλων στα υλικά αυτά. Έτσι στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε διερεύνηση της κατανομής μετάλλων στρατηγικής σημασίας στην ερυθρά ιλύ με μεθόδους εμπλουτισμού.

Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας μελετήθηκε ερυθρά ιλύς από την εταιρία Αλουμίνιον της Ελλάδος (ΑτΕ). Το βασικό δείγμα που μελετήθηκε ήταν το χονδρόκοκκο υλικό (+10  $\mu\text{m}$ ) που προέκυψε ύστερα από διαχωρισμό με χρήση υδροκυκλώνα και ονομάστηκε ερυθρά ιλύς (ΕΙ). Πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

1. Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD).
2. Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).
3. Μαγνητικός διαχωρισμός απ' τον οποίο προέκυψαν 4 προϊόντα (MM, MN, NM, NN).
4. Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός από τον οποίο προέκυψαν 4 προϊόντα (ΘΘ, ΘΑ, ΑΘ, ΑΑ).

Στα προϊόντα που προέκυψαν από τους δύο διαχωρισμούς έγινε προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης και προσδιορισμός Li, La, Ce όπως και στο αρχικό



δείγμα ΕΙ. Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε επίσης προσδιορισμός των Li, La, Ce στο λεπτόκοκκο (-10  $\mu\text{m}$ ) που προέκυψε από τον υδροκυκλώνα (ΝΛΔ) καθώς και στο χονδρόκοκκο υλικό (ΠΧΔ) που προέρχεται από παλαιότερο απόβλητο όταν η ΑτΕ επεξεργαζόταν αμιγώς ελληνικό βωξίτη και όχι μίγμα του με τροπικό βωξίτη που επεξεργάζεται σήμερα.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση βάσει οικονομικών στοιχείων η στρατηγική σημασία του λιθίου και των σπάνιων γαιών. Επιπλέον δίνονται οι βασικές αρχές που διέπουν τις τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν και οι οποίες ήταν η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) και η φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS). Αναφέρονται επίσης και οι βασικές αρχές των μεθόδων εμπλουτισμού που χρησιμοποιήθηκαν, για τη διερεύνηση της κατανομής των μετάλλων Li, La, Ce, στο χονδρομερές δείγμα της ερυθράς ιλύος, και οι οποίες ήταν ο μαγνητικός και ο τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία της πειραματικής διαδικασίας και στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται η επεξεργασία και ανάλυση των αποτελεσμάτων. Τέλος, στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των συμπερασμάτων.



## 1<sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Θεωρητικό Μέρος

### 1.1 Μέταλλα στρατηγικής σημασίας

Εξαιτίας της διαρκούς αυξανόμενης ζήτησης λιθίου και σπάνιων γαιών, η σπουδαιότητα τους για τον αιώνα μας αναμένεται να είναι αντίστοιχη της σπουδαιότητας του πετρελαίου κατά τον προηγούμενο αιώνα. Ως μέταλλα στρατηγικής σημασίας ορίζονται μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε τεχνολογικές εφαρμογές και είναι μέταλλα υψηλής οικονομικής αξίας. Τα μέταλλα αυτά ονομάζονται και κρίσιμα μέταλλα. Μερικά από τα κυριότερα είναι το γάλλιο (Ga), το λίθιο (Li), το τιτάνιο (Ti), το ζirkόνιο (Zr) και οι σπάνιες γαίες (REE) [8-9]. Ειδικότερα οι σπάνιες γαίες και το λίθιο χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής μιας και αποτελούν τις πρώτες ύλες πολλών τεχνολογικών προϊόντων και των μπαταριών που χρησιμοποιούνται στην πράσινη παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές.

#### 1.1.1 Λίθιο

Το λίθιο (Li) είναι το ελαφρύτερο μέταλλο του περιοδικού πίνακα και ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων. Έχει ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους που μπορεί να αποβάλλει και να σχηματίσει ένα θετικό ιόν (κατιόν) [8]. Το λίθιο είναι επίσης πολύ μαλακό, μπορεί να το κοπεί με ένα απλό μαχαίρι ωστόσο οξειδώνεται πάρα πολύ γρήγορα όταν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Σαν μέταλλο, έχει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το πολύ χαμηλό σημείο τήξης, περίπου 180°C σε συνδυασμό με το πολύ υψηλό σημείο βρασμού, περίπου 1330°C. Η πυκνότητα του είναι πολύ μικρή και ισούται με 534 kg/m<sup>3</sup>, είναι δηλαδή μικρότερη του νερού συνεπώς θα μπορούσε να επιπλέει στο νερό. Ωστόσο αν βρεθεί μαζί με το νερό αντιδρά έντονα και η αντίδραση που πραγματοποιείται παράγει υδροξείδιο του λιθίου. Έτσι η φύλαξη του λιθίου γίνεται συνήθως μέσα σε κάποιον υδρογονάνθρακα [8].

Η παγκόσμια ζήτηση σε λίθιο αυξήθηκε κατά την περίοδο μετά το πέρας του Δεύτερου Παγκοσμίου Πολέμου [9]. Η βασική πηγή για την παραγωγή λιθίου σήμερα είναι το θαλασσινό νερό και οι αλμυρές λίμνες. Οι ποσότητες λιθίου που απαιτούνται είναι ήδη πολύ μεγάλες και αναμένεται να αυξηθούν πολύ περισσότερο τα επόμενα χρόνια. Ήδη το 2015 η συνολική ζήτηση για λίθιο υπολογίζεται ότι ξεπέρασε τους 170.000 με 230.000 τόνους [11]. Οι ποσότητες αυτές αναμένονται να αυξηθούν έως τους περίπου 300.000 χιλιάδες τόνους κατά τα επόμενα έτη [11]. Συνεπώς είναι επιτακτική η ανάγκη για εύρεση νέων κοιτασμάτων προς εξόρυξη [8-9]. Σήμερα εξετάζεται η δυνατότητα εξόρυξης λιθίου από γεωθερμικά φρέατα.



Το λίθιο, έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σαν συστατικό υάλων και κεραμικών, στην παρασκευή κραμάτων με υψηλή αναλογία αντοχή προς βάρος, αλλά και στην παρασκευή φαρμακευτικών σκευασμάτων. Χρησιμοποιείται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντων λιθίου που χρησιμοποιούνται για παράδειγμα στα κινητά τηλέφωνα και τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα [10]. Το λίθιο είναι επίσης ένα από τα βασικά μέταλλα που χρησιμοποιείται σε φωτοβολταϊκά συστήματα και ανεμογεννήτριες για την παραγωγή πράσινης ηλεκτρικής ενέργειας [11]. Οι βασικές εφαρμογές του λιθίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.1.



**Εικόνα 1.1** Βασικές εφαρμογές λιθίου [11].

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής λιθίου ανά χώρα, κατά τα έτη 2021 και 2022 [8]. Όπως φαίνεται η Αυστραλία και η Χιλή είναι οι μεγαλύτερες χώρες - παραγωγοί λιθίου στον κόσμο με παραγωγή 55.300 και 28.300 τόνων αντίστοιχα. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζεται η κατανομή των εκτιμώμενων αποθεμάτων λιθίου ανά χώρα. Όπως φαίνεται τα μεγαλύτερα εκτιμώμενα αποθέματα έχει η Χιλή με 9,3 εκατομμύρια τόνους, ενώ ακολουθεί η Αυστραλία με 6,2 εκατομμύρια τόνους [8].





**Πίνακας 1.1** Παγκόσμια κατανομή παραγωγής λιθίου κατά το έτος 2021-2022 [8].

Χώρα	Παραγωγή 2021 (τόνοι)	Παραγωγή 2022 (τόνοι)
Αργεντινή	5.970	6.200
Αυστραλία	55.300	61.000
Βραζιλία	1.700	2.200
Καναδάς	-	500.000
Χιλή	28.300	39.000
Κίνα	14.000	19.000
Πορτογαλία	900	600
Ζιμπάμπουε	710	800
Σύνολο	107.000	130.000

**Πίνακας 1.2** Παγκόσμια κατανομή εκτιμώμενων αποθεμάτων λιθίου [8].

Χώρα	Εκτιμώμενα αποθέματα (τόνοι)
Αργεντινή	2.700.000
Αυστραλία	6.200.000
Βραζιλία	250.000
Καναδάς	930.000
Χιλή	9.300.000
Κίνα	2.000.000
Πορτογαλία	60.000
Ζιμπάμπουε	310.000
Άλλες χώρες	3.300.000

### 1.1.2 Σπάνιες Γαίες

Ο όρος σπάνιες γαίες (RRE, rare earth elements), αναφέρεται σε μια ομάδα δεκαεπτά στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Εικόνα 1.2) [13]. Τα στοιχεία αυτά είναι τα εξής: Σκάνδιο (Sc), Ύτριο (Y), και οι Λανθανίδες: Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασεοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu), Γαδολίνιο (Gd), Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υπτέρβιο (Yb) και Λουτήτιο (Lu) [13].



Οι σπάνιες γαίες έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Σαν μέταλλα έχουν χαρακτηριστικό γκρι χρώμα και μεταλλική λάμψη [13]. Διακρίνονται για τη σχετικά μεγάλη τους δραστικότητα ενώ αντιδρούν με το οξυγόνο και σχηματίζουν οξείδια. Αντιδρούν και με το νερό ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να αντιδρούν και με αμέταλλα όπως το χλώριο. Βασικά ορυκτά που περιέχουν σημαντικές ποσότητες σπάνιων γαιών είναι ο μπαστνασίτης, το ξενότιμο και ο μοναζίτης [14].

# Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων

- Μέταλλα
- Αμέταλλα
- Μεταλλοειδή
- Ευγενή αέρια

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Εικόνα 1.2 Περιοδικός πίνακας στοιχείων [13].

Οι σπάνιες γαίες έχουν σημαντικότερη τεχνολογική και οικονομική σημασία στις σημερινές κοινωνίες καθώς χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία προϊόντων υψηλής τεχνολογίας. Ενδεικτικές εφαρμογές των σπάνιων γαιών στην κατασκευή ενός σύγχρονου “έξυπνου” τηλεφώνου, παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.3. Σε αυτή την εφαρμογή, οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται στα ηλεκτρονικά στοιχεία του κυκλώματος, στο μικρόφωνο, στο γυάλισμα του γυαλιού της οθόνης, στην κατασκευή της έγχρωμης οθόνης και στους μαγνήτες που χρησιμοποιούνται για τη λειτουργία δόνησης του τηλεφώνου [14].



**Εικόνα 1.3** Εφαρμογές σπάνιων γαιών σε 'έξυπνο' τηλέφωνο [14].

Οι βασικές εφαρμογές των σπάνιων γαιών παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.4 και αφορούν καταλύτες, μαγνήτες, σπινθηριστικά μέσα, μπαταρίες, χρήση στη μεταλλουργία, σε υάλους και κεραμικά [15]. Περίπου το 24% των εφαρμογών των σπάνιων γαιών περιλαμβάνει καταλύτες, ενώ σε μαγνήτες χρησιμοποιείται περίπου το 23%. Εφαρμογές που περιλαμβάνουν σπινθηρισμό αποτελούν το 12% και μπαταρίες το 8%. Λοιπές εφαρμογές σε μεταλλουργία αφορούν ένα ποσοστό της τάξης του 8%. Σε υάλους χρησιμοποιείται το 7% και σε κεραμικά το 6%. Τέλος σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται σε λοιπές εφαρμογές σε ποσοστό περίπου 12%.

Η παραγωγή σπάνιων γαιών ως πρώτες ύλες πολλών τεχνολογικών προϊόντων, αναμένεται να αποτελέσει αντικείμενο γεωπολιτικών εξελίξεων κατά τα επόμενα περίπου πενήντα έτη, όπως ακριβώς είχε γίνει με τα αποθέματα πετρελαίου και υδρογονανθράκων κατά τα προηγούμενα έτη [16-17]. Ήδη σε παγκόσμιο επίπεδο έχουν προκύψει αναταραχές, για τον έλεγχο της παραγωγής και των εξαγωγών των μετάλλων αυτών [18].

Σύμφωνα με έρευνες, στην Ελλάδα έχει βρεθεί ότι υπάρχουν πιθανώς αξιοποιήσιμα κοιτάσματα σπάνιων γαιών. Αξίζει να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι τα κοιτάσματα βωξιτών και λατεριτών που βρίσκονται στην κεντρική και βόρεια Ελλάδα και χρησιμοποιούνται για παραγωγή αλουμινίου και νικελίου αντίστοιχα εμπεριέχουν



ποσότητες σπάνιων γαιών. Συνεπώς εκτός από έρευνα για πιθανή εξόρυξη σπάνιων γαιών, υπάρχει και η δυνατότητα αξιοποίησης των παραπάνω πετρωμάτων και για παραγωγή σπάνιων γαιών εκτός από αλουμίνιο και νικέλιο.



**Εικόνα 1.4** Βασικές εφαρμογές σπάνιων γαιών [15].

Σήμερα υπολογίζεται ότι η παγκόσμια ζήτηση σε σπάνιες γαίες ξεπερνά τους 164.000 τόνους [19]. Η αξία αυτών των ποσοτήτων έχει υπολογιστεί στα 1,5 με 2 τρις εκατομμύρια δολάρια Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής [19]. Η αύξηση στη ζήτηση αυτών των μετάλλων υπολογίζεται στο περίπου 5% κάθε χρόνο [19]. Έτσι στα επόμενα έτη η παγκόσμια ζήτηση αναμένεται να ξεπεράσει τους 231.000 μετρικούς τόνους [20].

**Πίνακας 1.3** Παγκόσμια κατανομή παραγωγής σπάνιων γαιών κατά το έτος 2016 [14].

Χώρα	Παραγωγή (τόνοι)
Κίνα	140.000
Η.Π.Α	38.000
Βιρμανία	30.000
Αυστραλία	17.000
Μαδαγασκάρη	8.000
Λοιπές χώρες	10.300

Στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζεται η παγκόσμια κατανομή της παραγωγής σπάνιων γαιών κατά το έτος 2016. Η Κίνα είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα σπάνιων γαιών



ενώ ακολουθούν οι ΗΠΑ, η Βιρμανία και η Αυστραλία [14]. Στον Πίνακα 1.4 παρουσιάζεται η κατανομή των εκτιμώμενων αποθεμάτων σπάνιων γαιών ανά χώρα. Όπως φαίνεται τα μεγαλύτερα εκτιμώμενα αποθέματα έχει η Κίνα με 44 εκατομμύρια τόνους, ενώ ακολουθεί το Βιετνάμ με 22 εκατομμύρια τόνους και η Βραζιλία με 21 εκατομμύρια τόνους [14].

**Πίνακας 1.4** Εκτιμώμενα αποθέματα σπάνιων γαιών [14].

Χώρα	Εκτιμώμενα αποθέματα (τόνοι)
Κίνα	44.000.000
Βιετνάμ	22.000.000
Βραζιλία	21.000.000
Ρωσία	12.000.000
Ινδία	6.900.000
Αυστραλία	4.100.000
Η.Π.Α	1.500.000
Γροιλανδία	1.500.000
Τανζανία	890
Καναδάς	830
Νότια Αφρική	790
Λοιπές χώρες	310

## 1.2 Κυκλική οικονομία

Με τον όρο κυκλική οικονομία ορίζεται το μοντέλο παραγωγής καταναλωτικών αγαθών όπου η κεντρική του ιδέα είναι ότι εστιάζει στη μείωση της σπατάλης των πόρων που χρησιμοποιούνται στη παραγωγική διαδικασία αυξάνοντας το χρόνο ζωής του προϊόντος και ελαχιστοποιώντας με το τρόπο αυτό τη χρήση φυσικών πόρων. Δηλαδή χρησιμοποιούνται όσο το δυνατόν λιγότερες και περιβαλλοντολογικά φιλικές πρώτες ύλες [21]. Υλικά όπως μπαταρίες ή ηλεκτρονικές συσκευές που περιέχουν βαρέα μέταλλα κατά τα προηγούμενα έτη απορρίπτονταν αλόγιστα. Σήμερα η εξέλιξη της τεχνολογίας δίνει τη δυνατότητα να ανακυκλωθούν και εν τέλει να καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής λιγότερα απορρίμματα.

Κατά τα τελευταία χρόνια, έχει εισαχθεί η έννοια της ανακύκλωσης, που σκοπό έχει την επαναχρησιμοποίηση υλικών με ταυτόχρονη μείωση των απορριμμάτων [21]. Παρόλα αυτά, το βασικό πρόβλημα της ανακύκλωσης είναι ότι δεν μπορεί να



χρησιμοποιηθεί για όλα τα υλικά [22-23]. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το στάδιο του σχεδιασμού του υλικού.

Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζεται το σύγχρονο μοντέλο κυκλικής οικονομίας, από τον οικολογικό σχεδιασμό έως και την ανακύκλωση [21]. Συγκεκριμένα η κατασκευή ενός προϊόντος γίνεται με υλικά τα οποία προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Παράλληλα λαμβάνεται υπόψη η επαναχρησιμοποίηση ενός προϊόντος. Τα προϊόντα επίσης παράγονται από ανακυκλώσιμα και ανακυκλωμένα υλικά λαμβάνοντας πάντα υπόψη και το στάδιο της ανακύκλωσης που θα ακολουθήσει μετά τη χρήση τους. Μετά τη χρήση εξειδικευμένες μονάδες ανακύκλωσης θα αναλάβουν να ανακτήσουν κάποια υλικά και θα τα προωθήσουν ξανά στον κύκλο παραγωγής.

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας εφαρμόζεται ήδη σε όλες τις προηγμένες χώρες από το 2004 ενώ στην Ελλάδα, γίνονται κάποια πρώτα βήματα προς αυτή την κατεύθυνση ήδη από το 2010 [21]. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο, ότι η Ελλάδα παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες εφαρμογής του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας εξαιτίας της διαθεσιμότητας φυσικών πόρων αλλά και της τεχνογνωσίας σε συνδυασμό με υψηλής ποιότητας επιστημονικό δυναμικό [21].



**Εικόνα 1.5** Το μοντέλο κυκλικής οικονομίας [21].

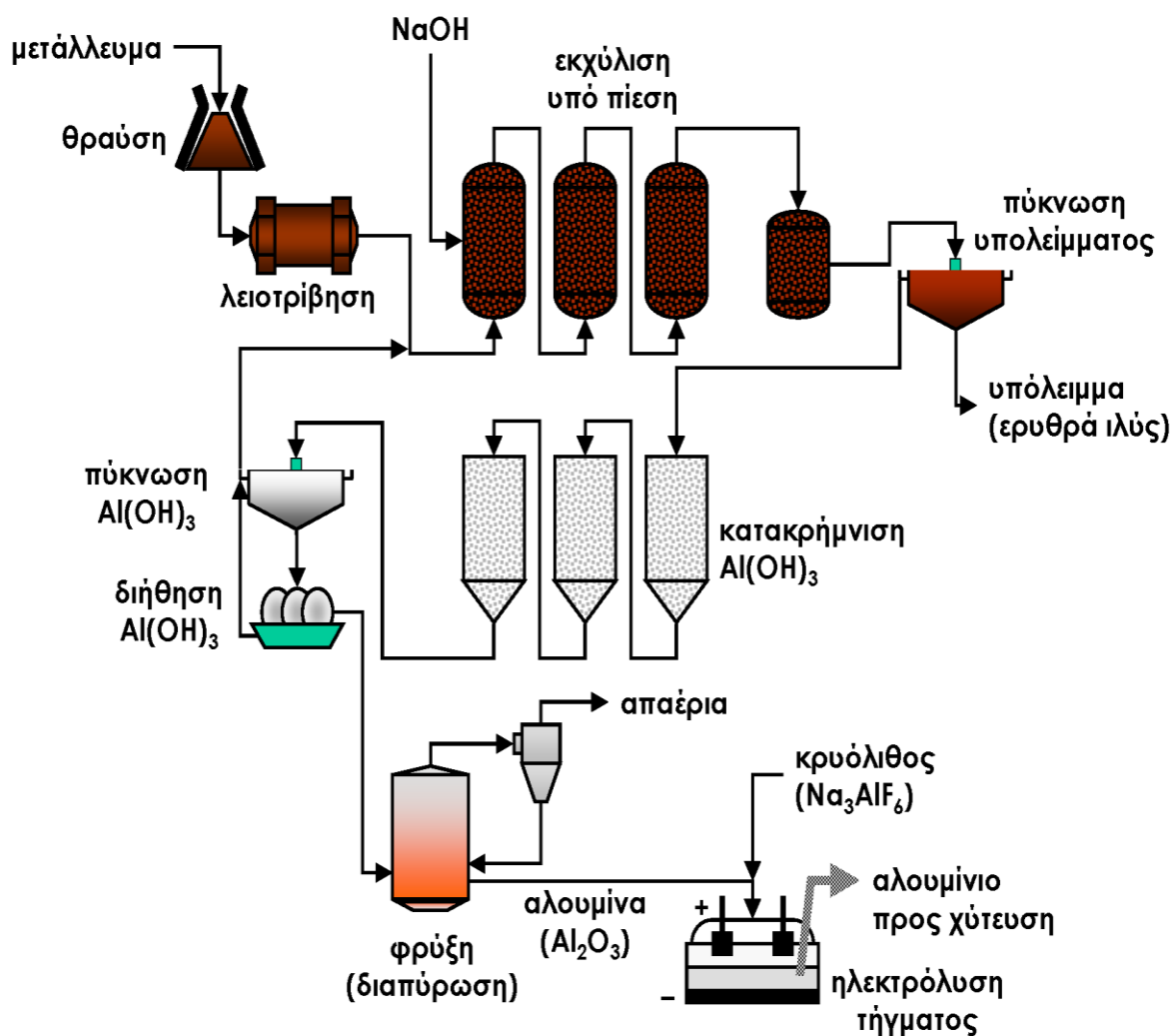
Στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, η ερυθρά ιλύς χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο τσιμέντο, σαν δομικό υλικό. Σήμερα, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην χρήση της ερυθράς ιλύος σαν γεωπολυμερές, το οποίο βρίσκει εφαρμογές στην οδοποιία [24].



Χρησιμοποιείται επίσης σαν χρωστική λόγω του κόκκινου χρώματος της σε χρώματα, σε πατώματα και σε άλλες εφαρμογές. Άλλες χρήσεις αφορούν τη γεωργία, σαν βελτιωτικό εδάφους και αδρανοποιητής λιπασμάτων στο χώμα [24-25].

Βασική της χρήση είναι επίσης στην παραγωγή του σιδήρου, λόγω της πολύ μεγάλης περιεκτικότητας σε αιματίτη  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για ανάκτηση μετάλλων όπως το λίθιο και οι σπάνιες γαίες, τα οποία βρίσκονται σε πολύ μικρές περιεκτικότητες στην ερυθρά ιλύ [24]. Οι πολύ μικρές περιεκτικότητες δεν δημιουργούν πρόβλημα γιατί οι ποσότητες ερυθράς ιλύος που παράγονται κάθε χρόνο είναι τεράστιες. Συνεπώς υπάρχει η δυνατότητα η ερυθρά ιλύ να αποτελεί δευτερεύουσα πηγή μετάλλων στρατηγικής σημασίας [25].

### 1.3 Ο βωξίτης και η ερυθρά ιλύς



Εικόνα 1.6 Διάγραμμα ροής για την παραγωγή αλουμινίου [27].





Ο βωξίτης είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα μαγματογενούς προέλευσης και αποτελεί το βασικότερο μέταλλευμα του αργιλίου. Αποτελείται κυρίως από υδροξείδια του αργιλίου (γκιμπσίτης, βαιμίτης), υδροξείδια του σιδήρου (γκαιίτης), οξείδια του σιδήρου (αιματίτης), οξείδιο του τιτανίου (ανατάσης) και πυριτικά ορυκτά όπως καολίνη και αλουνίτης [26].

Για την παραγωγή αλουμινίου, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί οικονομικά εκμεταλλεύσιμος βωξίτης, δηλαδή βωξίτης που περιέχει περισσότερο από 45-50% οξείδια του αργιλίου, λιγότερο από 20% αιματίτη και έως 5% πυρίτιο. Στην Ελλάδα υπάρχει ένα εργοστάσιο για παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου της εταιρείας «Αλουμίνιον της Ελλάδος» [28]. Μάλιστα η ελληνική βιομηχανία αλουμινίου έχει έντονο εξαγωγικό χαρακτήρα με εξαγωγές που φτάνουν το 80% της συνολικής παραγωγής.

Στην Εικόνα 1.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα με τα στάδια που ακολουθούνται βιομηχανικά, ώστε από το μέταλλευμα (βωξίτης) να προκύψουν τα τελικά προϊόντα που είναι η αλουμίνα και το αλουμίνιο. Σαν παραπροϊόν παράγεται το υπόλειμμα που ονομάζεται ερυθρά ιλύς. Τα βασικά συστατικά της ερυθράς ιλύος είναι οξείδια του σιδήρου, του αλουμινίου, του πυριτίου και του τιτανίου. Παράλληλα εντοπίζονται ποσότητες σπάνιων γαιών αλλά και ραδιενεργών στοιχείων [29].

Στον Πίνακα 1.5 δίνονται οι περιεκτικότητες των κύριων συστατικών του βωξίτη, αναλόγως της χώρας προέλευσης του. Αναλόγως της χώρας προέλευσης διαφοροποιούνται οι περιεκτικότητες στα βασικά συστατικά του βωξίτη. Εκτός από τα οικονομικά οφέλη από την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων από την εκμετάλλευση της ερυθράς ιλύος, ένα άλλο σημαντικό ζήτημα αφορά της περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις που έχει η απόρριψη αυτού του παραπροϊόντος στην φύση. Έως και σήμερα τα υπολείμματα των κατεργασιών εκμετάλλευσης βωξίτη εναποτίθενται σε χερσαίες εκτάσεις κοντά στα εργοστάσια όπου δημιουργούνται ειδικές λίμνες για αυτό το σκοπό.

Αντίστοιχα σε χώρες που υπάρχει κοντά θάλασσα, η ερυθρά ιλύς απορρίπτεται σε αυτήν [24-25, 30]. Μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν δείξει ότι η ερυθρά ιλύς δεν είναι τοξική υπό την προϋπόθεση ότι έχει ουδετεροποιηθεί. Με τον όρο ουδετεροποίηση της ερυθράς ιλύος ορίζεται η επεξεργασία της με σκοπό να μην έχει περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις [24]. Η προσθήκη όξινων αποβλήτων στην ερυθρά ιλύ μειώνει την τιμή του pH της (ουδετεροποίηση με οξέα). Την ίδια επίδραση (μείωση του pH έχει για την ερυθρά ιλύ και η προσθήκη θαλασσινού νερού (ρίψη στην θάλασσα) [24].

Οι ποσότητες της ερυθράς ιλύος που παράγονται κάθε χρόνο ωστόσο είναι πολύ μεγάλες. Ειδικότερα αναλόγως και της ποιότητας του βωξίτη που επεξεργάζεται ταυτόχρονα παράγεται και 55-65% ερυθρά ιλύς. Αξίζει να τονιστεί ότι για κάθε δύο τόνους βωξίτη παράγεται πάνω από ένας τόνος ερυθρά ιλύος [24-25].



**Πίνακας 1.5** Σύσταση ερυθράς ιλύος ανάλογα με τη χώρα προέλευσης του βωξίτη που χρησιμοποιείται [29].

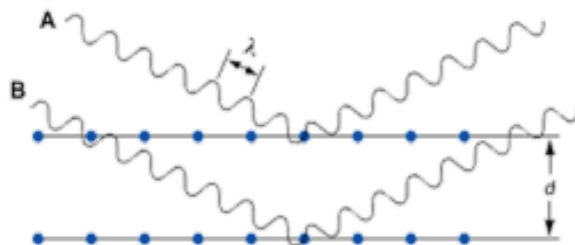
Χώρα	Βιομηχανική Μονάδα	Περιεκτικότητα % κατά βάρος					
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO
Ιταλία	Euro Alumina	35,2	20	9,2	11,66	7,5	6,7
Τουρκία	Seydisehir	36,9	20,4	4,9	15,7	10,1	2,2
Ηνωμένο Βασίλειο	ALCAN	46	20	20	5	8	1
Γαλλία	Aluminum Pechiney	26,6	15	15,76	4,9	1	22,2
Καναδάς	ALCAN	31,6	20,6	6,2	8,8	10,3	1,6
Αυστραλία	AWAAK	28,5	24	4,1	18,8	3,4	5,2
Βραζιλία	Alunorte	45,6	15,1	3,3	15,6	7,5	1,2
Γερμανία	AOSG	44,8	16,2	12,3	5,4	4	5,2
Ισπανία	Alcoa	37,5	21,2	11,4	4,4	3,6	5,5
Η.Π.Α	RMC	35,5	18,4	6,3	8,5	6,1	7,7
Ελλάδα	Μυτιληναίος Α.Ε	44,6	20,2	5,7	5,3	2,3	9,1



## 1.4 Προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Η περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD– X-Ray Diffraction) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για ανάλυση υλικών. Συγκεκριμένα μπορεί να γίνει μελέτη της κρυσταλλικής δομής του υλικού αλλά και ποιοτική και ποσοτική ανάλυση [31]. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι η περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας από τα πλεγματικά επίπεδα των δειγμάτων, τα οποία συμβάλλουν ενισχυτικά για μία συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, ανάλογα με το υλικό.

Ο βασικός νόμος που χρησιμοποιείται σε αυτή την τεχνική είναι ο νόμος Bragg, ο οποίος έχει την εξής μορφή:  $n\lambda = 2d \sin\theta$ , όπου  $n$  ένας ακέραιος, που παίρνει τιμές 1,2,3...,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας που αντιστοιχεί στην περιοχή των ακτίνων-Χ και  $d$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.7 είναι η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων του υλικού και  $\theta$  η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [32-33].



**Εικόνα 1.7** Περίθλαση ακτίνων-Χ [31].

Η βασική διάταξη ενός περιθλασίμετρου είναι αυτή που φαίνεται στην Εικόνα 1.8 και αποτελείται από το σωλήνα παραγωγής ακτίνων-Χ, τη λυχνία ακτίνων-Χ λεπτής γραμμικής εστίασης, την θέση όπου τοποθετείται το δείγμα και τη διάταξη με το μετρητή [31]. Από την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, προκύπτει ένα διάγραμμα που ονομάζεται ακτινοδιάγραμμα και έχει ως άξονα  $x$  τη γωνία  $2\theta$  και σαν άξονα  $y$  τη σχετική ένταση. Βάση του ακτινοδιαγράμματος του υλικού, θα γίνει η σύγκριση με τα ακτινοδιαγράμματα γνωστών υλικών από βάσεις δεδομένων και από τη θέση και τη σχετική ένταση των κορυφών θα γίνει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αντίστοιχα [34-37].



**Εικόνα 1.8** Περιθλασίμετρο [25].

### 1.5 Ποσοτικός προσδιορισμός λιθίου, δημητρίου, λανθανίου με φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

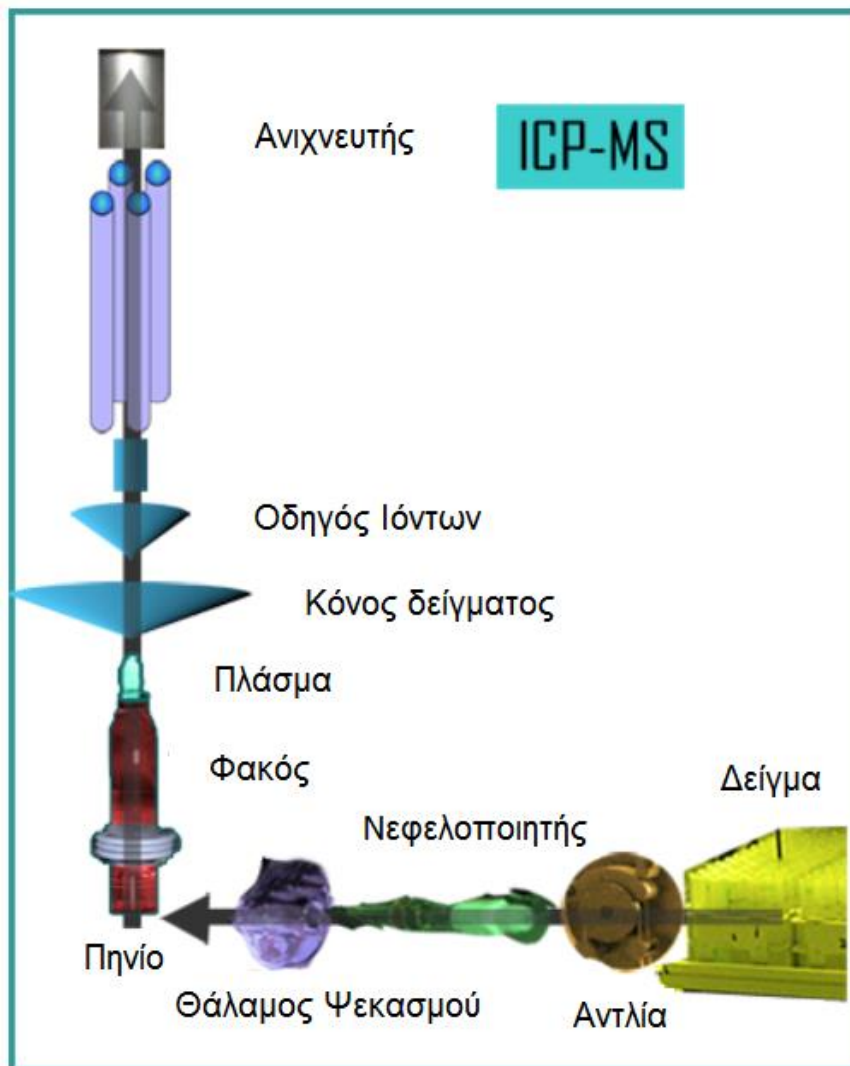
Η φασματοσκοπία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια ενόργανη πολυστοιχειακή μέθοδος ανάλυσης υλικών με μεγάλη ευαισθησία (ανίχνευση πολύ μικρών συγκεντρώσεων ενός στοιχείου στο δείγμα). Χρησιμοποιείται σε διάφορες κατηγορίες υλικών όπως για παράδειγμα σε αναλύσεις δειγμάτων ορυκτών και μεταλλευμάτων. Βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι τα δείγματα προς εξέταση απαιτούν ειδική προεργασία και ότι η μέθοδος είναι καταστροφική για το δείγμα.

Η μέθοδος ICP-MS είναι μια τεχνική φασματοσκοπίας μάζας κατά την οποία χρησιμοποιείται επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα προκειμένου να ιονιστεί ένα δείγμα [32-33]. Χρησιμοποιείται για την ανίχνευση μετάλλων και αμετάλλων που υπάρχουν σε μικρές συγκεντρώσεις μέσα σε υγρά δείγματα. Η βασική αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εξάχνωση, διέγερση ή ιονισμός (σχηματισμός πλάσματος) των ατόμων μιας ουσίας [38]. Συνήθως χρησιμοποιείται φλόγα από το ευγενές αέριο αργό για να επιτευχθούν οι παραπάνω διεργασίες στα άτομα του δείγματος.

Στην Εικόνα 1.9 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη ενός φασματοσκοπίου ICP-MS [38]. Η διάταξη αποτελείται από δύο βασικά μέρη: τη διάταξη επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος ICP και το φασματόμετρο μάζας MS. Το ICP αποτελείται από μια αντλία, η οποία εισάγει το δείγμα στη συσκευή όπου νεφελοποιείται και εισέρχεται στο πλάσμα (θερμοκρασία 6000-8000K). Στη συνέχεια το δείγμα εισέρχεται στο MS (φασματόμετρο



μάζας) όπου εκεί η θερμοκρασία είναι αυτή του περιβάλλοντος και ταυτόχρονα υπάρχει υπερ υψηλό κενό ( $<0.001 \text{ Pa}$ ). Το φασματομέτρο μάζας αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους, οι οποίες διαχωρίζουν τα στοιχεία ανάλογα με τον λόγο μάζας προς φορτίο (χαρακτηριστικός για κάθε στοιχείο). Τέλος το δείγμα φτάνει στους ανιχνευτές. Για κάθε ιόν λαμβάνεται ένα σήμα με συγκεκριμένη ένταση ρεύματος, η οποία είναι ανάλογη της μάζας του κάθε στοιχείου και ανάλογη της περιεκτικότητας του στο δείγμα [38].



**Εικόνα 1.9** Πειραματική διάταξη φασματομέτρου ICP-MS [38].

## 1.6 Μέθοδοι εμπλουτισμού

Η διαδικασία εμπλουτισμού μεταλλευμάτων σε χρήσιμα μέταλλα μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Δύο από τις μεθόδους εμπλουτισμού είναι ο μαγνητικός και ο

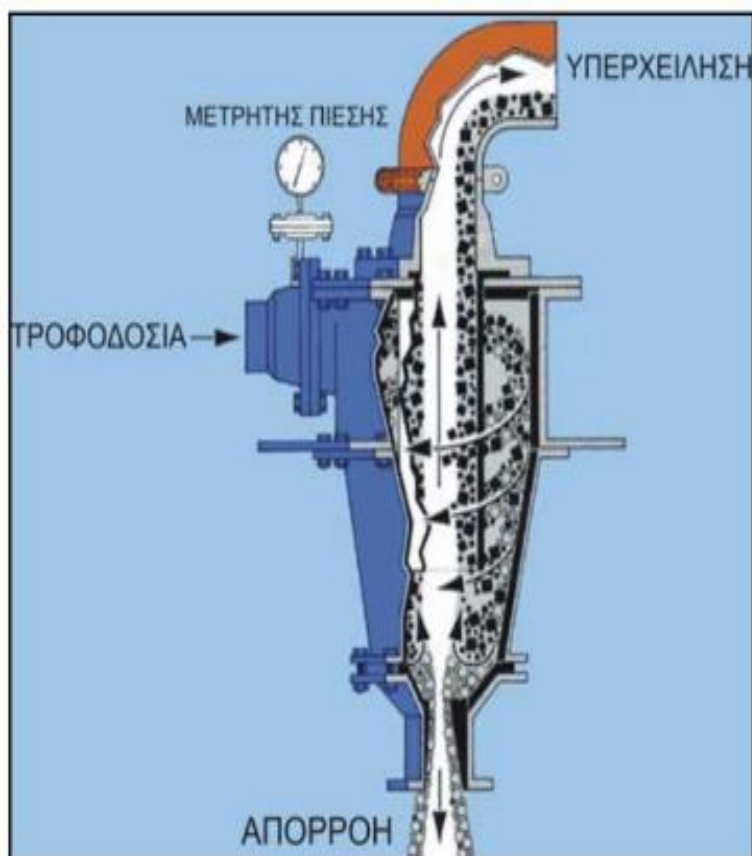


τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός. Πριν τον εμπλουτισμό πραγματοποιείται συνήθως ελάττωση μεγέθους των σωματιδίων του υλικού και η ταξινόμησή τους.

### 1.6.1 Υδροταξινόμηση με χρήση υδροκυκλώνα

Η υδροταξινόμηση είναι μια μέθοδος που βασίζεται στο διαχωρισμό στερεών σωματιδίων κατά μέγεθος με βάση τη διαφορά της τερματικής ταχύτητας που αποκτούν κατά την καθίζηση τους μέσα σε ένα υγρό, συνήθως νερό. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για μικρά μεγέθη κόκκων όπου η ταξινόμηση με κοσκίνιση είναι ασύμφορη [39].

Μια τυπική διάταξη υδροκυκλώνα αποτελείται από ένα κυλινδρικό τμήμα, όπου ο πολφός τροφοδοσίας εισάγεται εφάπτομενικά στο άνω μέρος του. Στο πάνω τμήμα του κυλίνδρου υπάρχει ένας σωλήνας εξόδου, ομοαξονικός προς τον κύλινδρο του κυκλώνα, που ονομάζεται οδηγός υπερχείλισης (vortex finder) και προεκτείνεται και προς το εσωτερικό του κυλίνδρου, ώστε να μην φύγει η τροφοδοσία κατευθείαν προς την υπερχείλιση. Στο κάτω τμήμα του κυλίνδρου υπάρχει ένας ανεστραμμένος κώνος με άνοιγμα έτσι ώστε να επιτευχθεί η απορροή του υλικού (apex orifice, spigot) (Εικόνα 1.10).



**Εικόνα 1.10** Σχηματική αναπαράσταση υδροκυκλώνα [39].



Συγκεκριμένα, ο πολφός τροφοδοσίας εισέρχεται στον κυκλώνα εφαπτομενικά ως προς τον κύλινδρο σε επίπεδο κάθετο προς τον άξονα συμμετρίας και εξέρχεται παράλληλα προς τον άξονα είτε προς τα πάνω (υπερχείλιση) είτε προς τα κάτω (απορροή, υπορροή).

Μέσα στο κύλινδρο τα σωματίδια κινούνται σε μια κυκλική τροχιά με μια γραμμή ταχύτητα που είναι εφαπτομενική της τροχιάς κίνησης. Εξαιτίας της κυκλικής αυτής κίνησης των σωματιδίων εξασκείται σε αυτά τα σωματίδια μια φυγόκεντρος δύναμη. Στα μεγαλύτερα σωματίδια ασκείται και μεγαλύτερη φυγόκεντρος δύναμη με αυτό τον τρόπο τα σωματίδια οδεύουν πιο γρήγορα προς την περιφέρεια. Παράλληλα δημιουργείται και μια οριζόντια κίνηση του νερού με τη συνεχή εισροή πολφού στον κυκλώνα. Η οριζόντια αυτή κίνηση παρασύρει τους μικρούς κόκκους προς το κέντρο, ενώ η φυγόκεντρος δύναμη υπερισχύει στους μεγάλους κόκκους με αποτέλεσμα να κατευθύνονται προς την περιφέρεια. Υπάρχει και κάποιο μέγεθος κόκκου στο οποίο οι δύο δυνάμεις ισορροπούν. Οι κόκκοι που βρίσκονται στη ζώνη ισορροπίας των δύο κατακόρυφων κινήσεων έχουν την ίδια πιθανότητα να πάνε στα χονδρά ή στα ψιλά και αποτελούν το μέγεθος που κόβει ο κυκλώνας σε  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ).

Επίσης, υπάρχουν πολλοί παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα και το είδος διαχωρισμού σε έναν κυκλώνα και αλληλοεπηρεάζονται. Για παράδειγμα η πυκνότητα του πολφού επηρεάζει το μέγεθος διαχωρισμού, όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα τόσο μεγαλύτερο και το μέγεθος του διαχωρισμού. Ακόμη η ταχύτητα εισόδου (πίεση) όπου με την αύξηση της πίεσης αυξάνει και η ταχύτητα περιστροφής του υλικού μέσα στον κυκλώνα με αποτέλεσμα να εξασκούνται μεγάλες φυγόκεντρες δυνάμεις στους κόκκους του πολφού. Έτσι μπορούμε να επιτύχουμε διαχωρισμό σε μικρότερα μεγέθη που δεν μπορεί να επιτευχθεί σε άλλους τέτοιους υδροταξινομητές.

Τελικά ή βαρύτερη φάση (χονδρομερές τμήμα) διαχωρίζεται από την ελαφρύτερη (λεπτομερές τμήμα) και η κάθε μια συλλέγεται σε διαφορετικά τμήματα. Το χονδρομερές τμήμα του δείγματος (βαρύτερη φάση) συλλέγεται στην απορροή ενώ το λεπτομερές τμήμα (ελαφρύτερη φάση) του δείγματος οδηγείται στην υπερχειλίση.

Η υδροταξινόμηση με χρήση υδροκυκλώνα έγινε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και αφορούσε το νέο δείγμα ερυθράς ιλύος (ΝΔ). Το σύστημα υδροταξινόμησης (Hydrocyclone Test Rig) αποτελείται από μια αντλία πολφού και έναν υδροκυκλώνα διαμέτρου 2".

Το μέγεθος στο οποίο ταξινομεί ("κόβει") ο συγκεκριμένος κυκλώνας (cut point,  $d_{50}$ ), δηλαδή το μέγεθος των κόκκων που έχουν ίση πιθανότητα να οδεύσουν προς την υπερχειλίση ή την απορροή του κυκλώνα είναι περίπου 10  $\mu\text{m}$ . Αρχικά στο δοχείο τροφοδοσίας προστίθεται περίπου 10L με νερό και στη συνέχεια κλείνει η βαλβίδα τροφοδοσίας του κυκλώνα και ανοίγει η βαλβίδα ανακύκλωσης. Το δείγμα εισάγεται στον υδροκυκλώνα ενώ το νερό ανακυκλώνεται ώστε ο πολφός που δημιουργείται να έχει περιεκτικότητα σε στερεά περίπου 5%. Ο πολφός διέρχεται στον υδροκυκλώνα, ανοίγοντας τη βαλβίδα τροφοδοσίας του κυκλώνα και κλείνοντας αργά τη βαλβίδα





ανακύκλωσης του νερού, ώστε η πίεση να ανέλθει σε 25 psi. Έπειτα τα μικτά βάρη δειγμάτων μεταφέρονται σε δοχεία και τοποθετούνται στον ξηραντήρα για περίπου μία ημέρα. Από τον υδροκυκλώνα συνεπώς προκύπτουν δύο προϊόντα τα οποία ονομάζονται χονδρομερές δείγμα (ΧΔ) και λεπτομερές δείγμα (ΛΔ).



**Εικόνα 1.11** Υδροκυκλώνας εργαστηρίου.

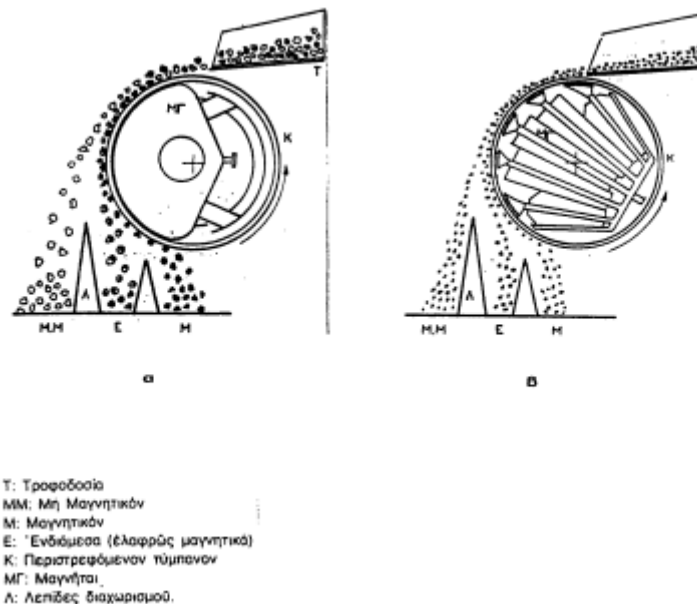
Η υδροταξινόμηση με τη χρήση υδροκυκλώνα (Εικόνα 1.11) έγινε στο δείγμα νέο δείγμα της ερυθράς ιλύος (ΝΔ) με σκοπό να διαχωριστεί σε χονδρομερές (ΧΔ) και λεπτομερές (ΛΔ) κλάσμα και εν συνεχεία να χρησιμοποιηθεί το χονδρομερές στις διαδικασίες εμπλουτισμού με μαγνητικό και τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό. Η επιλογή του δείγματος ΧΔ, το οποίο ονομάζεται ερυθρά ιλύς (ΕΙ) χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της κατανομής λιθίου Li, δημητρίου Ce και λανθανίου La με μεθόδους εμπλουτισμού έγινε διότι τα χονδρομερή δείγματα είναι πιο εύκολα στη διαχείριση τους στο εργαστήριο. Επιπλέον τα λεπτομερή τεμαχίδια δεν διαχωρίζονται αποδοτικά με τις μεθόδους εμπλουτισμού.



### 1.6.2 Μαγνητικός διαχωρισμός

Η αρχή λειτουργίας του μαγνητικού διαχωρισμού, εκμεταλλεύεται τη διαφορά στη μαγνητική επιδεκτικότητα των ορυκτών.

Κατά την εισαγωγή του δείγματος στον μαγνητικό διαχωριστή, τα μαγνητικά ορυκτά, έλκονται από το μαγνητικό πεδίο του μαγνήτη και θα συλλεχθούν σε άλλο δοχείο, ενώ τα μη μαγνητικά συστατικά θα μείνουν πίσω στο αρχικό δοχείο. Στην Εικόνα 1.12 παρουσιάζεται ένας μαγνητικός διαχωριστής με ομοιοπολικό τύμπανο και με ετεροπολικό τύμπανο [40].



**Εικόνα 1.12** Σχηματική αναπαράσταση μαγνητικού διαχωριστή με ομοιοπολικό τύμπανο (αριστερά) και με ετεροπολικό τύμπανο (δεξιά) [40].

Βάσει των μαγνητικών ιδιοτήτων τους τα υλικά διακρίνονται σε σιδηρομαγνητικά, παραμαγνητικά και διαμαγνητικά. Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζεται η ταξινόμηση βασικών ορυκτών βάσει των μαγνητικών ιδιοτήτων τους. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά οι μαγνητικές ροπές των εξωτερικών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να προσανατολιστούν παράλληλα με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και αυτός είναι ο λόγος που ένα ορυκτό που περιέχει για παράδειγμα σίδηρο μπορεί να έλκεται από έναν κοινό μαγνήτη.

Τα παραμαγνητικά υλικά, όπως ο χαλκός είναι ελαφρά μαγνητικά ενώ τα διαμαγνητικά υλικά παρουσιάζουν εξωτερικού μαγνητικού πεδίου στρέφουν τις μαγνητικές τους ροπές στην αντίθετη κατεύθυνση από αυτή του πεδίου με αποτέλεσμα η απόκριση τους σε έναν μαγνητή να είναι απωθητική [39]. Διαμαγνητικά είναι τα στοιχεία λίθιο, κάλιο,





νάτριο, αλουμίνιο, μαγγάνιο, λευκόχρυσος, παλλάδιο, κάδμιο, καθώς και ο γκαιοίτης, λεπιδοκροκίτης.

Σιδηρομαγνητικά είναι τα στοιχεία σίδηρος, νικέλιο, κοβάλτιο, νεοδύμιο και τα κράματά τους καθώς και ορυκτά, όπως ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Τα σιδηρομαγνητικά ορυκτά εμπλουτίζονται με μαγνητικούς διαχωριστές χαμηλής έντασης πεδίου. Στα παραμαγνητικά ανήκουν ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ο πυρροτίτης ( $\text{FeS}$ ), ο χρωμίτης ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), ο ιλμενίτης ( $\text{FeTiO}_3$ ), ο σιδηρίτης ( $\text{FeCO}_3$ ) κ.ά., εμπλουτίζονται εύκολα με την βοήθεια μαγνητικών διαχωριστών υψηλής έντασης πεδίου. Μαγνητικοί διαχωριστές υψηλής έντασης (μεγαλύτερης από 2T) χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό παραμαγνητικών ορυκτών με μικρή διαφορά στην μαγνητική επιδεκτικότητα, όπως ζιρκόνιο ( $\text{ZrSiO}_3$ ), απατίτης ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ) [41-42].



**Εικόνα 1.13** Σχηματική αναπαράσταση υγρού μαγνητικού διαχωριστή [42].

Η μέθοδος του μαγνητικού διαχωρισμού, είναι μια απλή και οικονομική μέθοδος διαχωρισμού, αρκεί το δείγμα προς διαχωρισμό να περιέχει μαγνητικά ορυκτά, ώστε να μπορεί να διαχωριστεί [40]. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι το χαμηλό κόστος σε συνδυασμό με μη απαίτηση αναλώσιμων (όπως για παράδειγμα φίλτρα). Συνεπώς θα μπορούσε να εφαρμοστεί και σε μεγάλη κλίμακα δηλαδή σε βιομηχανικές μονάδες.

Οι μαγνητικοί διαχωριστές χωρίζονται σε διαχωριστές χαμηλής ή υψηλής έντασης ανάλογα με το πεδίο που δημιουργούν και σε υγρούς και ξηρούς μαγνητικούς διαχωριστές. Στους ξηρούς το μέταλλευμα που εισέρχεται είναι ξηρό, ενώ στους υγρούς μαγνητικούς διαχωριστές η τροφοδοσία γίνεται υπό μορφή πολφού. Αρχικά χρησιμοποιείται νερό και ταυτόχρονα ο μαγνήτης διαχωρίζει το μαγνητικό από το μη μαγνητικό μέρος. Το μη μαγνητικό μέρος απομακρύνεται με τη βοήθεια του νερού ενώ το μαγνητικό μέρος συλλέγεται. Άλλες τυπικές διατάξεις μαγνητικών διαχωριστών είναι



ο ταινιοφόρος μαγνητικός διαχωριστής στον οποίο περιέχεται ένα μαγνητικό τύμπανο, μια μεταφορική ταινία και ένας δονούμενος τροφοδότης. Μέθοδοι ξηρού διαχωρισμού και διατάξεις όπως ο ξηρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής έντασης είναι επίσης συνηθισμένες [40].

**Πίνακας 1.6** Ταξινόμηση ορυκτών βάσει μαγνητικών ιδιοτήτων [40, 42].

Ισχυρά Μαγνητικά ή Σιδηρο-μαγνητικά	Ελαφρά Μαγνητικά ή Παραμαγνητικά		Ελαφρά Μαγνητικά ανάλογα με την περιεκτικότητα σε Fe, Ni	Μη Μαγνητικά ή διαμαγνητικά	
Σίδηρος	Αιματίτης	Χουμπνερίτης	Fe	Αργενίτης	Νεφελίνης
Νικέλιο	Λειμονίτης	Co-Ni	Αρσеноπυρίτης	Τοπάζιο	Λιθάργυρος
Λευκόχρυσος	Ωόλιθοι	Ανναμπεργίτης	Ολιβίνης	Κορούνδιο	Αγγλεσίτης
Σιδηρονικέλιο	Σιδερίτης	Ζαρατίτης	Περιδοτίτης	Ρουμπίνιο	Γαληνίτης
Μαγνητίτης	Ανκερίτης	Μιλλερίτης	Χρυσολίνης	Κρυσολίτης	Ζιρκενίτης
Τιτανιομαγνήτης	Χαμοσίτης	Ni-σιδηροπυρίτης	Σιδηροπυρίτης	Βωξίτης	Κερουσίτης
Πυρροτίτης	Θουρινγκίτης	Μπουσενίτης	Μαρκασίτης	Ζάπφειρος	Χαλαζίας
Πεντλανδίτης	Χαλκοσιδηρίτης	Πολυδυμίτης	Φρανκλινίτης	Σιλιμανίτης	Χαλκηδόνιος
Μαρτίτης	Χαλκοπυρίτης	Co-Ni-σιδηροπυρίτης	Co-Ni	Βαρύτης	Αμέθυστος
Πεφρ/νος Σιδηροπυρίτης	Μαγγάνιο	Cu-Fe	Δαναίτης	Βιτερίτης	Άστριος
Πεφρ/νος Σιδηρίτης	Πυρολουσίτης	Βορνίτης	Βιλλυαμίτης	Αδάμας	Κασσιτερίτης
Πεφρ/νος Ανγκερίτης	Ψιλομέλας	Cr-Co	Co	Λιθάνθρακας	Τελλουρίτης
Πεφρ/νος Χαλκοπυρίτης	Μπραουνίτης	Χρωμίτης	Κοβαλτίτης	Γραφίτης	Ρουτίλιο
Πεφρ/νος Μαρκασίτης	Μαγγανίτης	Ερυθρίτης	Σαφλορίτης	Ανθρακοκορούνδιο	Ανατάσης
Πεφρ/νος Fe-Μαγνητίτης	Χαουσμανίτης	Σφαιροκοβαλτίτης	Σμαλτίτης	Απατίτης	Οκταεδρίτης
Ιλμενίτης	Ροδοхроσίτης	Λιννείτης	Ni	Κυπρίτης	Τουγγσίτης
Ζιρκόνιο	Ροδονίτης	Αμφιβολίτης	Γαρνιερίτης	Χαλκοσίτης	Σεελίτης
	Sb-Ni	Μαρμαρυγίας	Ρομελσμπερκίτης	Μαλαχίτης	Σφαλερίτης
	Αντιμονιούχο Νικέλιο	Γρανάτης	Χλοανθίτης	Εναργίτης	Βουρτσίτης
	Ta-Nb-Ce	Πυρόξενος	Νικελίνης	Φθορίτης	Σμιθσονίτης
	Κολουμβίτης	Σπινέλιος	Ουλμανίτης	Λευκίτης	Βιλλεμίτης
	Νιοβίτης	Ολιβίνης	Pt	Ποτάσα	Ζενσίτης



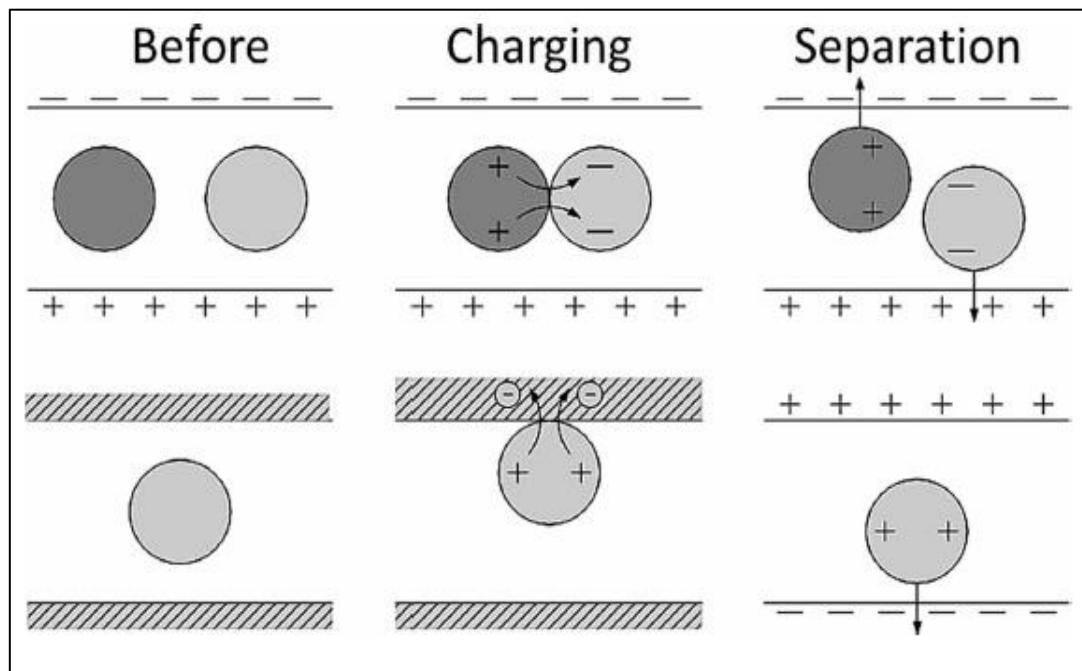
	Τονταλίτης	Σερπεντίτης	Σπεριλίτης	Σποδόχρουν	Καλαμίνα
	Υτριοκολουμβίτης	Wo	Sn	Αμιάντος	Ζιρκόνιο
	Σαμαρκίτης	Βολφραμίτης	Στανίτης	Υπερσθενής	Αμφιβολίτης
	Ευξενίτης	Φερμπερίτης	Sn - Σιδηροπυρίτης	Τάλκης	Κεροσίλβη
	Μοναζίτης		U	Μαγνητίτης	Ολιβίνης
	Τουρνερίτης		Ουρανίτης	Δολομίτης	Μαρμαρυγίας
	Ti		Κλεβείτης	Καολινίτης	Γρανάτης
	Ιλμενορουτίλιο		Πισουρανίτης	Σερπεντίτης	Πυρόξενος
	Υτριοππανίτης			Αντιγορίτης	Σπινέλιος
	Ψευδομπρου- κίτης			Μολυβδαινίτης	Ζεόλιθος

### 1.6.3 Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός

Η αρχή λειτουργίας του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, βασίζεται στο τριβοηλεκτρικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο τα σωματίδια κάποιων υλικών μπορούν να αποκτήσουν ηλεκτρικό φορτίο όταν έρθουν σε επαφή και αναπτυχθούν δυνάμεις τριβής [40]. Το δείγμα χωρίζεται σε θετικό και αρνητικό, τα οποία συλλέγονται από τις αντίστοιχες εξόδους του τριβοηλεκτροστατικού διαχωριστή.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στις διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ των ορυκτών. Άμεση συνέπεια είναι ότι τα υλικά προς διαχωρισμό υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου θα αποκτήσουν διαφορετικά φορτία. Έτσι υλικά με υψηλή αγωγιμότητα θα αποκτήσουν μεγαλύτερο φορτίο και υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου θα διαχωριστούν.

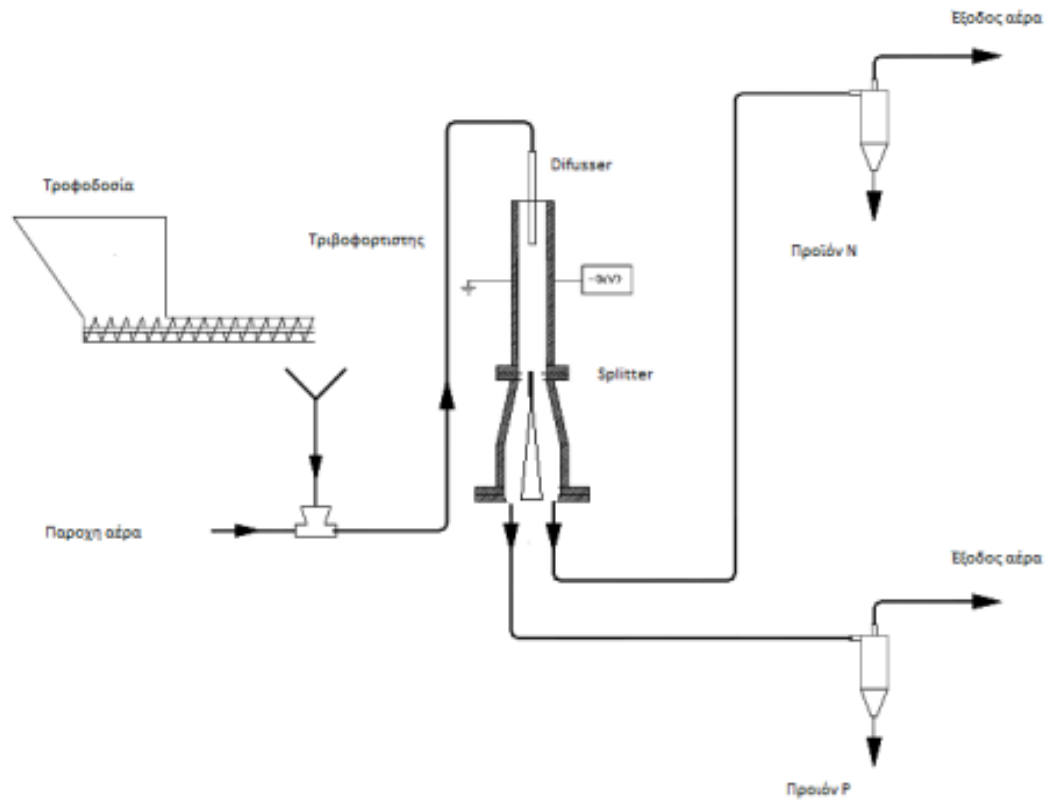
Στην Εικόνα 1.14 παρουσιάζονται τα βασικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό. Υπάρχουν δύο περιπτώσεις με τον οποίο το κάθε σωματίδιο μπορεί να αποκτήσει φορτίο λόγω της τριβής. Στην πρώτη περίπτωση (Εικόνα 1.14 - επάνω) η τριβή αναπτύσσεται ανάμεσα σε δύο σωματίδια, αυτά αποκτούν αντίθετα φορτία και στη συνέχεια λόγω του ηλεκτρικού πεδίου τους ασκούνται αντίθετες δυνάμεις. Τελικά τα δύο σωματίδια διαχωρίζονται σε θετικό και αρνητικό. Στην δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 1.14 – κάτω) η τριβή αναπτύσσεται ανάμεσα στο σωματίδιο και το τοίχωμα. Έτσι το σωματίδιο αποκτά θετικό φορτίο για παράδειγμα και στη συνέχεια λόγω του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να συλλεχθεί.



**Εικόνα 1.14** Σχηματική αναπαράσταση τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού [39].

Μια τυπική διάταξη ενός τριβοηλεκτροστατικού διαχωριστή παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.15. Αρχικά το δείγμα τοποθετείται στην τροφοδοσία του τριβοηλεκτροστατικού διαχωριστή, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.15. Στη συνέχεια διαμέσου ενός σωλήνα και του τριβοφορτιστή οδηγείται στο ηλεκτροστατικό πεδίο. Τα σωματίδια του υλικού έχουν ήδη φορτιστεί σε θετικά και αρνητικά κατά το πέρασμά τους από τον τριβοφορτιστή. Από τη στιγμή που τα σωματίδια του υλικού έχουν αποκτήσει φορτίο (θετικό ή αρνητικό), το ηλεκτροστατικό πεδίο θα τα αναγκάσει να κινηθούν σε αντίθετες κατευθύνσεις λόγω των αντίθετων ηλεκτρικών δυνάμεων που θα δεχτούν από αυτό. Πιο συγκεκριμένα, τα θετικά φορτισμένα σωματίδια θα κινηθούν προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια, θα κινηθούν σε αντίθετη κατεύθυνση από το ηλεκτρικό πεδίο.

Τα θετικά φορτισμένα σωματίδια συλλέγονται κάτω (προϊόν P), ενώ τα αρνητικά συλλέγονται πάνω (προϊόν N). Στη συνέχεια, η δοκιμή επαναλαμβάνεται, χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία τα προϊόντα P και N, σε δύο ανεξάρτητους διαχωρισμούς. Έτσι από το δεύτερο διαχωρισμό του προϊόντος P προκύπτουν τα προϊόντα PP και PN, ενώ από το δεύτερο διαχωρισμό του N προκύπτουν τα NP και NN.



**Εικόνα 1.15** Σχηματική αναπαράσταση τριβοηλεκτροστατικού διαχωριστή [40].



## 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο - Μεθοδολογία

Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας μελετήθηκε ερυθρά ιλύς από την εταιρία Αλουμίνιον της Ελλάδος (ΑτΕ). Το βασικό δείγμα που μελετήθηκε ήταν το χονδρόκοκκο υλικό (+10  $\mu\text{m}$ ) που προέκυψε ύστερα από διαχωρισμό με χρήση υδροκυκλώνα και ονομάστηκε ερυθρά ιλύς (ΕΙ). Πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

1. Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD).
2. Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).
3. Μαγνητικός διαχωρισμός απ' τον οποίο προέκυψαν 4 προϊόντα (MM, MN, NM, NN).
4. Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός από τον οποίο προέκυψαν 4 προϊόντα (ΘΘ, ΘΑ, ΑΘ, ΑΑ).

Στα προϊόντα που προέκυψαν από τους δύο διαχωρισμούς έγινε προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης και προσδιορισμός Li, La, Ce όπως και στο αρχικό δείγμα ΕΙ. Για λόγους σύγκρισης πραγματοποιήθηκε επίσης προσδιορισμός των Li, La, Ce στο λεπτόκοκκο (-10  $\mu\text{m}$ ) που προέκυψε από τον υδροκυκλώνα (ΝΛΔ) καθώς και στο χονδρόκοκκο υλικό (ΠΧΔ) που προέρχεται από παλαιότερο απόβλητο όταν η ΑτΕ επεξεργαζόταν αμιγώς ελληνικό βωξίτη και όχι μίγμα του με τροπικό βωξίτη που επεξεργάζεται σήμερα.

### 2.1 Συγκέντρωση δειγμάτων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη δειγμάτων ερυθράς ιλύος, τα οποία προήλθαν από το εργοστάσιο «Αλουμίνιον της Ελλάδος».



**Εικόνα 2.1** Δείγμα ερυθράς ιλύος.



Στον χάρτη της Εικόνας 2.2 παρουσιάζονται τα βασικότερα κοιτάσματα βωξίτη της Ελλάδας. Με κύκλο σημειώνονται οι κύριες περιοχές συγκέντρωσης κοιτασμάτων βωξίτη στη περιοχή της Φωκίδας. Η εταιρεία «Αλουμίνιον της Ελλάδος» λειτουργεί τα δικά της μεταλλεία βωξίτη και ένα καθετοποιημένο βιομηχανικό συγκρότημα στον Αγ. Νικόλαο Βοιωτίας που παράγει αλουμίνα και πρωτόχυτο αλουμίνιο.



**Εικόνα 2.2** Χάρτης Ελλάδος με τα κοιτάσματα βωξίτη [36].

## 2.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

### 2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (XRD) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ που χρησιμοποιήθηκε





είναι το D8 Advance της εταιρείας Bruker. Οι συνθήκες μέτρησης είναι 35KV, 35mA σε γωνία 4-70°, βήμα 0,02 και χρόνο/βήμα 0,2 sec. Τέλος για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Diffraction EVA, ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό το Autoquan.

## 2.2.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας λιθίου, δημητρίου, λανθανίου

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε ιδιωτικό αναλυτικό εργαστήριο στην Αθήνα ενώ η διαλυτοποίηση που απαιτείται πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Η διαδικασία είναι η εξής: αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα υδατόλουτρο και ποτήρια από Teflon. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πυκνά διαλύματα υδροφθορικού οξέος (HF), υδροχλωρικού οξέος (HCl) και νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub>). Η διαδικασία περιλαμβάνει το ζύγισμα 250 mg από λειοτριβημένο δείγμα και την τοποθέτηση του σε ένα ποτήρι από Teflon (Εικόνα 2.3). Το ποτήρι έχει χωρητικότητα 200 mL. Στο ποτήρι προστίθεται επίσης 20 mL πυκνού νιτρικού οξέος και 60 mL πυκνού υδροφθορικού οξέος. Στη συνέχεια το ποτήρι τοποθετείται στο υδατόλουτρο όπου και παραμένει μέχρι να εξατμιστεί όλο το υγρό που έχει προστεθεί.



**Εικόνα 2.3** Διαδικασία διαλυτοποίησης δειγμάτων.

Στο υπόλειμμα γίνεται προσθήκη 5 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος έως ότου να εξατμιστεί ξανά το περιεχόμενο μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια, επαναλαμβάνεται η διαδικασία με την προσθήκη ξανά 5 mL πυκνού υδροχλωρικού οξέος και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος. Ακολούθως, αραιώνεται μέχρι τα 50 mL. Αφήνεται ξανά μέχρι να εξατμιστεί το περιεχόμενο μέχρι τα 35 mL και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL, όπου και ακολουθεί αρραίωση μέχρι τη χαραγή. Τέλος,



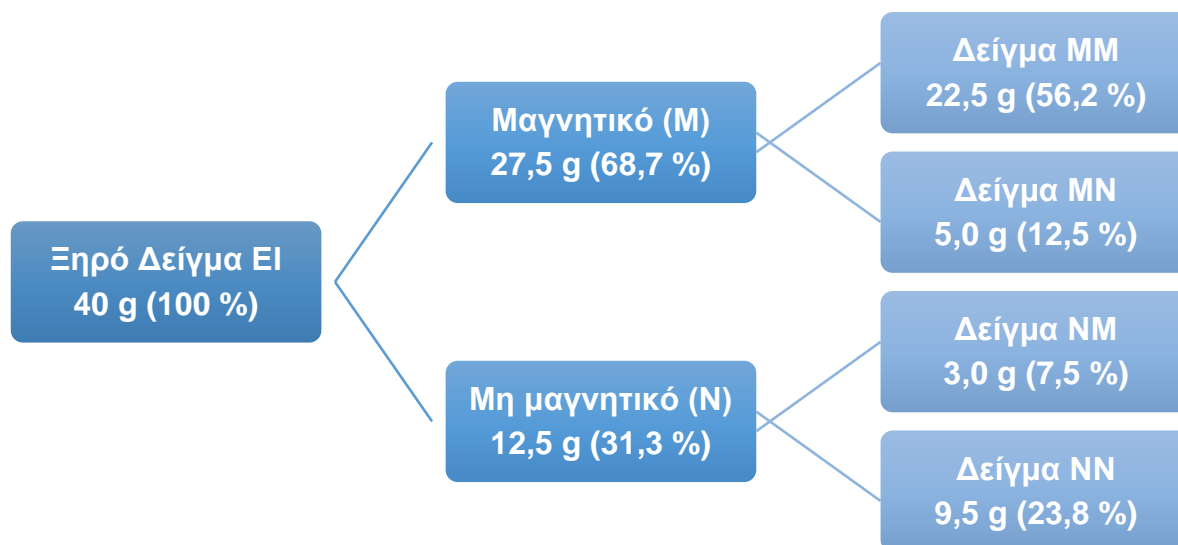


μεταφέρεται σε πλαστική φιάλη και το δείγμα είναι πλέον έτοιμο να χρησιμοποιηθεί για ανάλυση και προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων που περιέχει. Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικώς καθαρά. Για έλεγχο της ακρίβειας των μετρήσεων αναλύθηκε μαζί με τα άγνωστα το πρότυπο δείγμα αναφοράς 1633b του NIST.

## 2.3 Δοκιμές εμπλουτισμού

### 2.3.1 Μαγνητικός διαχωρισμός

Ο μαγνητικός διαχωρισμός έγινε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το χονδρομερές κλάσμα του υδροκυκλώνα (βάρους 40 g), χωρίστηκε σε δύο προϊόντα (μαγνητικό και μη μαγνητικό) κατά τον πρώτο μαγνητικό διαχωρισμό. Ακολούθησε δεύτερος μαγνητικός διαχωρισμός και με βάση αυτόν προέκυψαν τέσσερα προϊόντα, όπως φαίνονται στην Εικόνα 2.4. Τυχόν απώλειες μάζας οφείλονται στην πειραματική διαδικασία.



**Εικόνα 2.4** Διαδικασία μαγνητικού διαχωρισμού.

Η ένταση του μαγνητικού πεδίου που δημιουργείται στον υγρό μαγνητικό διαχωριστή είναι συνάρτηση του ηλεκτρικού ρεύματος. Για τον διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε ένταση ηλεκτρικού ρεύματος ίση με  $I = 8 \text{ amp}$ , η οποία αντιστοιχεί στη μέγιστη ένταση του μαγνητικού πεδίου ( $\sim 0.9 \text{ T}$ ) που μπορεί να παράγει ο μαγνητικός διαχωριστής. Τόσο στο πρώτο στάδιο όσο και στο δεύτερο στάδιο του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκαν ίδιες συνθήκες. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως μέσου διαχωρισμού σφαίρες μεσαίου διαχωρισμού. Το δείγμα εισέρχεται στον διαχωριστή με μορφή πολφού σε μικρές δόσεις για να αποφευχθεί το φράξιμο των



πόρων. Αρχικά, ενώ ο μαγνήτης είναι σε λειτουργία, εισέρχεται το δείγμα και με έκπλυση με νερό συγκεντρώνεται ο πολφός στο κάτω μέρος του μέσου διαχωρισμού και με ειδικό σκεύος συλλέγεται το μη μαγνητικό προϊόν. Στη συνέχεια, ο μαγνήτης τίθεται εκτός λειτουργίας, γίνεται έκπλυση με νερό έτσι ώστε να συλλεχθεί και το μαγνητικό προϊόν σε ειδικό σκεύος. Ο υγρός μαγνητικός διαχωριστής του εργαστηρίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.5.



**Εικόνα 2.5** Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου του εργαστηρίου.

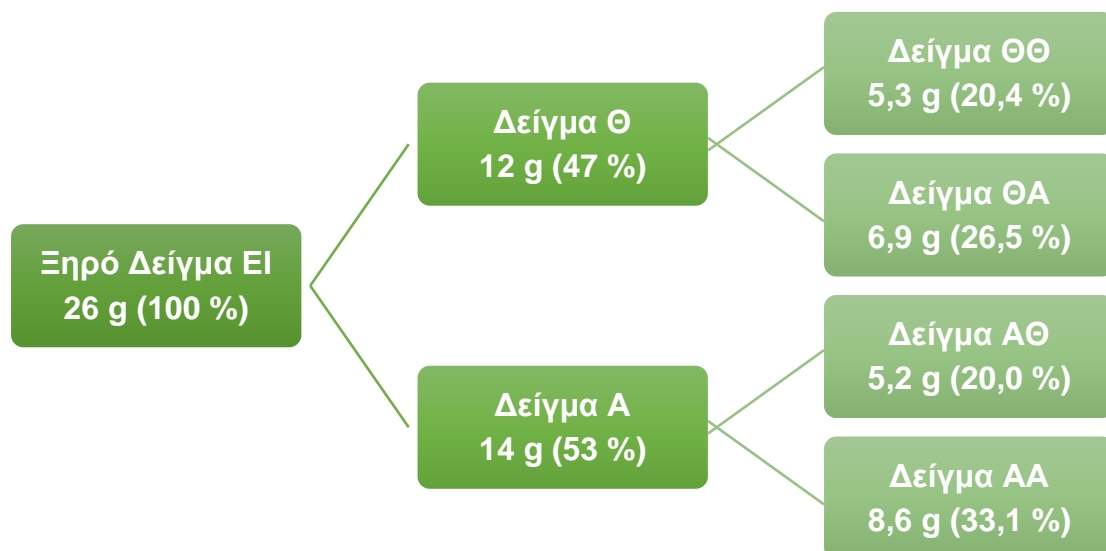
### 2.3.2 Τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός

Ο τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός έγινε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Ο διαχωριστής του εργαστηρίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6. Ο τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός έγινε με παροχή αέρα 23 L/s, ενώ το ηλεκτροστατικό πεδίο που χρησιμοποιήθηκε για να διαχωρίσει τα σωματίδια ήταν ίσο με 15 kV.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: ένα μέρος από το δείγμα της ερυθράς ιλύος που εξήχθη από τον υδροκυκλώνα, το ξηρό δείγμα 26 g χωρίστηκε σε δύο δείγματα (θετικό και αρνητικό) κατά τον πρώτο τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό. Στη συνέχεια, ακολούθησε και ένας δεύτερος τριβοηλεκτροστατικός διαχωρισμός. Στο τέλος προέκυψαν συνολικά τέσσερα δείγματα, όπως φαίνονται στο σχεδιάγραμμα της Εικόνας 2.7. Τυχόν απώλειες μάζας οφείλονται στην πειραματική διαδικασία.



Εικόνα 2.6 Τριβοηλεκτροστατικός διαχωριστής εργαστηρίου.



Εικόνα 2.7 Διαδικασία τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.



### 3<sup>ο</sup> Κεφάλαιο– Αποτελέσματα

#### 3.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD).

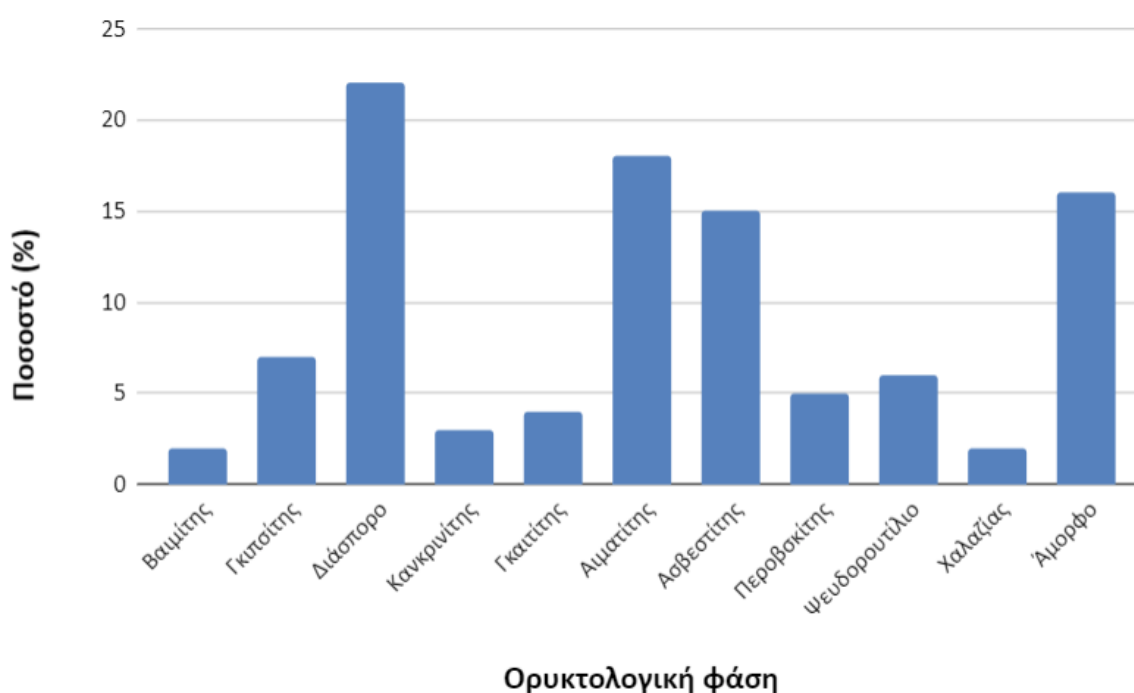
Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του δείγματος της ερυθράς ιλύος (ΕΙ) και στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται τα ίδια αποτελέσματα σε γράφημα. Το δείγμα αποτελείται κυρίως από τις φάσεις του διάσπορου (22 %), του αιματίτη (18%) του ασβεστίτη (15 %) και από ένα άμορφο μέρος (16%).

**Πίνακας 3.1** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δείγματος ερυθράς ιλύος.

Ορυκτολογική Φάση (%)	ΕΙ
Βαιμίτης [AlO(OH)]	2
Γκιπσίτης [Al(OH) <sub>3</sub> ]	7
Διάσπορο [AlO(OH)]	22
Κανκρινίτης [Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14.35</sub> ]	3
Γκαιτίτης [FeO(OH)]	4
Αιματίτης [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	18
Ασβεστίτης [CaCO <sub>3</sub> ]	15
Περοβσκήτης [CaTiO <sub>3</sub> ]	5
Ψευδορουτίλιο [Fe <sub>4.73</sub> Mn <sub>0.27</sub> Ti <sub>9.67</sub> O <sub>27</sub> ]	6
Χαλαζίας [SiO <sub>2</sub> ]	2
Άμορφο	16



Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η ερυθρά ιλύς από ελληνικό βωξίτη αποτελείται από αιματίτη, γκιπσίτη, διάσπορο, ασβεσίτη και κανκρινίτη [1]. Ωστόσο οι παρούσες φάσεις μπορεί να ποικίλουν και τα ποσοστά τους φαίνεται ότι διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την προέλευση του βωξίτη [48]. Τέλος σημειώνεται ότι το σφάλμα της τεχνικής περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ είναι 2-10% [33]. Συνεπώς αναφέρεται σαν ημιποσοτικός προσδιορισμός.



**Εικόνα 3.1** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δείγματος ερυθράς ιλύος.

### 3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού λιθίου, δημητρίου, λανθανίου για το υπό μελέτη δείγμα ΝΧΔ/ΕΙ καθώς και για τα δείγματα ΠΧΔ, ΝΔ, ΝΛΔ. Στον Πίνακα 3.2 δίνονται οι ακριβείς τιμές για τις περιεκτικότητες σε Li, Ce, La που προέκυψαν από τον ποσοτικό προσδιορισμό με ICP-MS.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το στοιχείο δημήτριο βρίσκεται σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες μέσα στα δείγματα (σε σχέση με τα άλλα δύο στοιχεία). Συγκεκριμένα



η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε δημήτριο βρέθηκε στο δείγμα ΝΛΔ και είναι ίση με 410 mg/kg. Ακολουθούν τα δείγματα ΠΧΔ με 395 mg/kg, ΝΔ με 373 mg/kg και ΝΧΔ/ΕΙ με 291 mg/kg. Όσον αφορά το στοιχείο λίθιο, παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη περιεκτικότητα λιθίου βρέθηκε στο δείγμα ΠΧΔ και είναι ίση με 183 mg/kg. Στα δείγματα ΝΔ, ΝΛΔ και ΝΧΔ/ΕΙ η περιεκτικότητα σε λίθιο είναι 105, 103 και 100 mg/kg αντίστοιχα. Για το στοιχείο λανθάνιο η μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρέθηκε στο δείγμα ΠΧΔ με 119 mg/kg. Για τα άλλα τρία δείγματα οι συγκεντρώσεις λανθανίου βρέθηκαν για το δείγμα ΝΛΔ ίση με 112 mg/kg, 98 mg/g για το δείγμα ΝΔ και 71 mg/kg για το ΝΧΔ/ΕΙ.

**Πίνακας 3.2** Περιεκτικότητες μετάλλων στα δείγματα ερυθράς ιλύος.

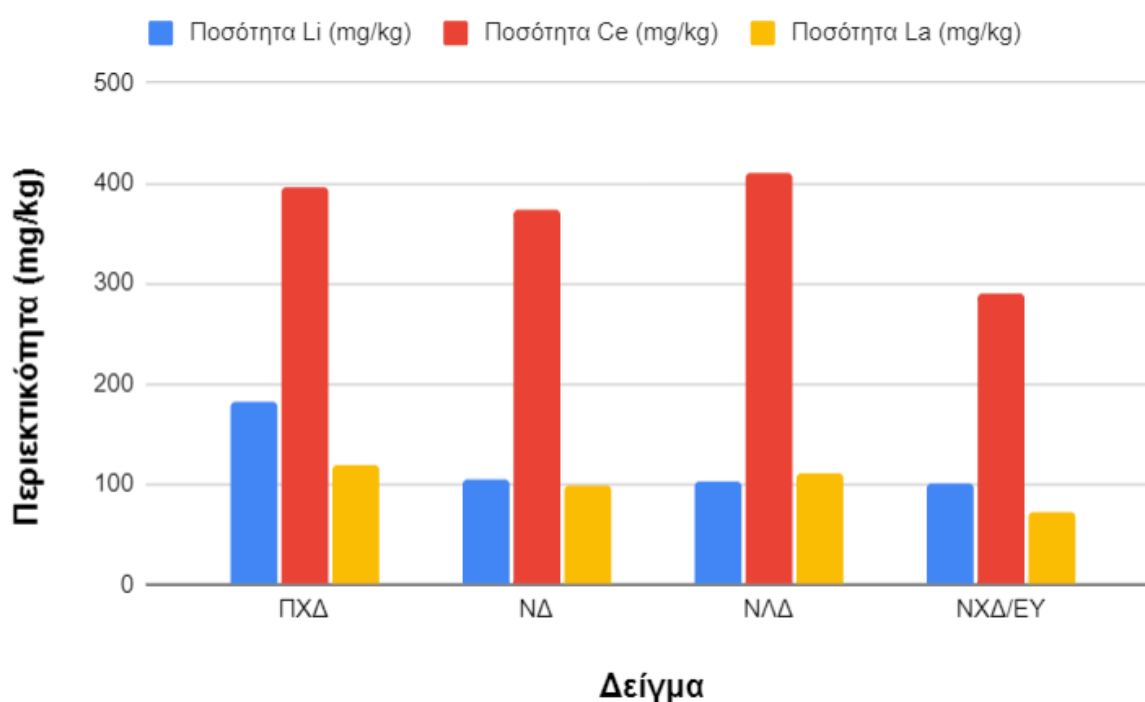
Δείγμα	Μέταλλο	Περιεκτικότητα μετάλλου (mg/kg)
ΠΧΔ	Li	183
	Ce	395
	La	119
ΝΔ	Li	105
	Ce	373
	La	98
ΝΛΔ	Li	103
	Ce	410
	La	112
ΝΧΔ/ΕΙ	Li	100
	Ce	291
	La	71

Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2 για τις περιεκτικότητες των δειγμάτων ΠΧΔ και ΝΧΔ/ΕΙ σε λίθιο, δημήτριο και λανθάνιο. Αρχικά γίνεται μια σύγκριση ανάμεσα στο παλαιό και στο νέο δείγμα της ερυθράς ιλύος, και βρέθηκε ότι το δείγμα ΠΧΔ έχει υψηλότερη περιεκτικότητα μετάλλων (λίθιο, δημήτριο, λανθάνιο) σε σχέση με το δείγμα ΝΧΔ/ΕΙ. Η διαφορά των περιεκτικότητων των μετάλλων στα δύο δείγματα μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το ΠΧΔ



προέρχεται αποκλειστικά από ελληνικό βωξίτη ενώ το ΝΧΔ προέρχεται από συνεκμετάλλευση ελληνικού με τροπικό βωξίτη.

Στη συνέχεια γίνεται η σύγκριση ανάμεσα στα δείγματα ΝΔ, ΝΛΔ και ΧΛΔ/ΕΙ. Ανάμεσα στα δείγματα λεπτομερές (ΝΛΔ) και στο χονδρομερές (ΝΧΔ/ΕΙ) δείγμα της ερυθράς ιλύος, η περιεκτικότητα σε λίθιο είναι παραπλήσια και στα δύο αυτά δείγματα. Για τα στοιχεία δημήτριο και λανθάνιο το λεπτομερές δείγμα, όπως είναι αναμενόμενο, βρέθηκε ότι περιέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων σε σχέση με το χονδρομερές δείγμα. Ωστόσο το χονδρομερές δείγμα είναι πιο εύκολο στη διαχείριση του και για αυτόν τον λόγο επιλέχθηκε να είναι το βασικό δείγμα που θα μελετηθεί.



**Εικόνα 3.2** Συγκριτικά αποτελέσματα περιεκτικότητας λιθίου, δημητρίου, λανθανίου για τα δείγματα ΠΧΔ, ΝΔ, ΝΛΔ και ΝΧΔ/ΕΙ.

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται το βάρος, η περιεκτικότητα σε μέταλλα, η κατανομή και ο βαθμός εμπλουτισμού του δείγματος ΕΙ. Η περιεκτικότητα σε Li, Ce, La ισούται με 462 mg/kg. Ο βαθμός εμπλουτισμού είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του υλικού μετά το διαχωρισμό προς τη συγκέντρωση του υλικού που πήγε προς διαχωρισμό. Μετά την κατανομή είναι ένας διαφορετικός δείκτης που περιγράφει το αποτέλεσμα ενός διαχωρισμού, ανάλογα τι τιμές υπολογίζονται.

**Πίνακας 3.3** Βάρος, Περιεκτικότητα σε Li, Ce, La, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού δείγματος ΕΙ.



Δείγμα	Βάρος (%)	Περιεκτικότητα σε Li, Ce, La (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
ΕΙ	100	462	100	1,000

Στα δείγματα της παρούσας εργασίας ανιχνεύτηκε περιεκτικότητα λιθίου από 100-183 mg/kg. Στον φλοιό της Γης το λίθιο βρίσκεται σε περιεκτικότητα 65 mg/kg [43]. Είναι το τριακοστό τρίτο πιο κοινό χημικό στοιχείο στον πλανήτη και κατανέμεται σε ορυκτά, στο έδαφος αλλά και στο θαλασσίνο νερό [43].

Στον Πίνακα 3.4 αναγράφονται οι περιεκτικότητες λιθίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι από 6 έως 224 mg/kg για ερυθρά ιλύ που προέρχεται από την επεξεργασία βωξίτη από διάφορες εταιρίες στην Κίνα, με τη μέθοδο Bayer [3-4, 7, 44-45]. Η βιβλιογραφία για την περιεκτικότητα της ερυθράς ιλύος σε λίθιο είναι ωστόσο περιορισμένη. Σε πολλές περιπτώσεις επίσης οι ποσότητες λιθίου είναι τόσο μικρές που είναι μη ανιχνεύσιμες ακόμα και με την μέθοδο ICP-MS [45].

Το λίθιο βρίσκεται στον βωξίτη σε ποσοστό που εξαρτάται από την προέλευση του. Για τον βωξίτη Κίνας το λίθιο βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 0,14% με την μορφή οξειδίου του λιθίου ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) το οποίο σχετίζεται με την ορυκτολογική φάση του cookeite ( $\text{LiAl}_4$ ) [ $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ ] ( $\text{OH}$ )<sub>8</sub> και επίσης εμπεριέχεται στην ομάδα των αργιλούχων ορυκτών [46]. Μελέτες δείχνουν επίσης ότι το λίθιο σχετίζεται με τη φάση του διάσπορου, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των αργιλούχων ορυκτών [46].

**Πίνακας 3.4** Περιεκτικότητες λιθίου στην ερυθρά ιλύ σε μελέτες της βιβλιογραφίας.

Προέλευση Δείγματος	Τεχνική ανάλυσης	Περιεκτικότητα Li (mg/kg)	Αναφορά
Ελλάδα	ICP-MS	100-183	Παρούσα Εργασία
Κίνα	ICP-MS	6 - 224	3
Κίνα	ICP-MS	165	4
Κίνα	ICP-AES	224	7
Κίνα	ICP-MS	28	44
Κίνα	ICP-MS	53	44





Κίνα	ICP-MS	43	44
Κίνα	ICP-MS	162	44

**Πίνακας 3.5** Περιεκτικότητες δημητρίου και λανθανίου στην ερυθρά ιλύ σε μελέτες της βιβλιογραφίας.

Προέλευση Δείγματος	Τεχνική ανάλυσης	Περιεκτικότητα Ce (mg/kg)	Περιεκτικότητα La (mg/kg)	Αναφορά
Ελλάδα	ICP-MS	291-395	71-119	Παρούσα Εργασία
Ελλάδα	XRF	368 ± 68	114 ± 15	1
Ελλάδα	ICP-AES	334	115 - 227	2
Ελλάδα	XRF	353 - 450	102 - 123	2
Ελλάδα	ICP-MS	368	47	5
Καναδάς	ICP-OES	80	39	6
Κίνα (Guangxi)	ICP-AES	483	214	3
Κίνα (Henan)	ICP-AES	356	165	3
Κίνα (Shandong)	ICP-AES	127	32	3
Ινδία (HINDALCO)	ICP-MS	98	58	48
Ινδία (NALCO)	ICP-MS	191	112	51
Τζαμάικα	ICP-MS	366	287	44
Καναδάς	ICP-MS	101	53	48
Κίνα	ICP-MS	842	416	48



<b>Βραζιλία</b>	ICP-MS	368	114	48
<b>Ινδία</b>	ICP-OES	102	56	52

Σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ανιχνεύτηκαν επίσης περιεκτικότητες δημητρίου ίσες με 291-395 mg/kg και ποσότητες λανθανίου ίσες με 71-119 mg/kg. Το δημήτριο είναι το πιο κοινό στοιχείο της ομάδας των σπάνιων γαιών και βρίσκεται σε περιεκτικότητα 46 mg/kg στο φλοιό της Γης [43]. Το λανθάνιο βρίσκεται σε περιεκτικότητα 18 mg/kg στο φλοιό της Γης [4].

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι σπάνιες γαίες που περιέχονται στο βωξίτη, περνούν εξ' ολοκλήρου στην ερυθρά ιλύ. [1] Συγκεκριμένα, το ποσοστό των σπάνιων γαιών στην ερυθρά ιλύ κυμαίνεται από περίπου 0,02 έως 0,27% [48] και είναι εμπλουτισμένο κατά ένα παράγοντα της τάξης του δύο σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό τους που εμπεριέχεται στον βωξίτη [49]. Ειδικότερα το δημήτριο (μαζί με το λανθάνιο κατηγοριοποιούνται σαν ελαφρές σπάνιες γαίες) βρίσκεται στην ερυθρά ιλύ με τη μορφή σταθερού τετρασθενούς οξειδίου  $\text{CeO}_2$  και στην φάση του μπαστνασίτη ( $\text{Ce, La} \text{ CO}_3\text{F}$  (μαζί με το λανθάνιο) [1]. Μελέτη για την ανάκτηση δημητρίου και λανθανίου από ερυθρά ιλύ Ινδίας, έδειξαν ότι τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στα ορυκτά του αλλανίτη  $(\text{Ce, Ca, Y, La})_2 (\text{Al, Fe}^{+3})_3 (\text{SiO}_4)_3 (\text{OH})$ , και του δισακισίτη  $(\text{Ca Se}) (\text{Al Al Mg}) \text{O} [\text{Si}_2\text{O}_7] [\text{SiO}_4] (\text{OH})$  και  $(\text{Ca La}) (\text{Al Al Mg}) \text{O} [\text{Si}_2\text{O}_7] [\text{SiO}_4] (\text{OH})$ , τα οποία εμπεριέχονται στην ομάδα των αργιλούχων ορυκτών [50].

Στον Πίνακα 3.5 συγκρίνονται οι περιεκτικότητες σε δημήτριο και λανθάνιο δειγμάτων ερυθράς ιλύος που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι τιμές που αναφέρονται είναι 334-368 mg/kg για το δημήτριο και 47-227 mg/kg για το λανθάνιο σε ερυθρά ιλύ από Ελληνικό βωξίτη [1-2, 5].

### 3.3 Ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού

#### 3.3.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού. Οι βασικές φάσεις που αποτελούν τα τέσσερα προϊόντα είναι το διάσπορο, ο αιματίτης και το άμορφο μέρος. Ο αιματίτης σαν ένα παραμαγνητικό ορυκτό έχει μεγαλύτερο ποσοστό στο MM και μικρότερο στο NN (25 και 18 % αντίστοιχα).



**Πίνακας 3.6** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δειγμάτων μαγνητικού διαχωρισμού.

Ορυκτολογική Φάση (%)	MM	MN	NM	NN
Βαιμίτης [AlO(OH)]	1	1	1	0
Γκιπσίτης [Al(OH) <sub>3</sub> ]	5	8	6	7
Διάσπορο [AlO(OH)]	19	20	21	19
Κανκρινίτης [Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14.35</sub> ]	4	5	3	7
Γκαιίτης [FeO(OH)]	5	4	4	4
Αιματίτης [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	25	21	20	18
Ασβεστίτης [CaCO <sub>3</sub> ]	9	12	12	13
Περοβσκίτης [CaTiO <sub>3</sub> ]	5	6	5	6
Ψευδορουτίλιο [Fe <sub>4.73</sub> Mn <sub>0.27</sub> Ti <sub>9.67</sub> O <sub>27</sub> ]	6	7	5	6
Χαλαζίας [SiO <sub>2</sub> ]	1	1	1	0
Άμορφο	20	15	22	20

Στους Πίνακες 3.7-3.10 γίνεται ανάλυση των φάσεων, υπολογίζοντας το % βάρος κάθε προϊόντος του διαχωρισμού, το ποσοστό της φάσης, την % κατανομή της και τον βαθμό εμπλουτισμού. Γίνεται επιπλέον διάκριση ανάμεσα στο πρώτο στάδιο του διαχωρισμού (προϊόντα M και N) και στο δεύτερο (προϊόντα MM, MN, NM, NN). ).

Στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζεται η ανάλυση της άμορφης φάσης στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού. Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η άμορφη φάση αναβαθμίζεται ποιοτικά στο προϊόν N με βάση το βαθμό εμπλουτισμού με τιμή (1,049) που αντιστοιχεί σε κατανομή (32,8%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η άμορφη φάση αναβαθμίζεται ποιοτικά στα προϊόντα MM και NM με βάση το βαθμό εμπλουτισμού (1,048) και (1,074) που αντιστοιχεί σε κατανομή (57,6%) και (8,5%) αντίστοιχα.



**Πίνακας 3.7** Βάρος, ποσοστό άμορφης φάσης, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Άμορφο (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	20	57,6	1,048
	<b>MN</b>	12,5	15	9,6	0,786
<b>M</b>		68,8	19,1	67,2	0,978
	<b>NM</b>	7,5	22	8,5	1,074
	<b>NN</b>	23,7	20	24,3	0,977
<b>N</b>		31,2	20,5	32,8	1,049
<b>Σύνολο</b>		100	20	100	-

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζεται η ανάλυση του αθροίσματος των αργιλούχων ορυκτών (βαιμίτης, γκιπσίτης, διάσπορο και κανκρινίτης). Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, τα αργιλούχα ορυκτά αναβαθμίζονται ποιοτικά στο προϊόν N με βαθμό εμπλουτισμού (1,059) που αντιστοιχεί σε κατανομή (33,1%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, τα αργιλούχα ορυκτά αναβαθμίζονται ποιοτικά στα προϊόντα MN και NN (δηλαδή τα μη μαγνητικά μέρη των M, N) με βαθμό εμπλουτισμού (1,137) και (1,059) που αντιστοιχεί σε κατανομή (13,8%) και (33,1) αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.8** Βάρος, ποσοστό αργιλούχων ορυκτών, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Αργιλούχα Ορυκτά (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	29	53,1	0,970
	<b>MN</b>	12,5	34	13,8	1,137
<b>M</b>		68,8	29,9	66,9	0,974
	<b>NM</b>	7,5	31	7,6	0,953
	<b>NN</b>	23,7	33	25,5	1,015
<b>N</b>		31,2	32,5	33,1	1,059



<b>Σύνολο</b>	100	31	100	-
---------------	-----	----	-----	---

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζεται η ανάλυση της φάσης του ασβεστίτη. Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του ασβεστίτη αυξάνεται στο προϊόν N με βαθμό εμπλουτισμού (1,210) που αντιστοιχεί σε κατανομή (37,8%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του ασβεστίτη αυξάνεται στα προϊόντα MN και NN με βαθμό εμπλουτισμού (1,257) και (1,019) που αντιστοιχεί σε κατανομή (14,2%) και (29,2%) αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.9** Βάρος, ποσοστό ασβεστίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Ασβεστίτης (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	9	48,0	0,943
	<b>MN</b>	12,5	12	14,2	1,257
<b>M</b>		68,8	9,5	62,2	0,905
	<b>NM</b>	7,5	12	8,6	0,940
	<b>NN</b>	23,7	13	29,2	1,019
<b>N</b>		31,2	12,8	37,8	1,210
<b>Σύνολο</b>		100	11	100	-

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζεται η ανάλυση της φάσης του αιματίτη. Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του αιματίτη αυξάνεται στο προϊόν M με βαθμό εμπλουτισμού (1,081) που αντιστοιχεί σε κατανομή (74,3%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του αιματίτη αυξάνεται στα προϊόντα MM και NM με βαθμό εμπλουτισμού (1,030) και (1,082) που αντιστοιχεί σε κατανομή (62,6%) και (6,7%) αντίστοιχα.

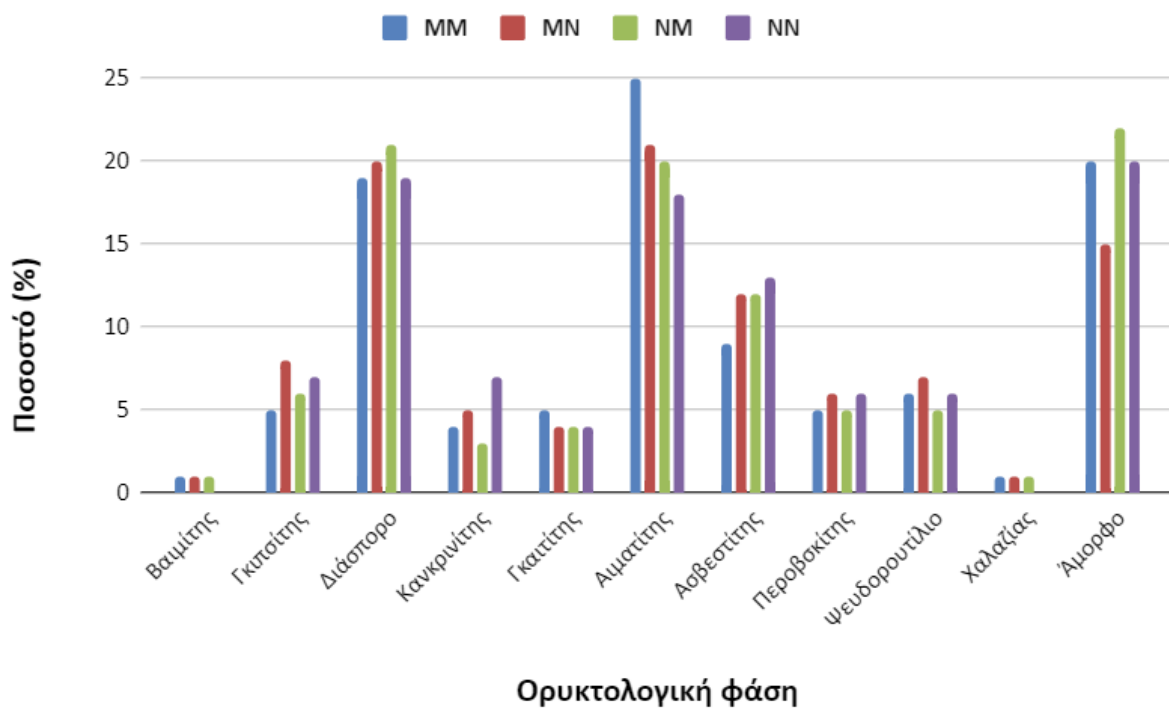
**Πίνακας 3.10** Βάρος, ποσοστό αιματίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Αιματίτης (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	25	62,6	1,030



	<b>MN</b>	12,5	21	11,7	0,865
<b>M</b>		68,8	24,3	74,3	1,081
	<b>NM</b>	7,5	20	6,7	1,082
	<b>NN</b>	23,7	18	19,0	0,974
<b>N</b>		31,2	18,5	25,7	0,823
<b>Σύνολο</b>		100	22	100	-

Στην Εικόνα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού. Στον μαγνητικό διαχωρισμό δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις κατανομές των ορυκτών.



Εικόνα 3.3 Ορυκτολογική ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.



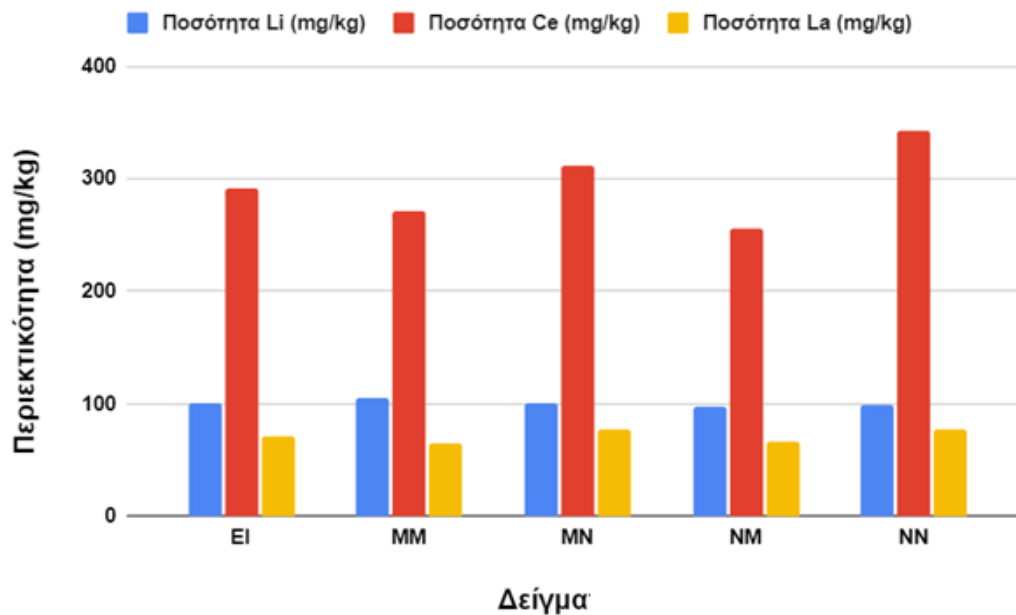
### 3.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

#### 3.3.2.1 Συγκριτικά αποτελέσματα λιθίου, δημητρίου, λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού

Στον Πίνακα 3.11 και την Εικόνα 3.4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των ποσοτήτων λιθίου, δημητρίου και λανθανίου για τα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα για τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού δείχνουν ότι το κλάσμα MM βρέθηκε να έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Li, η οποία ισούται με 105 mg/kg. Για το δημήτριο, το κλάσμα NN έδωσε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα ίση με 343 mg/kg. Τέλος το κλάσμα MN, έδωσε τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε λανθάνιο, η οποία ισούται με 78 mg/kg.

**Πίνακας 3.11** Περιεκτικότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα	Περιεκτικότητα Li (mg/kg)	Περιεκτικότητα Ce (mg/kg)	Περιεκτικότητα La (mg/kg)
EI	100	291	71
MM	105	272	65
MN	100	312	78
NM	98	256	66
NN	99	343	77



**Εικόνα 3.4** Περιεκτικότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

### 3.3.2.2 Κατανομή λιθίου

Στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του λιθίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες. Από τον Πίνακα 3.12 φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το λίθιο παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προϊόν M με βαθμό εμπλουτισμού (1,016) που αντιστοιχεί σε κατανομή (69,8%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το λίθιο αναβαθμίζεται στο προϊόν MM και NN με βαθμό εμπλουτισμού (1,008) και (1,003) που αντιστοιχεί σε κατανομή (57,6%) και (23%). Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις τιμές της περιεκτικότητας Li στα επιμέρους προϊόντα, παρά τη διαφοροποίηση που παρατηρείται στην κατανομή του Li σαν αποτέλεσμα της % κατανομής βάρους των προϊόντων αυτών.

**Πίνακας 3.12** Βάρος, περιεκτικότητα λιθίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα	Βάρος (%)	Περιεκτικότητα Li (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
MM	56,3	105	57,6	1,008
MN	12,5	100	12,3	0,965





<b>M</b>		68,8	104	69,8	1,016
	<b>NM</b>	7,5	98	7,2	0,992
	<b>NN</b>	23,7	99	23	1,003
<b>N</b>		31,2	99	30,2	0,967
<b>Σύνολο</b>		100	102	100	-

### 3.3.2.3 Κατανομή δημητρίου

Στον Πίνακα 3.13 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του δημητρίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες.

Από τον Πίνακα 3.13 επίσης φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το δημήτριο παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προϊόν N με βαθμό εμπλουτισμού (1,102) που αντιστοιχεί σε κατανομή (34,4%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το δημήτριο αναβαθμίζεται στα προϊόντα MN και NN με βαθμό εμπλουτισμού (1,119) και (1,065) που αντιστοιχεί σε κατανομή (13,3%) και (27,8%) αντίστοιχα. Από τις τιμές της περιεκτικότητας Ce στα επιμέρους προϊόντα και από τις αντίστοιχες τιμές του βαθμού εμπλουτισμού φαίνεται η τάση το δημήτριο να κατανέμεται στα μη μαγνητικά προϊόντα.

**Πίνακας 3.13** Βάρος, περιεκτικότητα δημητρίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Περιεκτικότητα Ce (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	272	52,3	0,973
	<b>MN</b>	12,5	312	13,3	1,119
<b>M</b>		68,8	279	65,6	0,954
	<b>NM</b>	7,5	256	6,6	0,795
	<b>NN</b>	23,7	343	27,8	1,065
<b>N</b>		31,2	322	34,4	1,102
<b>Σύνολο</b>		100	292	100	-



### 3.3.2.4 Κατανομή λανθανίου

Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του μαγνητικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του λανθανίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες.

Από τον Πίνακα 3.14 επίσης φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το λανθάνιο παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προϊόν N με βαθμό εμπλουτισμού (1,070) που αντιστοιχεί σε κατανομή (33,4%). Κατά το δεύτερο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού το λανθάνιο αναβαθμίζεται στα προϊόντα MN και NN με βαθμό εμπλουτισμού (1,160) και (1,036) που αντιστοιχεί σε κατανομή (14%) και (26,3). Από τις τιμές της περιεκτικότητας La στα επιμέρους προϊόντα και από τις αντίστοιχες τιμές του βαθμού εμπλουτισμού φαίνεται η τάση το λανθάνιο να κατανέμεται στα μη μαγνητικά προϊόντα.

**Πίνακας 3.14** Βάρος, περιεκτικότητα λανθανίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Περιεκτικότητα La (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>MM</b>	56,3	65	52,6	0,964
	<b>MN</b>	12,5	78	14	1,160
<b>M</b>		68,8	67	66,6	0,969
	<b>NM</b>	7,5	66	7,1	0,888
	<b>NN</b>	23,7	77	26,3	1,036
<b>N</b>		31,2	74	33,4	1,070
<b>Σύνολο</b>		100	69	100	-

## 3.4 Ανάλυση προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού

3.4.1 Προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης με περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).



Στον Πίνακα 3.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα προϊόντα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού. Οι βασικές φάσεις που αποτελούν τα τέσσερα προϊόντα είναι το διάσπορο, ο αιματίτης, ο ασβεστίτης και το άμορφο μέρος. Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα προϊόντα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού. Στον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις κατανομές των ορυκτών.

**Πίνακας 3.15** Αποτελέσματα ημιποσοτικού προσδιορισμού ορυκτολογικών φάσεων (XRD) δειγμάτων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

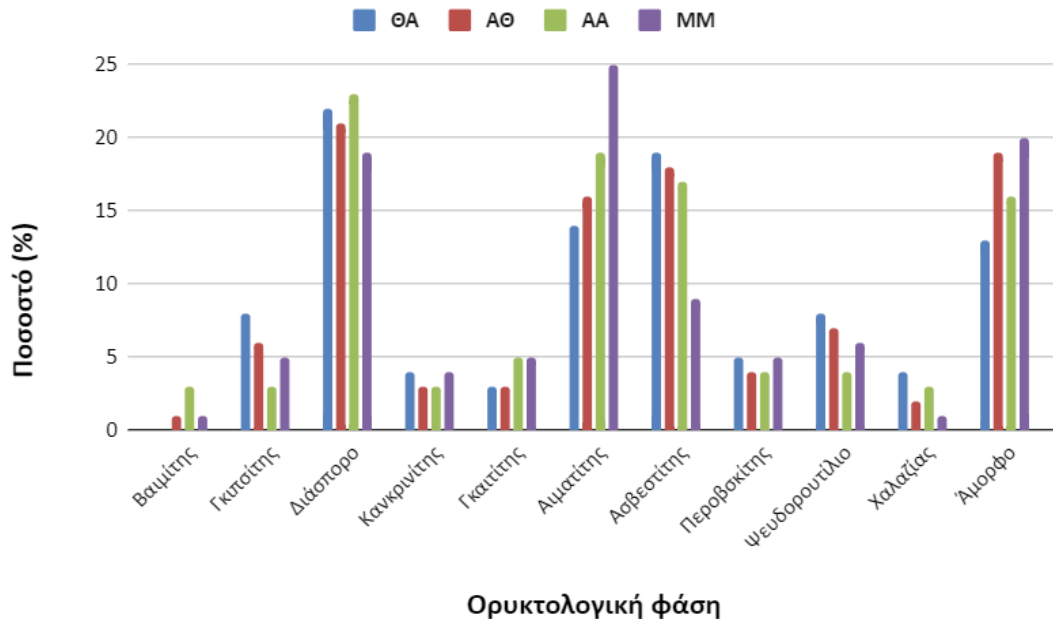
Ορυκτολογική Φάση (%)	ΘΘ	ΘΑ	ΑΘ	ΑΑ
Βαιμίτης [AlO(OH)]	1	0	1	3
Γκιπσίτης [Al(OH) <sub>3</sub> ]	10	8	6	3
Διάσπορο [AlO(OH)]	22	22	21	23
Κανκρινίτης [Na <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14.35</sub> ]	4	4	3	3
Γκαιτίτης [FeO(OH)]	4	3	3	5
Αιματίτης [Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	15	14	16	19
Ασβεστίτης [CaCO <sub>3</sub> ]	17	19	18	17
Περοβσκήτης [CaTiO <sub>3</sub> ]	4	5	4	4
Ψευδορουτίλιο [Fe <sub>4.73</sub> Mn <sub>0.27</sub> Ti <sub>9.67</sub> O <sub>27</sub> ]	7	8	7	4
Χαλαζίας [SiO <sub>2</sub> ]	1	4	2	3
Άμορφο	15	13	19	16

Στους Πίνακες 3.16-3.19 γίνεται ανάλυση των φάσεων, υπολογίζοντας το % βάρος κάθε προϊόντος του διαχωρισμού, το ποσοστό της φάσης, την % κατανομή της και τον βαθμό εμπλουτισμού. Γίνεται επιπλέον διάκριση ανάμεσα στο πρώτο στάδιο του διαχωρισμού (προϊόντα Θ και Α) και το δεύτερο (προϊόντα ΘΘ, ΘΑ, ΑΘ, ΑΑ).

Στον Πίνακα 3.16 παρουσιάζεται η ανάλυση της άμορφης φάσης στα προϊόντα του Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του μαγνητικού διαχωρισμού, η άμορφη φάση αναβαθμίζεται ποιοτικά στο προϊόν Α με βαθμό εμπλουτισμού (1,099) που



αντιστοιχεί σε κατανομή (58,1%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η άμορφη φάση αναβαθμίζεται ποιοτικά στα προϊόντα ΘΘ και ΑΘ με βαθμό εμπλουτισμού (1,082) και (1,109) που αντιστοιχεί σε κατανομή (19,7%) και (24,5%).



**Εικόνα 3.5** Ορυκτολογική ανάλυση προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.16** Βάρος, ποσοστό άμορφης φάσης, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Άμορφο (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	ΘΘ	20,5	15	19,7	1,082
	ΘΑ	26,6	13	22,2	0,937
Θ		47,1	13,9	41,9	0,889
	ΑΘ	20,1	19	24,5	1,109
	ΑΑ	32,8	16	33,7	0,934
Α		52,9	17,1	58,1	1,099
Σύνολο		100	16	100	-

Στον Πίνακα 3.17 παρουσιάζεται η ανάλυση του αθροίσματος των αργιλούχων ορυκτών (βαιμίτης, γκιπσίτης, διάσπορο και κανκρινίτης). Από εκεί φαίνεται ότι κατά το



πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, τα αργιλούχα ορυκτά αναβαθμίζονται ποιοτικά στο προϊόν Θ με βαθμό εμπλουτισμού (1,058) που αντιστοιχεί σε κατανομή (49,9%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, τα αργιλούχα ορυκτά αναβαθμίζονται ποιοτικά στα προϊόντα ΘΘ και ΑΑ με βαθμό εμπλουτισμού (1,048) και (1,012) που αντιστοιχεί σε κατανομή (22,7%) και (31,5%) αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.17** Βάρος, ποσοστό αργιλούχων ορυκτών, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Αργιλούχα Ορυκτά (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	ΘΘ	20,5	37	22,7	1,048
	ΘΑ	26,6	34	27,2	0,963
Θ		47,1	35,3	49,9	1,058
	ΑΘ	20,1	31	18,7	0,980
	ΑΑ	32,8	32	31,5	1,012
Α		52,9	31,6	50,1	0,948
Σύνολο		100	33	100	-

Στον Πίνακα 3.18 παρουσιάζεται η ανάλυση της φάσης του ασβεστίτη. Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του ασβεστίτη αυξάνεται στο προϊόν Θ με βαθμό εμπλουτισμού (1,022) που αντιστοιχεί σε κατανομή (48,2%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του το ασβεστίτη αυξάνεται στα προϊόντα ΘΑ και ΑΘ με βαθμό εμπλουτισμού (1,048) και (1,036) που αντιστοιχεί σε κατανομή (28,5%) και (20,4%) αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.18** Βάρος, ποσοστό ασβεστίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Ασβεστίτης (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	ΘΘ	20,5	17	19,6	0,938
	ΘΑ	26,6	19	28,5	1,048
Θ		47,1	18,1	48,2	1,022



	<b>ΑΘ</b>	20,1	18	20,4	1,036
	<b>ΑΑ</b>	32,8	17	31,5	0,978
<b>A</b>		52,9	17,4	51,8	0,980
<b>Σύνολο</b>		100	18	100	-

Στον Πίνακα 3.19 παρουσιάζεται η ανάλυση της φάσης του αιματίτη. Από εκεί φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, ο αιματίτης αναβαθμίζεται ποιοτικά στο προϊόν Α με βαθμό εμπλουτισμού (1,099) που αντιστοιχεί σε κατανομή (58,2%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του αιματίτη αυξάνεται στα προϊόντα ΘΘ και ΑΑ με βαθμό εμπλουτισμού (1,039) και (1,064) που αντιστοιχεί σε κατανομή (18,9%) και (38,4%) αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.19** Βάρος, ποσοστό αιματίτη, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Αιματίτης (%)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>ΘΘ</b>	20,5	15	18,9	1,039
	<b>ΘΑ</b>	26,6	14	23,0	0,970
<b>Θ</b>		47,1	14,4	41,8	0,888
	<b>ΑΘ</b>	20,1	16	19,8	0,896
	<b>ΑΑ</b>	32,8	19	38,4	1,064
<b>A</b>		52,9	17,9	58,2	1,099
<b>Σύνολο</b>		100	16	100	-

3.4.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS).

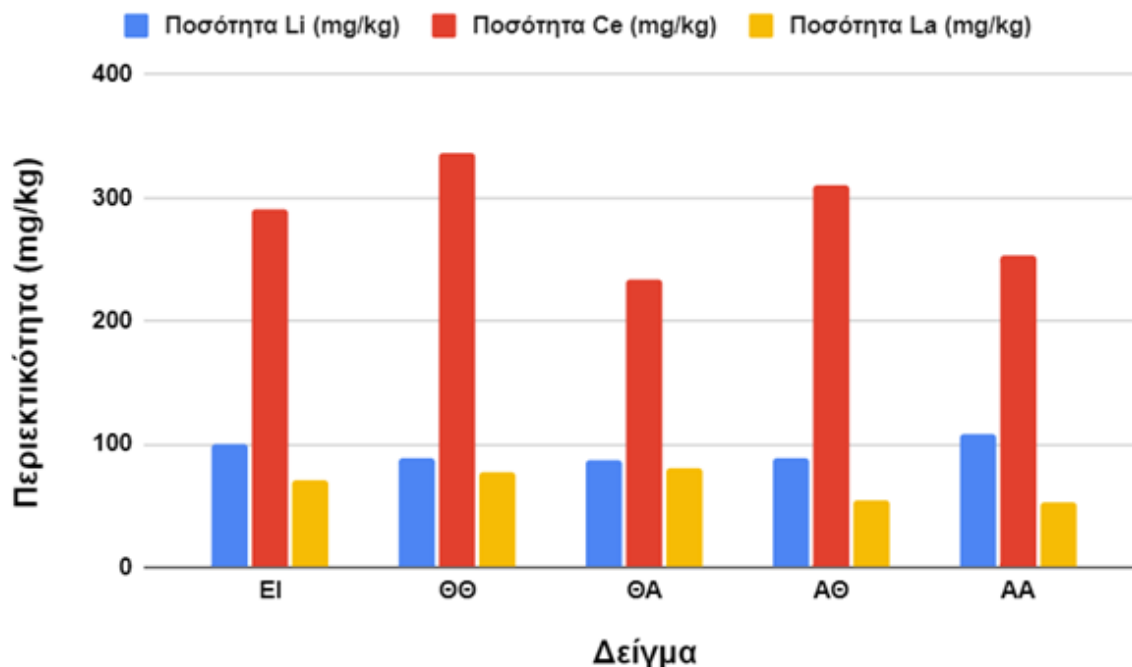
3.4.2.1 Συγκριτικά αποτελέσματα λιθίου, δημητρίου λανθανίου προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού



Στον Πίνακα 3.20 και στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των ποσοτήτων λιθίου, δημητρίου και λανθανίου για τα κλάσματα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

**Πίνακας 3.20** Ποσότητες λιθίου, δημητρίου και λανθανίου στα κλάσματα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα	Περιεκτικότητα Li (mg/kg)	Περιεκτικότητα Ce (mg/kg)	Περιεκτικότητα La (mg/kg)
ΕΙ	100	291	71
ΘΘ	89	336	78
ΘΑ	87	234	81
ΑΘ	89	310	55
ΑΑ	109	254	53



**Εικόνα 3.6** Συγκριτικά αποτελέσματα ανάλυσης ICP-MS για τα προϊόντα του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.



### 3.4.2.2 Κατανομή λιθίου

Στον Πίνακα 3.21 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του λιθίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες.

Από τον Πίνακα 3.21 επίσης φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού το λίθιο παρουσιάζει μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προϊόν Θ με βαθμό εμπλουτισμού (1,018) που αντιστοιχεί σε κατανομή (48%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού το λίθιο αναβαθμίζεται στα προϊόντα ΘΘ και ΑΑ με βαθμό εμπλουτισμού (1,024) και (1,004) που αντιστοιχεί σε κατανομή (21,4%) και (32,4%) αντίστοιχα. Από τις τιμές της περιεκτικότητας Li στα επιμέρους προϊόντα και από τις αντίστοιχες τιμές του βαθμού εμπλουτισμού δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις τιμές περιεκτικότητας λιθίου στα επιμέρους προϊόντα κατά τον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό.

**Πίνακας 3.21** Βάρος, περιεκτικότητα λιθίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Περιεκτικότητα Li (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	ΘΘ	20,5	105	21,4	1,024
	ΘΑ	26,6	100	26,6	0,981
Θ		47,1	102	48	1,018
	ΑΘ	20,1	98	19,6	0,993
	ΑΑ	32,8	99	32,4	1,004
Α		52,9	99	52,0	0,984
Σύνολο		100	100	100	-

### 3.4.2.3 Κατανομή δημητρίου

Στον Πίνακα 3.22 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του δημητρίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες.





Από τον Πίνακα 3.22 φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του δημητρίου παρουσιάζεται στο προϊόν Α με βαθμό εμπλουτισμού (1,024) που αντιστοιχεί σε κατανομή (54,2%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού το δημήτριο αναβαθμίζεται στα προϊόντα ΘΑ και ΑΑ με βαθμό εμπλουτισμού (1,060) και (1,106) που αντιστοιχεί σε κατανομή (27,5%) και (37,2%) αντίστοιχα. Από τις τιμές της περιεκτικότητας Ce στα επιμέρους προϊόντα και από τις αντίστοιχες τιμές του βαθμού εμπλουτισμού φαίνεται το δημήτριο κατανέμεται στα σωματίδια που αποκτούν αρνητικό φορτίο κατά τον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό.

**Πίνακας 3.22** Βάρος, περιεκτικότητα δημητρίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Περιεκτικότητα Ce (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>ΘΘ</b>	20,5	272	18,4	0,922
	<b>ΘΑ</b>	26,6	312	27,5	1,060
<b>Θ</b>		47,1	295	45,8	0,973
	<b>ΑΘ</b>	20,1	256	17,0	0,826
	<b>ΑΑ</b>	32,8	343	37,2	1,106
<b>Α</b>		52,9	310	54,2	1,024
<b>Σύνολο</b>		100	303	100	-

#### 3.4.2.4 Κατανομή λανθανίου

Στον Πίνακα 3.23 παρουσιάζεται το βάρος % του κάθε προϊόντος του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού, η περιεκτικότητα του λανθανίου σε mg/kg που προέκυψε από την ανάλυση ICP-MS. Παρουσιάζεται επίσης η κατανομή % και ο βαθμός εμπλουτισμού που έχουν προκύψει με βάση τις δύο προηγούμενες στήλες.

Από τον Πίνακα 3.23 επίσης φαίνεται ότι κατά το πρώτο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού το λανθάνιο παρουσιάζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο προϊόν Α με βαθμό εμπλουτισμού (1,003) που αντιστοιχεί σε κατανομή (53,1%). Κατά το δεύτερο στάδιο του τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού το λανθάνιο αναβαθμίζεται στα προϊόντα ΘΑ και ΑΑ με βαθμό εμπλουτισμού (1,079) και (1,057) που αντιστοιχεί σε κατανομή (28,6%) και (53,1%) αντίστοιχα. Στις τιμές της περιεκτικότητας La στα επιμέρους προϊόντα και από τις αντίστοιχες τιμές του βαθμού



εμπλουτισμού φαίνεται το λανθάνιο κατανέμεται στα σωματίδια που αποκτούν αρνητικό φορτίο κατά τον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό.

**Πίνακας 3.23** Βάρος, περιεκτικότητα λανθανίου, κατανομή και βαθμός εμπλουτισμού προϊόντων τριβοηλεκτροστατικού διαχωρισμού.

Δείγμα		Βάρος (%)	Περιεκτικότητα La (mg/kg)	Κατανομή (%)	Βαθμός Εμπλουτισμού
	<b>ΘΘ</b>	20,5	65	18,3	0,897
	<b>ΘΑ</b>	26,6	78	28,6	1,079
<b>Θ</b>		47,1	72	46,9	0,997
	<b>ΑΘ</b>	20,1	66	18,3	0,906
	<b>ΑΑ</b>	32,8	77	34,8	1,057
<b>Α</b>		52,9	73	53,1	1,003
<b>Σύνολο</b>		100	73	100	-



## 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο –Συμπεράσματα

- Στο δείγμα EI (το χονδρόκοκκο μέρος που προέκυψε από τον υδροκυκλώνα) η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε ότι αποτελείται κυρίως από διάσπορο, αιματίτη, ασβεστίτη και άμορφο μέρος.
- Ο ποσοτικός προσδιορισμός Li, Ce, La έδειξε ότι οι περιεκτικότητες αυτών των μετάλλων στο δείγμα EI είναι 100, 291 και 71 mg/kg.
- Σε σχέση με το παλαιότερο δείγμα ερυθράς ιλύος (αποκλειστικά από ελληνικό βωξίτη), το νέο δείγμα (μίγμα ελληνικού με τροπικό βωξίτη) βρέθηκε να έχει μικρότερες περιεκτικότητες Li, Ce, La.
- Το λεπτομερές σε σχέση με το χονδρομερές δείγμα ερυθράς ιλύος, βρέθηκε να έχει μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε Li, La, Ce. Ωστόσο χρησιμοποιήθηκε το χονδρομερές δείγμα επειδή είναι πιο εύκολο στη διαχείριση του εργαστηριακά.
- Από τις δοκιμές εμπλουτισμού, τα υπό μελέτη δείγματα φάνηκε να εμπλουτίζονται σε συγκεκριμένα προϊόντα με βαθμό εμπλουτισμού έως 1,2.
- Στο μαγνητικό διαχωρισμό και στον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις κατανομές των ορυκτών.
- Κατά τον μαγνητικό διαχωρισμό δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις τιμές της περιεκτικότητας Li στα επιμέρους προϊόντα. Το Ce όπως και το La (ως αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπάνιων γαιών) εμφανίζουν την τάση να συγκεντρώνονται στα μη μαγνητικά προϊόντα.
- Στον τριβοηλεκτροστατικό διαχωρισμό δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση στις τιμές της περιεκτικότητας Li στα επιμέρους προϊόντα. Το Ce όπως και το La έχουν την τάση να κατανέμονται στα σωματίδια που αποκτούν αρνητικό φορτίο.
- Μπορεί να γίνει επιπλέον διερεύνηση με διαφορετικές συνθήκες και άλλες μεθόδους διαχωρισμού.

## Βιβλιογραφία:

- [1] Borra, C., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, 76, 20-27. doi: 10.1016/j.mineng.2015.01.005.
- [2] Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., & Parissakis, G. (1994). Direct determination of lanthanides, yttrium and scandium in bauxites and red mud from alumina production. *Analytica Chimica Acta*, 296(3), 305-313. doi: 10.1016/0003-2670(94)80250-5.
- [3] Gu, H., Wang, N. and Hargreaves, J.S. (2018) "Sequential extraction of valuable trace elements from Bayer process-derived waste red mud samples," *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), pp. 147–154. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40831-018-0164-6>.
- [4] BAŞTÜRKÜ, H. (2021) "Investigation of dissolution behavior of scandium and lithium from Red Mud," *Bulletin Of The Mineral Research and Exploration*, pp. 1–10. Available at: <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.941073>.
- [5] Borra, C.R., Blanpain B., Pontikes Y., Binnemans K., Gerven T.V., (2015) "Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and Selective Rare earths recovery," *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), pp. 28–37. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40831-015-0026-4>.
- [6] Jiang, T., Singh, S., Dunn, K. A., & Liang, Y. (2022). Optimizing Leaching of Rare Earth Elements from Red Mud and Spent Fluorescent Lamp Phosphors Using Levulinic Acid. In *Sustainability* (Vol. 14, Issue 15, p. 9682). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/su14159682>.
- [7] Gu, H., Li W., Li Z., Guo T., Wen H., Wang N. (2020) "Leaching behavior of lithium from bauxite residue using acetic acid," *Mining, Metallurgy & Exploration*, 37(2), pp. 443–451. Available at: <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00181-1>.
- [8] <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-lithium.pdf>.
- [9] Gil-Alana, L.A. and Monge, M. (2019) "Lithium: Production and estimated consumption. evidence of persistence," *Resources Policy*, 60, pp. 198–202. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.01.006>.
- [10] Heredia, F., Martinez, A.L. and Surraco Urtubey, V. (2020) "The importance of lithium for achieving a low-carbon future: Overview of the lithium extraction in the 'lithium triangle,'" *Journal of Energy & Natural Resources Law*,

38(3), pp. 213–236. Available at:  
<https://doi.org/10.1080/02646811.2020.1784565>.

[11] Martin, G., Rentsch L., Kock M., Bertau M. (2017) “Lithium market research – global supply, future demand and Price Development,” *Energy Storage Materials*, 6, pp. 171–179. Available at:  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.

[12] Guiral, Juan. (2018). Textural and mineralogical characterization of Li-pegmatite deposit: Using microanalytical and image analysis to link micro and macro properties of Spodumene in drill cores Keliber Lithium Project, Finland.

[13] <https://ptable.com>

[14] Dushyantha, N., Batapola N., Ilankoon I.M.S.K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Sissanayake K. (2020) “The story of Rare earth elements (rees): Occurrences, Global Distribution, Genesis, geology, mineralogy and global production,” *Ore Geology Reviews*, 122, p. 103521. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>.

[15] Maestro, P. and Huguenin, D. (1995) “Industrial applications of rare earths: Which way for the end of the Century,” *Journal of Alloys and Compounds*, 225(1-2), pp. 520–528. Available at: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07095-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07095-4).

[16] <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/rare-earth-elements-facts/20522>.

[17] Goodenough, K.M., Wall, F. and Merriman, D. (2017) “The rare earth elements: Demand, Global Resources, and challenges for Resourcing Future generations,” *Natural Resources Research*, 27(2), pp. 201–216. Available at: <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>.

[18] <https://www.visualcapitalist.com/rare-earth-elements-where-in-the-world-are-they/>.

[19] Dutta, T., Kim K. H., Uchimiya M., Kwon E. E., Jeon B. H., Deep A., Yun S. T. (2016) “Global demand for Rare Earth Resources and strategies for Green Mining,” *Environmental Research*, 150, pp. 182–190. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.05.052>.

[20] Zhou, B., Li, Z. and Chen, C. (2017) “Global potential of rare earth resources and rare earth demand from Clean Technologies,” *Minerals*, 7(11), p. 203. Available at: <https://doi.org/10.3390/min7110203>.

[21] <https://ypen.gov.gr/perivallon/kykliki-oikonomia/>.

- [22] Georgi-Maschler, T., Friedrich B., Weyhe R., Heegn H., Rutz M. (2012) "Development of a recycling process for Li-Ion Batteries," *Journal of Power Sources*, 207, pp. 173–182. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.152>.
- [23] Schyns, Z.O. and Shaver, M.P. (2020) "Mechanical recycling of Packaging Plastics: A Review," *Macromolecular Rapid Communications*, 42(3), p. 2000415. Available at: <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
- [24] PARAMGURU, R.K., RATH, P.C. and MISRA, V.N. (2004) "Trends in red mud utilization – A Review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 26(1), pp. 1–29. Available at: <https://doi.org/10.1080/08827500490477603>.
- [25] Sutar, H. (2014) "Progress of red mud utilization: An overview," *American Chemical Science Journal*, 4(3), pp. 255–279. Available at: <https://doi.org/10.9734/acsj/2014/7258>.
- [26] <https://www.mytilineos.gr/el/i-drastiriotita-mas/tomeas-metallourgias/alou-minion-tis-ellados>.
- [27] <https://el.wikipedia.org/wiki/Βωξίτης>.
- [28] <https://el.m.wikipedia.org/wiki:Aluminum-production-greek.png>.
- [29] Evans, K. (2016) "The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue," *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), pp. 316–331. Available at: <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0060-x>.
- [30] Rai, S., Wasewar K. L., Lataye D. H., Mishra R. S., Puttewar S. P., Chaddha M. J., Mahindiran P., Mukhopadhyay J. (2012) "Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology," *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 30(9), pp. 922–930. Available at: <https://doi.org/10.1177/0734242x12448518>.
- [31] [https://serc.carleton.edu/msu\\_nanotech/methods/XRD.html](https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/XRD.html).
- [32] Παπαδογιάννης Ιωάννης Ν., Σαμανίδου Βικτώρια Φ. Ενόργανη Χημική Ανάλυση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Πήγασος, 2001.
- [33] Κονσολάκης Μιχαήλ Ι., Γενική Χημεία Θεωρία και Εφαρμογές. Χανιά: Εκδόσεις Αένσος, 2012.
- [34] [https://el.wikipedia.org/wiki/Κρυσταλλογραφία\\_ακτίνων\\_X](https://el.wikipedia.org/wiki/Κρυσταλλογραφία_ακτίνων_X).
- [35] <https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file..Katsarakis.pdf>

- [36] Ali, A., Chiang, Y.W. and Santos, R.M. (2022) "X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and Research Directions," *Minerals*, 12(2), p. 205. Available at: <https://doi.org/10.3390/min12020205>.
- [37] Castaldi, P., Silvetti M., Santona L., Enzo S., Melis P. (2008) "Xrd, FTIR, and thermal analysis of Bauxite Ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals," *Clays and Clay Minerals*, 56(4), pp. 461–469. Available at: <https://doi.org/10.1346/ccmn.2008.0560407>.
- [38] <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/>
- [39] <https://www.orykta.gr/ekmetalleusi-emploutismos/methodoi-emploutismou>.
- [40] Σταμπολιάδης Ηλ., Εμπλουτισμός των μεταλλευμάτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 135-160, 161-168, 2008.
- [41] Pascual, J., Corpas F. A., Lopez-Beceiro J., Benitez-Guerrero M., Artiaga R. (2008) "Thermal characterization of a Spanish Red Mud," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96(2), pp. 407–412. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9230-9>.
- [42] Μπούρας Γρηγόριος, Μαγνητικός Εμπλουτισμός, Σημειώσεις, 1-10, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.
- [43] <https://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm>
- [44] Gu, H., Wang, N. and Liu, S. (2012) "Radiological restrictions of using red mud as building material additive," *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*, 30(9), pp. 961–965. Available at: <https://doi.org/10.1177/0734242x12451308>.
- [45] Ramírez, A., Gomez L., Muller A. J., Rojas de Gascue B. (2022) "Characterization and modification of Red Mud and Ferro Silico Manganese fines and their application in the synthesis of hybrid hydrogels," *Polymers*, 14(20), p. 4330. Available at: <https://doi.org/10.3390/polym14204330>.
- [46] Han, D., Peng Z., Song E., Shen L. (2021) "Leaching behavior of lithium-bearing bauxite with high-temperature Bayer digestion process in K<sub>2</sub>O-al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system," *Metals*, 11(7), p. 1148. Available at: <https://doi.org/10.3390/met11071148>.
- [47] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Lanthanum#section=History>

- [48] Agrawal, S., & Dhawan, N. (2021). Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. In *Minerals Engineering* (Vol. 171, p. 107084). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084>.
- [49] Mordberg, L.E. (1993) "Patterns of distribution and behavior of trace elements in Bauxites," *Chemical Geology*, 107(3-4), pp. 241–244. Available at: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90183-j](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90183-j).
- [50] Abhilash, Sinha S. Sinha M. K. Pandey B. D. (2014) "Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud," *International Journal of Mineral Processing*, 127, pp. 70–73. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.12.009>.
- [51] Samal, S. (2021) "Utilization of red mud as a source for metal ions—a review," *Materials*, 14(9), p. 2211. Available at: <https://doi.org/10.3390/ma14092211>.
- [52] Kumar, S.A., Pandey, S.P. and Kumar, S.D. (2012) "Determination of rare earth elements in Indian kimberlite using inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS)," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 294(3), pp. 419–424. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1704-3>.





**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE