



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

**Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής
Πετρογραφίας**

Διπλωματική Εργασία

**Διερεύνηση της κατανομής Li, Ce, La στην ιπτάμενη τέφρα
Αχλάδας, με μεθόδους εμπλουτισμού και εκλεκτικές
εκχυλίσσεις**

Τσιλίκια Μαρία

Εξεταστική Επιτροπή:

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

Χανιά, Ιούλιος 2023



TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE

School Mineral Resources Engineer

Thesis

**Li, Ce, La distribution in lignite fly ash from Achlada region.
Study using magnetic separation and selective extractions.**

Tsilika Maria

Thesis Committee:

- Pentari Despoina, Assistant Professor of Technical University of Crete, School of Mineral Resources Engineering (Supervising Professor)
- Petrakis Eyaggelos, Assistant Professor of Technical University of Crete, School of Mineral Resources Engineering
- Dr. Makri Pagona, Laboratory Teaching Staff of Technical University of Crete, School of Mineral Resources Engineering

Chania, July 2023

Ευχαριστίες:

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επ. καθηγήτρια του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κα. Πεντάρη Δέσποινα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγηση και την στήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών και της συγγραφής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην κα. Παντελάκη Όλγα, κα. Ροτόντο Παυλίνα και στον κ. Στρατάκη Αντώνιο, μέλη του Εργαστηριακού Διδακτικού Προσωπικού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πραγματοποίηση εργαστηριακών χημικών αναλύσεων των δειγμάτων σε κάθε στάδιο της εργαστηριακής έρευνας.

Εκ παραλλήλου, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Λιονάκη Μηνά και Σπανό Ξενοφών για την συνεργασία τους και τη μεγάλη βοήθεια που μου παρείχαν σε εργαστηριακό επίπεδο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Μακρή Παγώνα και τον κ. Πετράκη Ευάγγελο για την συμμετοχή τους ως μέλη της εξεταστικής επιτροπής.

Ιούλιος 2023

Τσιλίκι Μαρία

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Ευρετήριο Πινάκων:	6
Ευρετήριο Εικόνων:	7
Συντομογραφίες – Ακρωνύμια:	8
Περίληψη	9
Abstract	10
Εισαγωγή	11
1 ^ο Κεφάλαιο – Θεωρητικό μέρος	13
1.1 Κυκλική Οικονομία	13
1.2 Ιπτάμενη Τέφρα	15
1.3 Μέταλλα Στρατηγικής Σημασίας	16
1.3.1 Σπάνιες Γαίες	16
1.3.2 Λίθιο (Li)	19
1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	21
1.5 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)	22
1.6 Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	23
1.7 Μαγνητικός διαχωρισμός	23
1.7.1 Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου	24
1.8 Εκλεκτικές εκχυλίσσεις	24
2 ^ο Κεφάλαιο – Πειραματικό μέρος	25
2.1 Δειγματοληψία υλικού	25
2.2 Χαρακτηρισμός δείγματος	26
2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	26
2.2.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)	26
2.2.3 Προσδιορισμός Li, La, Ce με ICP-MS	27
2.3 Μαγνητικός διαχωρισμός	27
2.4 Εκλεκτικές εκχυλίσσεις	29
3 ^ο Κεφάλαιο – Αποτελέσματα	30
3.1 Χαρακτηρισμός δείγματος	30
3.1.1 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης με την μέθοδο XRD	30
3.1.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)	30
3.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS	31
3.2. Ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού	32

3.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού και υπολογισμός κατανομής άμορφου υλικού και αργιλούχων ορυκτών	33
3.2.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS και υπολογισμός κατανομής Li, La,Ce.....	34
3.3. Εκλεκτική εκχύλιση HCl.....	35
3.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD.....	36
3.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS.....	36
3.4. Εκλεκτική εκχύλιση HF	37
3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD.....	37
3.4.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS.....	38
4 ^ο Κεφάλαιο – Συμπεράσματα.....	39
Βιβλιογραφία	41

Ευρετήριο Πινάκων:

Πίνακας 3.1: Ορυκτολογική σύσταση (ημιποσοτική) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας	30
Πίνακας 3.2: Η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (οξειδία%) και η απώλεια πύρωσης (LOI) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας	31
Πίνακας 3.3: Ανάλυση ICP-MS του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας	31
Πίνακας 3.4: Περιεκτικότητες των μετάλλων παγκοσμίως (mg/kg)	32
Πίνακας 3.5: Διαχωρισμός της ιπτάμενης τέφρας σε προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	32
Πίνακας 3.6: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού με τη μέθοδο XRD	33
Πίνακας 3.7: Κατανομή (%) του άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	34
Πίνακας 3.8: Κατανομή (%) των αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	34
Πίνακας 3.9: Ποσοτικός προσδιορισμός Li,La,Ce (mg/kg) στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	35
Πίνακας 3.10: Κατανομή (%) Li,La,Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	35
Πίνακας 3.11: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στα στερεά υπολείμματα HCl	36
Πίνακας 3.12: Οι περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La και Ce στο στερεό υπόλειμμα HCl	36
Πίνακας 3.13: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στο στερεό υπόλειμμα HF	37
Πίνακας 3.14: Ποσοτική ανάλυση ICP-MS στο στερεό υπόλειμμα HF	38

Ευρετήριο Εικόνων:

Εικόνα 1. 1: Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας [1]	13
Εικόνα 1.2: Οι Σπάνιες Γαίες στον Περιοδικό Πίνακα.....	17
Εικόνα 1.3: Κατανομή αποθεμάτων Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα	18
Εικόνα 1.4: Παραγωγή Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα.....	18
Εικόνα 1.5: Αποθέματα λιθίου σε παγκόσμια κλίμακα (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2023).....	20
Εικόνα 1.6: Παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία ανάκτησης λιθίου	20
Εικόνα 1.7: Παρούσα και μελλοντική ζήτηση λιθίου στην αγορά(Deutsche Bank Markets Research – Lithium 101)	21
Εικόνα 1.8: Διάγραμμα διαδικασίας μαγνητικού διαχωρισμού.....	28

Συντομογραφίες – Ακρωνύμια:

ΑΠΕ (Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας)

ΗΠΑ (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής)

ΑΕΠ (Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν)

XRD (X-Ray Powder Diffraction)

XRF (X-ray fluorescence)

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ppt (parts per trillion)

ppm (parts per million)

LREE (Light Rare Earth Elements)

HREE (Heavy Rare Earth Elements)

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 διερευνάται η κατανομή και οι τρόποι εμφάνισης των μετάλλων στρατηγικής σημασίας στην ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη από την περιοχή Αχλάδα στη Φλώρινα. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν είναι το La και το Ce ως αντιπροσωπευτικά των ελαφριών σπάνιων γαιών και το Li. Για τη μελέτη εφαρμόστηκαν μαγνητικός διαχωρισμός και εκλεκτικές εκχυλίσσεις. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν:

1. Χαρακτηρισμός του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας:
 - Ορυκτολογική ανάλυση περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
 - Χημική ανάλυση (κύρια στοιχεία) με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
 - Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Li, La και Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο κλάσμα (ICP-MS)
2. Μαγνητικός διαχωρισμός αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας
3. Εκλεκτικές εκχυλίσσεις με HCl και HF

Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού και στα υπολείμματα από τις εκλεκτικές εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση και ποσοτικός προσδιορισμός Li, La και Ce με τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του αρχικού δείγματος.

Η συγκέντρωση σε Li, La και Ce μετρήθηκε 251, 79 και 151 mg/kg αντίστοιχα. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν εμφανίζονται εμπλουτισμένα στην ιπτάμενη τέφρα της Αχλάδας σε σχέση με το φλοιό της γης, και τις τέφρες παγκοσμίως. Φαίνεται επίσης ότι είναι συνδεδεμένα με τα ανόργανα αργιλοπηριτικά συστατικά του λιγνίτη και τον μουλλίτη και το άμορφο υλικό της ιπτάμενης τέφρας. Τόσο τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού όσο και αυτά των εκλεκτικών εκχυλίσεων ενισχύουν την υπόθεση ότι τα μέταλλα που μελετήθηκαν συνδέονται με το άμορφο υλικό της ιπτάμενης τέφρας.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Ιπτάμενη τέφρα

Σπάνιες Γαίες

Λίθιο

Μαγνητικός διαχωρισμός

Εκλεκτική εκχύλιση

Abstract:

The present work aims to investigate distribution and mode of occurrence of critical elements in lignite fly ash from Achlada, Florina. The elements studied were Li and Ce and La as representative of light rare earths elements. Magnetic separation and selective extractions were employed to investigate the elements distribution. The procedure followed was:

1. Fly ash characterization:
 - Mineralogy by powder X-ray diffraction (XRD)
 - Chemical analysis (major elements) by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (XRF)
 - Li, La and Ce determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
2. Magnetic Separation
3. Selective extractions with HCl and HF

XRD and ICP-MS were also applied to magnetic separation products as well as to extraction residues.

The fly ash sample contents in Li, La, and Ce are 251, 79, and 151 mg/kg respectively. The metals studied appear enriched, in the studied fly ash, in relation to the earth's crust and the ashes worldwide. They also appear to be associated with the inorganic aluminosilicate components of the lignite and mullite and the amorphous material of the fly ash.

KEY WORDS

Fly ash

Rare Earths

Lithium

Magnetic separation

Selective extraction

Εισαγωγή

Η συσσώρευση απορριμμάτων από την παραγωγική διαδικασία αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα της σύγχρονης εποχής. Παράλληλα, η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας απαιτεί ολοένα και περισσότερες ποσότητες μετάλλων, τα οποία απαιτούνται για διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως η κατασκευή υπολογιστών, ηλεκτρικών αυτοκινήτων, Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) κ.ά. Η εξόρυξη μετάλλων για τις ανάγκες της βιομηχανίας πρέπει να διατηρηθεί σε συγκεκριμένα πλαίσια λόγω των αυξανόμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η εύρεση εναλλακτικών πηγών πρώτης ύλης (δευτερογενείς πρώτες ύλες), όπως τα παραπροϊόντα της βιομηχανικής διαδικασίας [1].

Ένα από τα παραπροϊόντα, για τα οποία εντείνεται το ενδιαφέρον αξιοποίησης, είναι η ιπτάμενη τέφρα, η οποία είναι το παραπροϊόν από την καύση του γαιάνθρακα, που συγκρατείται και συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα που έχουν τοποθετηθεί για τη προστασία του περιβάλλοντος στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [1]. Τα αποτελέσματα ερευνών των τελευταίων ετών έχουν δείξει ότι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από την καύση γαιάνθρακα περιέχουν μέταλλα στρατηγικής σημασίας, όπως οι Σπάνιες Γαίες και το Λίθιο, τα οποία μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν [2,8,11,14,15,22]. Ο συγκεκριμένος τρόπος δράσης αναπτύσσεται στο πλαίσιο της Κυκλικής Οικονομίας, στόχος της οποίας είναι η αξιοποίηση των αποβλήτων/παραπροϊόντων ως πηγή ανάκτησης χρήσιμων μετάλλων (δευτερογενείς πρώτες ύλες) και επαναχρησιμοποίησής τους στην παραγωγική διαδικασία.

Μια από τις τεχνικές που προτείνονται με ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ανάκτηση κρίσιμων μετάλλων από την ιπτάμενη τέφρα είναι η υδρομεταλλουργία, έναντι της πυρομεταλλουργίας η οποία χρησιμοποιείται εξίσου. Παρουσιάζει ένα σημαντικό εύρος πλεονεκτημάτων συγκριτικά με την πυρομεταλλουργία, όπως ικανοποιητικά ποσοστά ανάκτησης μετάλλων με χαμηλό κόστος και μικρό περιβαλλοντικό αποτύπωμα [1,2,34]. Για το σχεδιασμό αποδοτικών μεθόδων ανάκτησης των μετάλλων στρατηγικής σημασίας είναι σημαντικό να είναι γνωστά η ορυκτολογική σύσταση, τα κύρια στοιχεία και οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο υλικό από το οποίο πρόκειται να ανακτηθούν. Σε αυτό το πλαίσιο ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της κατανομής Li, La και Ce, στην ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας, με μεθόδους εμπλουτισμού και εκλεκτικές εκχυλίσσεις. Ως μέθοδος εμπλουτισμού επιλέχθηκε ο μαγνητικός διαχωρισμός και οι εκλεκτικές εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκαν με επίδραση υδροχλωρικού και υδροφθορικού οξέος.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν:

1. Χαρακτηρισμός του αρχικού δείγματος:
 - Ορυκτολογική ανάλυση περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)
 - Χημική ανάλυση (κύρια στοιχεία) με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)
 - Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Li, La και Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο κλάσμα (ICP-MS)
2. Μαγνητικός διαχωρισμός αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας
3. Εκλεκτικές εκχυλίσσεις με HCl και HF

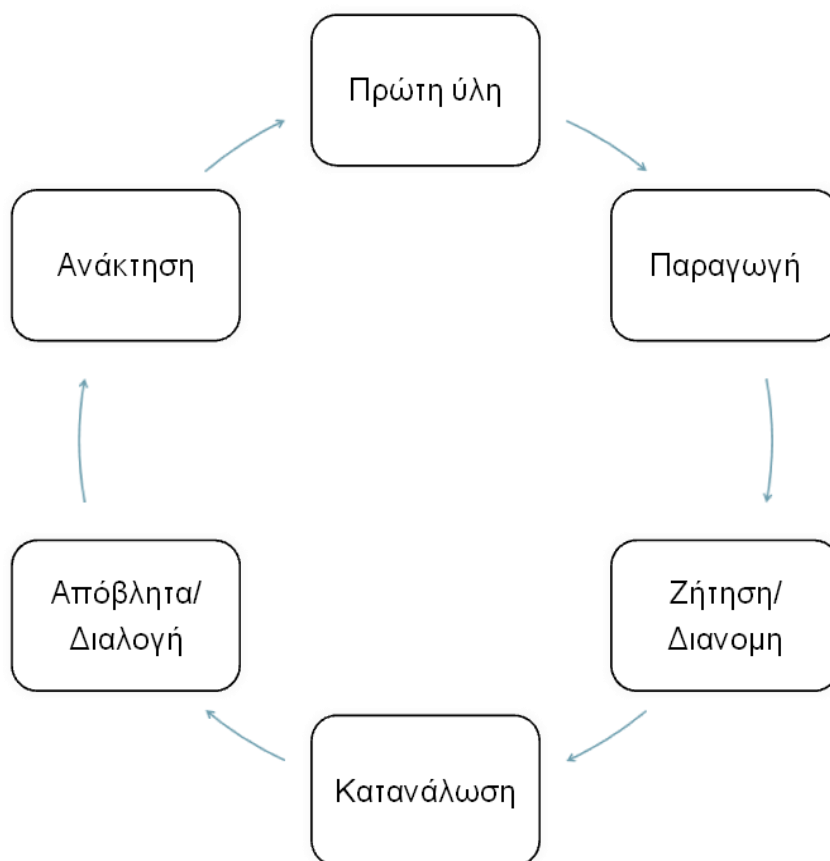
Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού και στα υπολείμματα από τις εκλεκτικές εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση και ποσοτικός προσδιορισμός Li, La και Ce με τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του αρχικού δείγματος.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στην κυκλική οικονομία, την ιπτάμενη τέφρα και τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας και περιγράφονται σύντομα οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα η επεξεργασία και η συζήτησή τους και ακολουθούν τα συμπεράσματα και η βιβλιογραφία.

1^ο Κεφάλαιο – Θεωρητικό μέρος

1.1 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι ένα παραγωγικό και καταναλωτικό μοντέλο που αποσκοπεί στην αύξηση της αποδοτικότητας των πρώτων υλών, μέσω της χρήσης των υλικών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, με παράλληλη ελαχιστοποίηση της χρήσης φυσικών πόρων [3]. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα υλικά και η ενέργεια που παράγονται σε μία παραγωγική διαδικασία πρέπει να γίνουν εισροές για άλλες διεργασίες μέσω της αξιοποίησης των αποβλήτων: είτε ως συστατικό είτε ως ανακτημένος πόρος για άλλη βιομηχανική διαδικασία ή ως αναγεννητικοί πόροι για τη φύση [5]. Ο κύριος στόχος είναι να δοθεί η δυνατότητα στις οικονομίες και τις κοινωνίες γενικότερα να γίνουν πιο αυτόνομες, βιώσιμες και συντονισμένες με το ζήτημα των περιβαλλοντικών πόρων [4]. Το σκεπτικό δεν είναι μόνο να μειωθεί το οικολογικό αντίκτυπο των βιομηχανιών και η ποσότητα των αποβλήτων, αλλά η παραγωγή αγαθών και υπηρεσιών στοχεύοντας στη βιώσιμη διαχείριση των πρώτων υλών και των πηγών ενέργειας [1].



Εικόνα 1. 1: Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας [1]

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας (Εικόνα 1.1) έχει αποκτήσει ξεχωριστό ενδιαφέρον στη διαχείριση της παραγωγικής διαδικασίας. Η συγκεκριμένη προσπάθεια ξεκινά από την αρχή

του κύκλου ζωής ενός προϊόντος: ο έξυπνος σχεδιασμός των προϊόντων και οι διαδικασίες παραγωγής μπορούν να βοηθήσουν στην εξοικονόμηση πόρων και ενέργειας και στην αποφυγή της αναποτελεσματικής διαχείρισης αποβλήτων. Η βιώσιμη διαχείριση των φυσικών πόρων έχει τεθεί ως ένας από τους κύριους στόχους των Ηνωμένων Εθνών στην Ατζέντα 2030 για την Βιώσιμη Ανάπτυξη [1,4]. Για την επίτευξη της βιωσιμότητας απαιτείται η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και της μόλυνσης και η σωστή διαχείριση των υλικών. Το στάδιο της ανάκτησης θεωρείται το πιο σημαντικό, ώστε να κλείσει ο κύκλος του συγκεκριμένου μοντέλου.

Βασικοί πυλώνες της κυκλικής οικονομίας αποτελούν το περιβάλλον, η οικονομία, η κοινωνία και η τεχνολογία. Το ενδιαφέρον των επιστημόνων έγκειται στον τρόπο με τον οποίο οι τρεις πρώτοι πυλώνες μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την τεχνολογική ανάπτυξη στα πλαίσια του ιδανικού μοντέλου κυκλικής οικονομίας [1]:

- Όσον αφορά τον πυλώνα του περιβάλλοντος, η βαρύτητα δίνεται στην ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από τις διαδικασίες εξόρυξης και αξιοποίησης των πρώτων υλών, ενώ παράλληλα βελτιστοποιείται η ενεργειακή απόδοση ακολουθώντας πιστά τους κανονισμούς λειτουργίας.
- Όσον αφορά την κοινωνία, παρουσιάζονται εμπόδια ως προς την εξέλιξη της βιώσιμης ανάπτυξης, διότι είναι έντονο το φαινόμενο της αντίστασης σε αρκετές χώρες λόγω της ευαισθητοποίησης των ανθρώπων ως προς την προστασία του περιβάλλοντος, έχοντας ως αποτέλεσμα να λειτουργεί σαν τροχοπέδη με την αυστηροποίηση των περιβαλλοντικών κανονισμών λειτουργίας. Για την ομαλή λειτουργία ενός οικονομικού μοντέλου παίζει σημαντικό ρόλο η συνιστώσα της κοινωνίας, η οποία οφείλει να στηρίξει την προσπάθεια ενός πιο «πράσινου» οικονομικού μοντέλου από το ποίο θα ωφεληθεί και η ίδια.
- Τέλος, ο πυλώνας της οικονομίας επηρεάζει ως προς τα γεωπολιτικά προβλήματα που εμφανίζονται σε χώρες με έντονο γεωλογικό ενδιαφέρον, τα οποία επηρεάζουν την τιμή και την διοχέτευση των μετάλλων στην παγκόσμια αγορά.

Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα [1]:

- η εξοικονόμηση φυσικών πηγών και ενέργειας,
- η μείωση των αποβλήτων για την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος,
- η δημιουργία νέων και αποτελεσματικών τρόπων παραγωγής και κατανάλωσης, οι οποίοι θα είναι φιλικόι προς το περιβάλλον και
- η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας.

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις πρόσφατης μελέτης, η εφαρμογή των αρχών της κυκλικής οικονομίας στην οικονομία της ΕΕ παρέχει τη δυνατότητα αύξησης του ΑΕΠ της ΕΕ κατά επιπλέον 0,5 % έως το 2030, με τη δημιουργία περίπου 700.000 νέων θέσεων εργασίας [6].

Η Κυκλική Οικονομία αποτελεί ευκαιρία και ανάγκη για την Ελλάδα. Εντάσσεται στη σχετική Ευρωπαϊκή στρατηγική και ανταποκρίνεται στα ελληνικά χαρακτηριστικά της οικονομίας. Αποτελεί μια μείζονα και επιτακτική αναγκαιότητα εξαιτίας της μεγάλης καθυστέρησης που παρουσιάζει η Ελλάδα αλλά και των περιορισμένων διαθέσιμων πόρων και των ιδιαίτερων γεωγραφικών χαρακτηριστικών της χώρας (πχ. νησιωτικότητα, απομακρυσμένες – ορεινές περιοχές). Από το 2018 πραγματοποιούνται συνεχείς προσπάθειες από την πολιτεία για την υιοθέτηση του μοντέλου της Κυκλικής Οικονομίας βασιζόμενοι σε τρεις βασικούς πυλώνες:

την βιώσιμη διαχείριση πόρων, την ενίσχυση της κυκλικής επιχειρηματικότητας και την κυκλική κατανάλωση. Οι κύριοι στόχοι που έχουν τεθεί στη χώρα μας στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής ατζέντας έως το 2030 είναι οι εξής [7]:

- Ενσωμάτωση κριτηρίων οικολογικού σχεδιασμού και ανάλυση κύκλου ζωής των προϊόντων
- Αποτελεσματική εφαρμογή της ιεράρχησης της διαχείρισης των αποβλήτων, προωθώντας την πρόληψη της δημιουργίας και ενθαρρύνοντας την επανάχρηση και ανακύκλωση.
- Δημιουργία και προώθηση οδών βελτίωσης ενεργειακής απόδοσης στις παραγωγικές διαδικασίες
- Επεξεργασία διαφανών και εφικτών δεικτών παρακολούθησης της υλοποίησης της μετάβασης

Οι στόχοι που έχουν τεθεί για την μείωση των αποβλήτων και της κατανάλωσης πρώτων υλών κρίνουν αναγκαία την βελτιστοποίηση των μεθόδων ανάκτησης των μετάλλων στρατηγικής σημασίας από δευτερογενείς πηγές, διότι παράλληλα αυξάνεται η αναγκαιότητα για διοχέτευση τους στη βιομηχανία. Μία από τις δευτερογενείς πηγές που συγκεντρώνουν ενδιαφέρον είναι η ιπτάμενη τέφρα, πάνω στην οποία έχουν βασιστεί υπεράριθμες μελέτες, ώστε να αξιοποιηθεί επιτυχώς. Βασικός στόχος των παραπάνω είναι η μέγιστη αξιοποίηση των παραπροϊόντων από τα οποία θα ανακτηθούν χρήσιμα μέταλλα και θα χρησιμοποιηθούν εκ νέου ως πρώτες ύλες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται για τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας, τις σπάνιες γαίες και το λίθιο, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν σε πολλούς τομείς, οι οποίοι αναπτύσσονται ραγδαία [8].

1.2 Ιπτάμενη Τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι προϊόν της καύσεως του άνθρακα στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας - συγκρατείται και αποτίθεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα που είναι τοποθετημένα στους καπναγωγούς, για λόγους προστασίας περιβάλλοντος. Καθώς το καύσιμο οδηγείται προς την ζώνη υψηλής θερμοκρασίας του λέβητα τα πτητικά συστατικά και ο άνθρακας καίγονται, τα ορυκτά συστατικά τήκονται και αιωρούνται στο καυσαέριο. Εγκαταλείποντας την ζώνη καύσεως και λόγω της απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας οι κόκκοι της τέφρας σταθεροποιούνται. Ένα τμήμα τους συσσωρεύεται σε μεγάλους κόκκους και συγκεντρώνεται στον πυθμένα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό τους μεταφέρεται με τα καυσαέρια και συγκρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα από όπου και συλλέγεται. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της βασίζονται στον τύπο γαιάνθρακα, τη θερμοκρασία καύσης και την τεχνική της, καθώς και το μέγεθος του υλικού τροφοδοσίας. Τα κύρια συστατικά των πυριτικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας είναι SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 , ενώ για τις ασβεστιτικές είναι το CaO [25].

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας ξεκίνησε εξ' αιτίας των περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούνται από την απόθεση μεγάλων ποσοτήτων που παράγονται ετησίως κατά την καύση των στερεών καυσίμων, αλλά και των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, που τις καθιστούν ένα υλικό κατάλληλο για διάφορες εφαρμογές.

Εκατοντάδες τόνοι ιπτάμενης τέφρας (≈ 750 εκατ.) παράγονται παγκοσμίως κάθε χρόνο, επομένως κρίνεται απαραίτητη η αξιοποίηση της για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς

λόγους [10]. Το ποσοστό αξιοποίησης της ανέρχεται μόλις στο 25% [11]. Έχει αποδειχτεί πειραματικά η περιεκτικότητα της σε μέταλλα στρατηγικής σημασίας, άρα θεωρείται ένα πολλά υποσχόμενο παραπροϊόν [1,2,8,11,15].

Τα οφέλη που παρουσιάζονται από την αξιοποίηση της είναι η μειωμένη χρήση φυσικών πόρων, χαμηλότερες εκπομπές βλαβερών αερίων και μείωση κόστους για την απομάκρυνση της ιπτάμενης τέφρας. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τόνο ιπτάμενης τέφρας ο οποίος αξιοποιείται πραγματοποιείται εξοικονόμηση ενέργειας η οποία μπορεί να ηλεκτροδοτήσει ένα μέσο νοικοκυριό για 24 ημέρες. Παράλληλα, ο χώρος ταφής αποβλήτων που αποδεσμεύεται αντιστοιχεί σε χώρο αποβλήτων που παράγει ο μέσος κάτοικος πόλης σε 450 ημέρες συνολικά και η μείωση εκπομπών CO₂ είναι ίση με τις εκπομπές ενός μέσου αυτοκινήτου για 2 μήνες [12].

Η πλειοψηφία των στοιχείων των σπάνιων γαιών στις ιπτάμενες τέφρες συνδέεται άμεσα με την αργιλοπυριτική (υαλώδη) φάση [2,13,23,32], η οποία διασπάται δύσκολα και απαιτείται έκπλυση με ισχυρά οξέα [25]. Επιπλέον, η ιπτάμενη τέφρα περιέχει πληθώρα ιχνοστοιχείων. Κατά την διάρκεια της καύσης του γαιάνθρακα, τα μέταλλα που περιλαμβάνονται στη δομή του υλικού συγκεντρώνονται στην ιπτάμενη τέφρα. Μπορούν να απορροφηθούν στην επιφάνεια της υαλώδους φάσης της τέφρας και να απομακρυνθούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες και παραμέτρους, όπως το pH, αναλογία στερεού προς υγρό, θερμοκρασία, τύπος αντιδραστήριου κ.ά. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες ανάκτησης [1,14,25] που βασίστηκαν στο μέρος της υαλώδους μορφής και στην εφαρμογή ισχυρών οξέων και αλκαλίων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, αναφέρονται μέθοδοι φυσικού διαχωρισμού για τον εμπλουτισμό των δειγμάτων (π.χ. μαγνητικός διαχωρισμός) [23].

1.3 Μέταλλα Στρατηγικής Σημασίας

Τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας ανέρχονται σε 90, εκ των οποίων τα 40 χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα στη βιομηχανία, όπως το λίθιο, κοβάλτιο, νικέλιο, σπάνιες γαίες κλπ. Τα στρατηγικά μέταλλα χρησιμοποιούνται σε σημαντικούς τομείς, όπου απαιτούνται εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως οι τηλεπικοινωνίες, Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, αεροναυπηγική, άμυνα κλπ. Έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και σε ορισμένες περιπτώσεις η ζήτηση ξεπερνά την προσφορά λόγω της ραγδαίας εξέλιξης στον τομέα της τεχνολογίας [1]. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία το ενδιαφέρον εστιάζεται στις σπάνιες γαίες La, Ce και το Li.

1.3.1 Σπάνιες Γαίες

Οι Σπάνιες Γαίες είναι μία ομάδα 17 μετάλλων, τα οποία αποτελούνται από 15 Λανθανίδες, το Ύτριο (Y) και το Σκάνδιο (Sc) (Εικόνα 1.2). Στις λανθανίδες περιλαμβάνονται τα εξής χημικά στοιχεία κατά αύξοντα ατομικό αριθμό La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, και Lu. Τα συγκεκριμένα στοιχεία παρουσιάζουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες μεταξύ τους λόγω της ηλεκτρονιακής διάταξης τους. Συνήθως εντοπίζονται σε ποσότητες, οι οποίες δεν κρίνονται αξιοποιήσιμες. Πιο συγκεκριμένα, η εξόρυξη των φυσικών συγκεντρώσεων δεν παρουσιάζει οικονομικό όφελος, ενώ παράλληλα το περιβαλλοντικό αποτύπωμα είναι υψηλό [15,35].

Οι σπάνιες γαίες συχνά κατηγοριοποιούνται σε δυο ομάδες, τις ελαφριές σπάνιες γαίες και τις βαριές. Ο διαχωρισμός τους έγινε με βάση το ατομικό τους βάρος και το γεγονός ότι τα στοιχεία κάθε ομάδας συναντώνται όλα σχεδόν πάντα μαζί. Οι ελαφριές σπάνιες γαίες ή LREE (Light Rare Earth Elements) περιλαμβάνουν τα χημικά στοιχεία Λανθάνιο (La), Δημήτριο (Ce), Πρασινοδύμιο (Pr), Νεοδύμιο (Nd), Προμήθειο (Pm), Σαμάριο (Sm), Ευρώπιο (Eu) και Γαδολίνιο (Gd). Οι βαριές σπάνιες γαίες ή HREE (Heavy Rare Earth Elements) περιλαμβάνουν τα χημικά στοιχεία Τέρβιο (Tb), Δυσπρόσιο (Dy), Όλμιο (Ho), Έρβιο (Er), Θούλιο (Tm), Υττέρβιο (Yb), Λουτήτιο (Lu) καθώς και το Ύτριο (Y), το οποίο παρά το μικρό ατομικό του βάρος μοιράζεται πιο πολλές ομοιότητες με τις HREE [17,20].

Οι σπάνιες γαίες παγκοσμίως βρίσκονται σε συγκεκριμένους τύπους κοιτασμάτων. Τα κοιτάσματα αυτά μπορεί να είναι πρωτογενή ή δευτερογενή. Δηλαδή να σχηματίστηκαν σε ένα γεωλογικό επεισόδιο ή το πρωτογενές κοίτασμα να υπέστη δευτερογενή διαφοροποίηση. Σε κάθε περίπτωση οι σπάνιες γαίες συναντώνται σε κοιτάσματα που ο σχηματισμός τους συνέβη σε βάθος εκατοντάδων χιλιομέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας και σε πετρώματα στα οποία αναδύθηκε ρευστό μανδυσικό υλικό (μάγμα) ή υδροθερμικά διαλύματα (ρευστά ποικίλης χημικής σύστασης με μεγάλο ποσοστό νερού) και μέσω ρωγμών και ασυνεχειών του πετρώματος κυκλοφόρησαν τα ρευστά και αντέδρασαν σχηματίζοντας κοιτάσματα που περιέχουν σπάνιες γαίες [16, 17, 18].

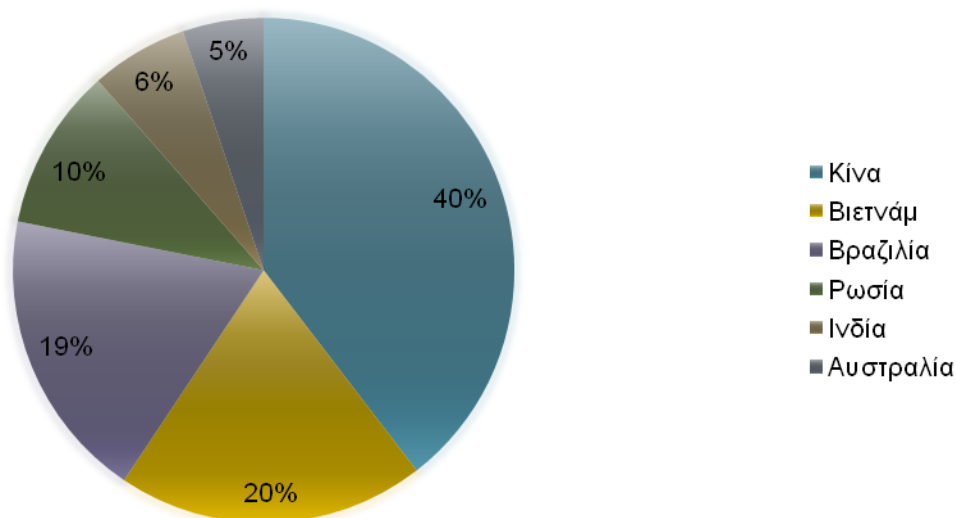
Η ραγδαία εξέλιξη της τεχνολογίας έχει αυξήσει τους τομείς, στους οποίους απαιτείται η χρήση σπάνιων γαιών, όπως ανεμογεννήτριες, υβριδικά και ηλεκτρικά οχήματα, κράματα μπαταριών, λείζερ κ.ά. Από την άλλη πλευρά, τίθεται το θέμα της προσφοράς και της ζήτησης των συγκεκριμένων στοιχείων, μιας και υπάρχουν σοβαρές ανησυχίες για ορισμένα στοιχεία από τα δεκαεπτά (π.χ. νεοδύμιο, τέρβιο, λανθάνιο κ.ά.) για τα οποία πιστεύεται ότι θα υπάρξει μελλοντικά μία δυσαναλογία. Γι' αυτούς τους λόγους, κρίνεται απαραίτητη η αξιοποίηση δευτερογενών πηγών [14,35].

H	Στοιχεία Σπανίων Γαιών																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Εικόνα 1.2: Οι Σπάνιες Γαίες στον Περιοδικό Πίνακα

Το 96% των αποθεμάτων των Σπάνιων Γαιών συγκεντρώνονται σε έξι διαφορετικές χώρες (Εικόνα 1.3):

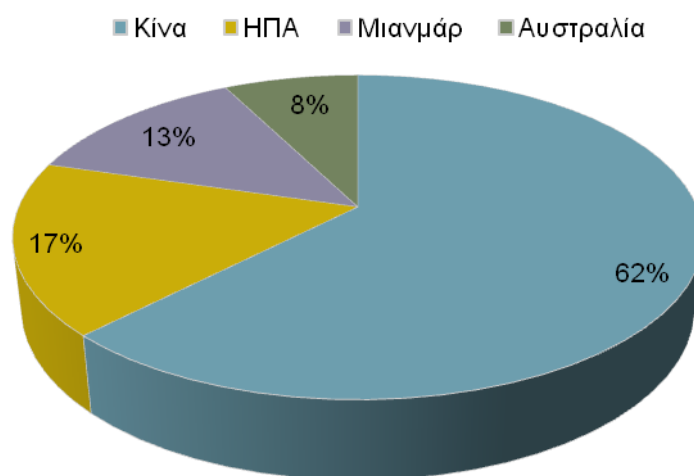
Κατανομή αποθεμάτων



Εικόνα 1.3: Κατανομή αποθεμάτων Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα

Σύμφωνα με την έκθεση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής το 2017, η Κίνα έχει την μεγαλύτερη επιρροή στον παγκόσμιο εφοδιασμό βασικών πρώτων υλών. Ως εκ τούτου, ένα πρωτογενές σχέδιο δράσης από την Ευρωπαϊκή Ένωση θα περιλαμβάνει ενέργειες ανεξαρτητοποίησης της στην προμήθεια κρίσιμων μετάλλων, αξιοποιώντας δευτερογενείς πηγές [15]. Ενώ η παραγωγή των σπάνιων γαιών διαμοιράζεται σε τέσσερις διαφορετικές χώρες (Εικόνα 1.4):

Παραγωγή Σπάνιων Γαιών



Εικόνα 1.4: Παραγωγή Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα

Από τις παραπάνω χώρες μόνο η Κίνα έχει καταφέρει να συνδυάσει επιτυχώς τον αριθμό των αποθεμάτων με την εξορυκτική διαδικασία χάρη στην τεχνογνωσία που διαθέτει, ενώ οι υπόλοιπες χώρες συνεχίζουν τις έρευνες για την επίτευξη της εξισορρόπησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν η Αυστραλία και οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, στις οποίες ο όγκος παραγωγής ξεπερνά το σύνολο αποθεμάτων που έχει εντοπιστεί στο υπέδαφος της εκάστοτε χώρας. Από την άλλη πλευρά, η έλλειψη καθολικής διαθεσιμότητας διαμορφώνει τις τιμές των υλικών, οι οποίες υπόκεινται σε πολύ γρήγορες αυξήσεις [19,33].

Σπάνιες γαίες έχουν εντοπιστεί σε πληθώρα παραπροϊόντων. Εντοπίζονται σε προϊόντα καύσης γαιάνθρακα (π.χ. ιπτάμενη τέφρα), παραπροϊόντα βιομηχανίας και ηλεκτρονικά απόβλητα από μελέτες, οι οποίες πραγματοποιούνται για την εύρεση κατάλληλων τρόπων ανάκτησης μετάλλων στρατηγικής σημασίας [1,9,13]. Έχουν δοκιμαστεί σε εργαστηριακό επίπεδο διάφορες προσεγγίσεις για την ανάκτηση τους, όπως η πυρομεταλλουργία, η υδρομεταλλουργία κ.ά, βασιζόμενοι στη φύση του υλικού και στη χημική του ανάλυση. Σημαντικός παράγοντας για την έκβαση της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση του αρχικού δείγματος [26]. Ο προσδιορισμός της συνολικής περιεκτικότητας των στοιχείων ενδιαφέροντος και πιο συγκεκριμένα η χημική μορφή τους θα συνεισφέρει στο σωστό σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας και την επιλογή των πιο κατάλληλων επιμέρους κλασμάτων του αρχικού δείγματος για την περαιτέρω ανάκτηση [19].

1.3.2 Λίθιο (Li)

Όπως και οι Σπάνιες Γαίες, έτσι και το λίθιο κρίνεται μέταλλο στρατηγικής σημασίας για τον χώρο της βιομηχανίας κυρίως λόγω της αυξανόμενης ζήτησης είτε για ελαφρύτερες και ισχυρότερες μπαταρίες είτε για επαναφορτιζόμενες. Ανήκει στα αλκαλιμέταλλα, δηλαδή στην ομάδα 1 του περιοδικού πίνακα. Ομοίως με τα υπόλοιπα αλκαλιμέταλλα, το λίθιο έχει ένα και μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους, το οποίο μπορεί εύκολα να αποβάλλει, σχηματίζοντας κατιόν. Εξαιτίας αυτού του φαινομένου, θεωρείται καλός αγωγός τόσο της θερμότητας όσο και του ηλεκτρισμού [22]. Είναι, ακόμη, το ελαφρύτερο μέταλλο, αλλά και το ελαφρύτερο στερεό χημικό στοιχείο γενικότερα

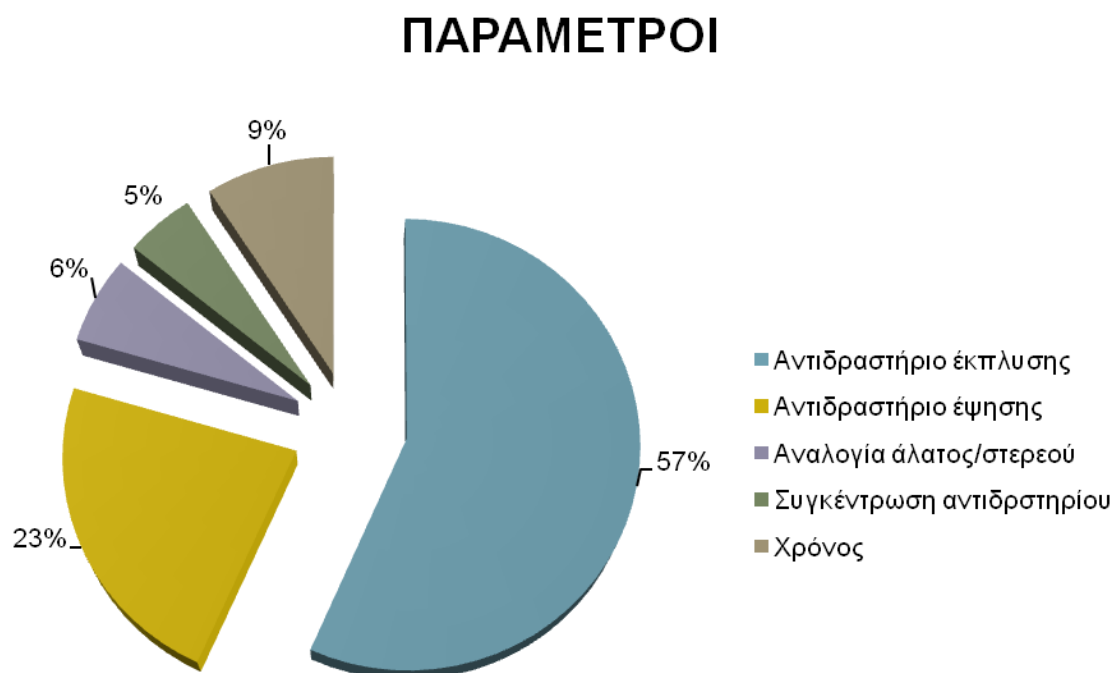
Σύμφωνα με το εγχειρίδιο του λιθίου και του φυσικού ασβεστίου (Handbook of Lithium and Natural Calcium): «Το λίθιο είναι σχετικά σπάνιο χημικό στοιχείο, παρόλο που βρίσκεται σε πολλά πετρώματα και σε κάποιες άλμες, γιατί πάντοτε βρίσκεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Υπάρχει μεγάλος αριθμός λιθιούχων ορυκτών και κοιτασμάτων άλμης, αλλά σχετικά λίγα από αυτά έχουν ενεργή ή δυνητική εμπορική αξία. Πολλά κοιτάσματα είναι πολύ μικρά σε μέγεθος, ενώ άλλα έχουν πολύ χαμηλή συγκέντρωση λιθίου».

Έχει ευρεία διασπορά στη Γη, όμως δεν έχει βρεθεί στη φύση στη στοιχειακή του μορφή, εξαιτίας της υψηλής χημικής δραστηριότητάς του. Αποθέματα λιθίου υπάρχουν σε 5 ηπείρους: Βόρεια Αμερική, Νότια Αμερική, Αφρική, Ασία και Αυστραλία. Όπως δείχνει η Εικόνα 1.5, ωστόσο, υπάρχουν αποθέματα σε 5 ηπείρους, αλλά η μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι στη Νότια Αμερική [19].

ΧΩΡΑ	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ
ΗΠΑ	1000000
ΑΡΓΕΝΤΙΝΗ	2700000
ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	6200000
ΒΡΑΖΙΛΙΑ	250000
ΚΑΝΑΔΑΣ	930000
ΧΙΛΗ	9300000
ΚΙΝΑ	2000000
ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ	60000
ΖΙΜΠΑΜΠΟΥΕ	310000

Εικόνα 1.5: Αποθέματα λιθίου σε παγκόσμια κλίμακα (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2023)

Οι παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία ανάκτησης λιθίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.6, καθώς και το ποσοστό κατά το οποίο την επηρεάζουν [15]:



Εικόνα 1.6: Παράμετροι που επηρεάζουν τη διαδικασία ανάκτησης λιθίου

Το λίθιο χρησιμοποιείται σε ποικίλες βιομηχανίες, όπως αυτή των κεραμικών, του γυαλιού, των μπαταριών, των λιπαντικών και στην παραγωγή πρωτογενούς αλουμινίου. Επίσης η ποσότητα λιθίου που χρησιμοποιείται στις μπαταρίες αυξάνεται κατά 20% ετησίως τα τελευταία χρόνια και δεν δείχνει κανένα σημάδι επιβράδυνσης. Η εκτίμηση της ζήτησης του λιθίου με την πάροδο των ετών παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.7:



Εικόνα 1.7: Παρούσα και μελλοντική ζήτηση λιθίου στην αγορά (Deutsche Bank Markets Research – Lithium 101)

Τα βέβαια παγκόσμια αποθέματα λιθίου το 2023 εκτιμήθηκαν από τη Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (US Geological Survey) σε 1 εκατομμύριο τόνους, αν και είναι εξαιρετικά δύσκολο να εκτιμηθούν με ακρίβεια τα πραγματικά παγκόσμια αποθέματα. Προς το παρόν, τα μεγαλύτερα γνωστά αποθέματα λιθίου βρίσκονται στη Νότια Αμερική, κατά μήκος της οροσειράς των Άνδεων. Η Χιλή είναι η πρώτη παραγωγός χώρα λιθίου παγκοσμίως. Δεύτερη είναι η Αυστραλία. Και οι δυο αυτές χώρες παίρνουν το λίθιο που παράγουν από αλυκές σε αλμυρές λίμνες. Στις ΗΠΑ το λίθιο επίσης λαμβάνεται από κάποιες αλυκές σε αλμυρές λίμνες στη Νεβάδα. Ωστόσο, το μισό των γνωστών παγκόσμιων αποθεμάτων βρίσκεται στη Βολιβία, μια χώρα που βρίσκεται στην κεντρική ανατολική πλαγιά των Άνδεων [19].

1.4 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)

Η μέθοδος ορυκτολογικής ανάλυσης XRD (X-Ray Diffraction) στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων Χ. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων. Τα ορυκτά που απαρτίζουν το δείγμα προσδιορίζονται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και οι συγκεντρώσεις τους από τις αντίστοιχες εντάσεις. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται εκτενώς για την αξιολόγηση της κρυσταλλογραφίας και της δομής των δειγμάτων πριν και μετά την κάθε υφιστάμενη επεξεργασία [21,28].

Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι [21,28]:

- Ισχυρή και γρήγορη τεχνική για τον εντοπισμό ενός άγνωστου ορυκτού
- Παρέχει ακριβή προσδιορισμό ορυκτών
- Απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία δείγματος
- Οι μονάδες XRD είναι ευρέως διαθέσιμες

Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι παρέχει πληροφορίες που καμία άλλη τεχνική φασματοσκοπίας δεν μπορεί να προσφέρει, καθώς δεν εντοπίζει μόνο τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα αλλά και την ένωση στην οποία βρίσκονται.

Ο εντοπισμός άγνωστων στερεών είναι κρίσιμος για μελέτες στη γεωλογία, την περιβαλλοντική επιστήμη, την επιστήμη των υλικών, τη μηχανική και τη βιολογία [28].

1.5 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Η μέθοδος ED-XRF (Energy Dispersive X-ray fluorescence) ανήκει στην κατηγορία μεθόδων στοιχειακής ανάλυσης ενός δείγματος. Βασίζεται στην αρχή του φθορισμού ακτίνων X. Χρησιμοποιείται συνήθως για την ανάλυση κύριων στοιχείων σε υλικά γεωλογικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος [27,28].

Όταν ένα δείγμα ακτινοβολείται από τις ακτίνες X που δημιουργούνται στην πηγή ακτίνων X (πρωτογενείς), το φωτο-ηλεκτρικό φαινόμενο του κάθε στοιχείου που περιέχεται στο δείγμα καταγράφεται στο φάσμα. Οι φθορίζουσες ακτίνες X (δευτερογενείς) που δημιουργούνται από το δείγμα, περνούν από ένα φασματόμετρο, με το οποίο προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος και μετρώνται οι εντάσεις τους [27].

Η εκπεμπόμενη αυτή ακτινοβολία περιλαμβάνει χαρακτηριστικές κορυφές ακτίνων-X που οφείλονται στα κύρια, δευτερεύοντα και ιχνοστοιχεία που περιέχει το δείγμα. Έτσι, είναι δυνατή η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος. Επιλέγεται μία χαρακτηριστική γραμμή εκπομπής, η οποία ανιχνεύεται και επεξεργάζεται, ώστε να προκύψει η σχετική ένταση και τέλος, μετατρέπεται σε στοιχειακή συγκέντρωση [27].

Τα διάφορα είδη της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X διακρίνονται με βάση το είδος της πρωταρχικά χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας καθώς και του συστήματος ανίχνευσης και συγκεκριμένα διακρίνονται τα εξής δύο μεγάλα είδη [27]:

1. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X με διασπορά μήκους κύματος (Wavelength Dispersive, WD-XRF ή WDS)
2. Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X με διασπορά ενέργειας (Energy Dispersive, ED-XRF ή EDS)

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι [27,28]:

- 1) δυνατότητα ανάλυσης όλων των υλικών (στερεά, υγρά κ.ά.),
- 2) ταυτόχρονη ανάλυση κύριων και δευτερευόντων στοιχείων,
- 3) μη καταστρεπτική τεχνική ως προς το δείγμα,
- 4) εύκολη πρόσβαση λόγω της ευρείας χρήσης του σε εργαστήρια

Επομένως, η συγκεκριμένη μέθοδος παίζει σημαντικό ρόλο στη γεωχημική έρευνα λόγω της εύκολης διαδικασίας και της μέτρησης πολλαπλών στοιχείων εντός λίγων λεπτών.

1.6 Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες για ποσοτικό έλεγχο κρίσιμων μετάλλων σε δείγματα προτιμάται η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Η συγκεκριμένη μέθοδος κατατάσσεται στις μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης στοιχείων ενός δείγματος [24,28,29].

Βασίζεται στη φασματοσκοπία μάζας για τη μέτρηση των στοιχείων. Χρησιμοποιείται ως πηγή ιοντισμού πλάσμα Ar, στο οποίο ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων Ar έχουν ιοντιστεί, για να μετατρέψει το εισαγόμενο δείγμα σε ιόντα, τα οποία θα μετρηθούν με τη χρήση ενός φασματόμετρου μάζας απευθείας [24]. Η υψηλή θερμοκρασία που παρέχεται διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομα τους.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος είναι τα εξής [24,29]:

- 1) χαμηλότερα όρια ανίχνευσης σε επίπεδο ppt,
- 2) μεγαλύτερα εύρη γραμμικής απόκρισης (έως εννέα τάξεις μεγέθους) και
- 3) πολύ πιο αποτελεσματική στον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλαπλών στοιχείων.

Από την άλλη πλευρά, υπάρχει πιθανότητα φασματικών παρεμβολών και αστάθειας λόγω υψηλών συγκεντρώσεων σε διαλυμένα στερεά και έχει υψηλό κόστος [24].

1.7 Μαγνητικός διαχωρισμός

Μαγνητικός διαχωρισμός είναι η μέθοδος εμπλουτισμού που εκμεταλλεύεται τη διαφορά στις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών. Όλα τα υλικά αντιδρούν με κάποιο τρόπο όταν βρεθούν σε ένα μαγνητικό πεδίο, μόνο που σε μερικά η αντίδραση αυτή είναι τόσο μικρή, που δε μπορεί πρακτικά να προσδιορισθεί. Τα υλικά χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, αναλόγως του εάν έλκονται ή απωθούνται από ένα μαγνητικό πεδίο [23,30]:

- Διαμαγνητικά ονομάζονται τα υλικά που απωθούνται από τις γραμμές ενός μαγνητικού πεδίου και οδεύουν προς τα σημεία όπου η ένταση του πεδίου εξασθενεί. Οι ασκούμενες δυνάμεις είναι κατά κανόνα πολύ μικρές και τα διαμαγνητικά υλικά πρακτικά δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό διαχωρισμό. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι ο NaCl, ο χαλαζίας SiO₂, ο αλβίτης NaAlSi₃O₈, η γύψος CaSO₄·2H₂O και τα μέταλλα Au, Ag, Bi.
- Παραμαγνητικά ονομάζονται τα υλικά που έλκονται από τις γραμμές ενός μαγνητικού πεδίου και οδεύουν προς τα σημεία όπου η ένταση του πεδίου αυξάνει. Πολλά παραμαγνητικά υλικά μπορούν να εμπλουτισθούν με μαγνητικούς διαχωριστές υψηλής έντασης. Παραμαγνητικά σώματα είναι ο αυγίτης (πυρόξενος) (Ca,Na)(Mg,Fe,Al)(Al,Si)₂O₆, ο ολιβίνης (Fe,Mg)₂SiO₄, ο βιοτίτης K(Mg,Fe)₃(OH)₂AlSi₃O₁₀.
- Σιδηρομαγνητικά υλικά είναι τέλος, μία κατηγορία παραμαγνητικών υλικών, που η δύναμη έλξης τους από τα μαγνητικά πεδία είναι πολύ μεγάλη, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα παραμαγνητικά υλικά. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν μεγάλη παραμένουσα μαγνήτιση, ακόμα και απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Μερικά από τα υλικά αυτής της κατηγορίας είναι ο σίδηρος, το νικέλιο, το κοβάλτιο, καθώς και κάποιες σπάνιες μεταλλικές γαίες και τα κράματά τους.

Τα μαγνητικά πεδία που χρησιμοποιούν οι μαγνητικοί διαχωριστές προέρχονται από ηλεκτρομαγνήτες ή από μόνιμους μαγνήτες. Οι μαγνητικοί διαχωριστές χωρίζονται σε διαχωριστές χαμηλής ή υψηλής έντασης, ανάλογα με το πεδίο που δημιουργούν. Χωρίζονται, ακόμη, σε υγρούς και ξηρούς μαγνητικούς διαχωριστές. Στους ξηρούς μαγνητικούς διαχωριστές το τροφοδοτούμενο μέταλλευμα είναι ξηρό ή σχεδόν ξηρό, ενώ στους υγρούς μαγνητικούς διαχωριστές η τροφοδοσία του μεταλλεύματος γίνεται υπό μορφή πολφού [30].

Ανεξάρτητα από τον τύπο των μαγνητικών διαχωριστών, υπάρχουν ορισμένα χαρακτηριστικά της σχεδίασής τους που είναι κοινά για όλους. Κατ' αρχήν, πρέπει να δημιουργείται ένα μαγνητικό πεδίο σε ένα χώρο, μέσω του οποίου να διέρχεται το υλικό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο χώρος αυτός τόσο δυσκολότερο είναι να δημιουργηθεί πεδίο υψηλής έντασης [30].

1.7.1 Υγρός μαγνητικός διαχωριστής υψηλής κλίσης πεδίου

Σε αυτό το είδος μαγνητών τοποθετείται ένα μέσο διαχωρισμού, το οποίο μπορεί να είναι μία μήτρα που περιέχει σιδερένιες μπίλιες ή ένα πλέγμα από σιδερένια σύρματα παράλληλα μεταξύ τους, μέσα στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από ηλεκτρικό ρεύμα. Οι γραμμές του μαγνητικού πεδίου συγκλίνουν προς τις επαφές των μέσων διαχωρισμού και στην επιφάνειά τους δημιουργούνται μεγάλες κλίσεις του πεδίου με αποτέλεσμα την αύξηση της δύναμης έλξης των μαγνητικών κόκκων πάνω σε αυτά. Η τροφοδοσία του μαγνήτη γίνεται με μορφή πολφού και σε μικρές δόσεις για να αποφευχθεί το φράξιμο των πόρων. Η απομάκρυνση του υλικού γίνεται σε δύο στάδια [30].

Αρχικά με έκπλυση με νερό του μέσου διαχωρισμού, και ενώ ο μαγνήτης είναι σε λειτουργία, απομακρύνεται το μη μαγνητικό προϊόν και συγκεντρώνεται ο πολφός από το κάτω μέρος του μέσου διαχωρισμού σε σκεύος συλλογής. Στη συνέχεια και αφού έχει τεθεί εκτός λειτουργίας ο μαγνήτης γίνεται έκπλυση, με νερό, του μέσου διαχωρισμού για να συλλεχθεί και το μαγνητικό προϊόν.

1.8 Εκλεκτικές εκχυλίσσεις

Στο κομμάτι το οποίο αφορά την εκλεκτική εκχύλιση του δείγματος με οξέα προτείνεται, σε γενικές γραμμές, συνδυασμός οξέων, η οποία παρέχει άμεσες πληροφορίες για την ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων και εκτιμάται η δυσκολία ανάκτησης [25,28]. Μία ιδανική προσέγγιση πρέπει να εγγυάται [28]:

- την χρήση φιλικών προς το περιβάλλον αντιδραστηρίων,
- την εύκολη διαχείριση τους και
- προσιτές οικονομικά διαδικασίες

Μέσω μελετών έχει ερευνηθεί η σημασία διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν τη διαδικασία της έκπλυσης όπως η αναλογία διαλύματος/δείγματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος, το είδος και η συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου [2,8,11,25]. Εξαιτίας της σύνδεσης των κρίσιμων μετάλλων με το κρυσταλλικό περιεχόμενο ή την υαλώδη φάση, η ανάκτηση μέσω έκπλυσης με οξέα απαιτεί πολύ δραστικές συνθήκες [8]. Για τη μέγιστη αποτελεσματικότητα προτείνεται ο συνδυασμός φυσικών και χημικών μεθόδων [2,11,25].

2^ο Κεφάλαιο – Πειραματικό μέρος

2.1 Δειγματοληψία υλικού

Το δείγμα ιπτάμενης τέφρας, το οποίο μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, προέρχεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στην περιοχή της Αχλάδας στην ευρύτερη περιοχή της Φλώρινας (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: Χάρτης νομού Φλώρινας με ακριβή προσδιορισμό της περιοχής της Αχλάδας

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν:

1. Χαρακτηρισμός του αρχικού δείγματος:
 - Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)
 - Χημική ανάλυση (κύρια στοιχεία) με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)
 - Ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε Li, La και Ce με φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο κλάσμα (ICP-MS)
2. Μαγνητικός διαχωρισμός αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας
3. Εκλεκτικές εκχυλίσσεις με HCl και HF

Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού και στα υπολείμματα από τις εκλεκτικές εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση και ποσοτικός προσδιορισμός

Li, La και Ce με τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του αρχικού δείγματος.

2.2 Χαρακτηρισμός δείγματος

Σε πρώτο στάδιο έγινε ημιποσοτικός προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας με XRD, προσδιορισμός της χημικής ανάλυσης (κύρια στοιχεία) με XRF και ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχόμενου Li, La, Ce με ICP-MS.

2.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με την τεχνική της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD) στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Το περιθλασίμετρο ακτίνων-X 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. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Diffrac EVA, ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό το Autoquan.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών που συμπεριλαμβάνονται στην ιπτάμενη τέφρα με την μέθοδο XRD χρειάστηκαν 0,03 g λειοτριβημένου (<75 μm) δείγματος και 15% πρότυπο, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το κορούνδιο.

2.2.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Η χημική ανάλυση XRF του δείγματος ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γεωχημείας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων στην Μονάδα Φασματοσκοπίας ακτίνων X φθορισμού και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το S2 Ranger της Bruker.

Για την ανάλυση απαιτείται η λειοτρίβηση του δείγματος (<75 μm). Έπειτα, κατασκευάζονται δισκία με εφαρμογή πίεσης ή κατασκευή δισκίων γυαλιού με σύντηξη στους 950-1100°C. Χρειάζονται 1-10 g δείγματος για την περαιτέρω ανάλυση στο όργανο μέτρησης.

Για την ανάλυση του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας πραγματοποιήθηκε η δεύτερη μέθοδος στους 1050°C. Χρησιμοποιήθηκε 1,5 g ιπτάμενης τέφρας, στα οποία προστέθηκαν ως συντηκτικό άνυδρο τετραβορικό λίθιο ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και μεταβορικό λίθιο (LiBO_2) σε αναλογία 50 προς 50, τα οποία ζυγίστηκαν και αναμίχθηκαν μαζί με το δείγμα με τη χρήση αχάτη. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε ειδική κάψα λευκόχρυσου στην οποία προστίθενται 4-5 σταγόνες από τον ρευστοποιητή (LiBr).

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την χημική ανάλυση πραγματοποιεί ανάλυση με διαχωρισμό της ενέργειας της ακτινοβολίας (EDS).

2.2.3 Προσδιορισμός Li, La, Ce με ICP-MS

Για την ανάλυση του δείγματος με τη μέθοδο ICP-MS απαιτείται πλήρης διαλυτοποίηση της ιπτάμενης τέφρας, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Οι αναλύσεις των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν σε ιδιωτικό αναλυτικό εργαστήριο στην Αθήνα (Αναλυτικά Εργαστήρια Αθηνών Α.Ε.).

Για την διαλυτοποίηση με επίδραση οξέων χρησιμοποιήθηκε πυκνό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl), υδροφθορικού οξέος (HF) και νιτρικού οξέος (HNO₃). Χρησιμοποιούνται χωνευτήρια από Teflon. Αναμειγνύονται 0,125 g δείγματος ιπτάμενης τέφρας, 10 mL HNO₃ και 30 mL HF. Απαιτείται ήπια θέρμανση με το μείγμα των οξέων μέχρι εξάτμισης του υγρού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με 2,5 mL HCl και 2,5 mL HNO₃ και θέρμανση έως ότου εξατμιστεί το υγρό. Πραγματοποιείται εκ νέου προσθήκη 2,5 mL HCl και 2,5 mL HNO₃ και αραίωση μέχρι τα 25 mL. Ακολουθεί εξάτμιση έως τα 17,5 mL και έπειτα μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, όπου θα πραγματοποιηθεί αραίωση μέχρι την χαραγή και μεταφορά σε πλαστική φιάλη, στην οποία θα φυλαχτεί στο ψυγείο για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων.

Για τον έλεγχο της ακρίβειας της τεχνικής αναλύθηκαν τα πρότυπα αναφοράς 1633b και JR2.

2.3 Μαγνητικός διαχωρισμός

Με τη μέθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού το αρχικό δείγμα ταξινομείται σε επιμέρους κλάσματα ανάλογα με την μαγνητική τους διαπερατότητα. Πραγματοποιήθηκε υγρός μαγνητικός διαχωρισμός κάνοντας χρήση του υγρού ηλεκτρομαγνητικού διαχωριστή υψηλού πεδίου κλίσης πεδίου του εργαστηρίου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων (Εικόνα 2.1).

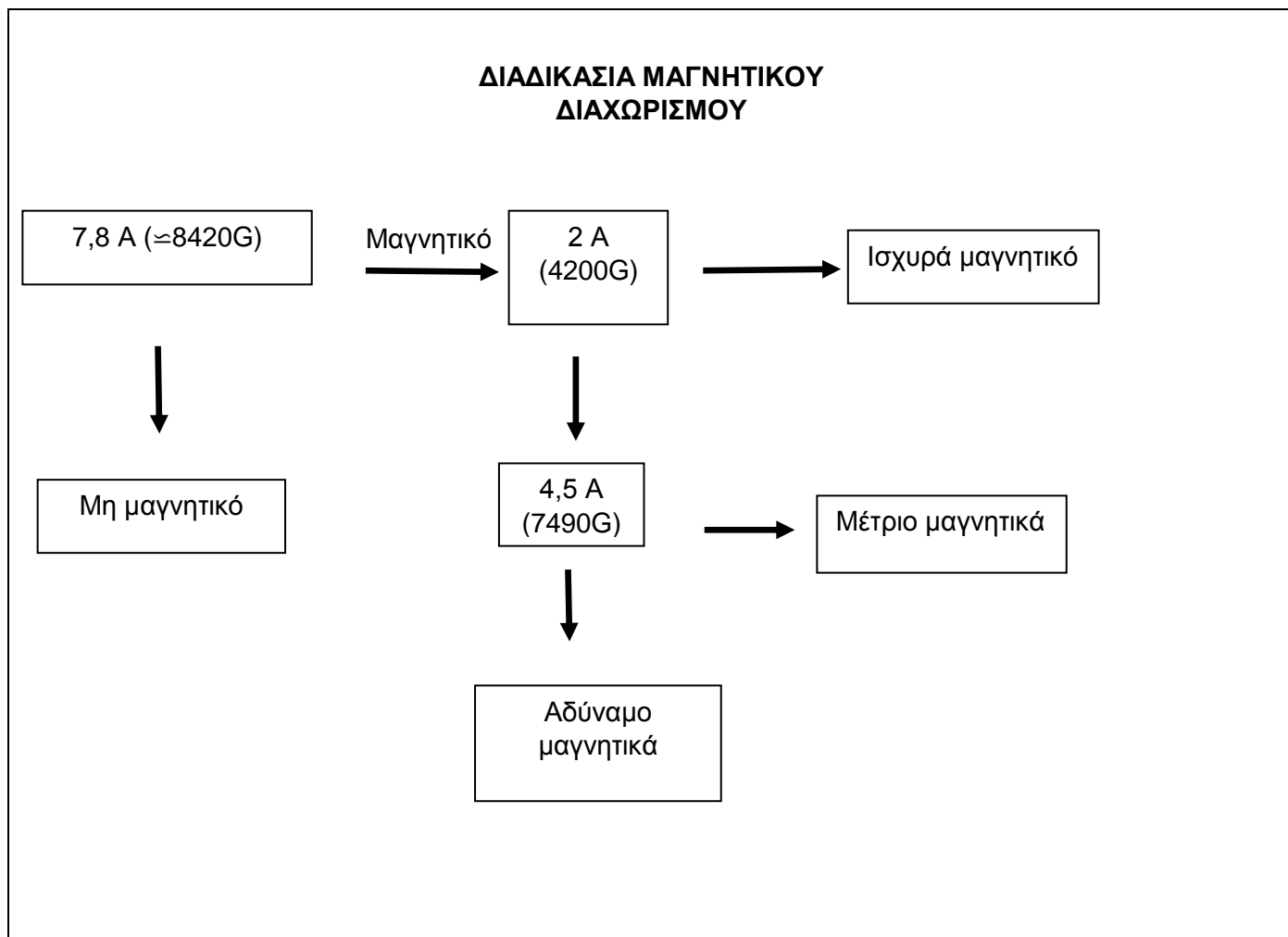
Ποσότητα 45g δείγματος προστέθηκε σε 250mL απιονισμένου νερού και έγινε ανάδευση ώστε να δημιουργηθεί ένας πολφός. Ο πολφός αυτός διήλθε από τον μαγνητικό διαχωριστή στη μέγιστη δυνατή έντασή ρεύματος του 7,8A (≈ 8420 G), έτσι ώστε να συγκρατήσει όλο το μαγνητικό υλικό και να ξεχωρίσει το μη μαγνητικό. Αφού γίνει η συλλογή του μη μαγνητικού κλάσματος, ακολουθεί μηδενισμός της έντασης και ξέπλυμα του δοχείου ώστε να συλλεχθεί το μαγνητικό κλάσμα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση και ξήρανση του μη μαγνητικού κλάσματος και αποθηκεύτηκε (ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ).

Πραγματοποιήθηκε δεύτερος μαγνητικός διαχωρισμός, όπου το μαγνητικό κλάσμα του πρώτου διαχωρισμού πέρασε πάλι υπό μορφή πολφού σε αρκετά χαμηλή ένταση ρεύματος 2A (4200 G). Με τον διαχωρισμό αυτόν συγκρατείται στο μαγνητικό κλάσμα μόνο το πολύ μαγνητικό υλικό το οποίο και μετά από διήθηση και ξήρανση αποθηκεύτηκε (ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ένας τρίτος μαγνητικός διαχωρισμός στο υλικό (ασθενές μαγνητικό) που δεν συγκρατήθηκε από το δεύτερο μαγνητικό διαχωρισμό. Η ένταση του ρεύματος ορίστηκε στα 4,5A (7490G) και το ασθενές μαγνητικό κλάσμα του δεύτερου διαχωρισμού χωρίστηκε σε δύο επιμέρους κλάσματα, το μαγνητικό που

ονομάστηκε ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ και το μη μαγνητικό που ονομάστηκε ΑΔΥΝΑΜΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ. Και τα δύο αυτά κλάσματα διηθήθηκαν, ξηράθηκαν και αποθηκεύτηκαν.

Στη συνέχεια αυτά τα 4 επιμέρους προϊόντα που συλλέχθηκαν, ζυγίστηκαν, προσδιορίστηκε η ορυκτολογική τους σύσταση, και πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των στοιχείων Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS. Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης υπολογίστηκε η κατανομή του άμορφου υλικού και των αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού και από αυτά της ICP-MS η κατανομή των μετάλλων Li, La και Ce.



Εικόνα 1.8: Διάγραμμα διαδικασίας μαγνητικού διαχωρισμού

2.4 Εκλεκτικές εκχυλίσσεις

Πραγματοποιήθηκαν εκλεκτικές εκχυλίσσεις με HCl και HF στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας. Το δείγμα υπέστη χημική επεξεργασία που στοχεύει στην εκλεκτική δράση χημικών αντιδραστηρίων με τα στεία που συνοδεύουν το χρήσιμο συστατικό του μεταλλεύματος. Το HCl χρησιμοποιείται για την εκλεκτική διαλυτοποίηση του ασβεστίτη, ενώ το HF αντιδρά σε μεγάλο βαθμό με το πυρίτιο και την αργιλοπυριτική φάση, η οποία συνδέεται άρρηκτα με το άμορφο υλικό του δείγματος (glassphase) και ο στόχος της αντίδρασης είναι η διαφοροποίηση του από το υπόλοιπο δείγμα [23,25].

4 g δείγματος ιπτάμενης τέφρας αναμειγνύονται με 10% HCl. Η αναλογία είναι 1 g δείγματος με 100 mL HCl. Πραγματοποιείται ανάμειξη, θέρμανση στους 60°C και ανάδευση σε κλειστό δοχείο για 24 ώρες. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό και εν συνεχεία, ξήρανση του δείγματος στους 62°C.

Έπειτα, στο στερεό υπόλειμμα από την επίδραση με HCl γίνεται επίδραση με HF. Πιο συγκεκριμένα, 3,17 g στερεού υπολείμματος αναδεύονται με 20 mL 4% HF για 24 ώρες και πραγματοποιείται διαχωρισμός διαλύματος και στερεού με διήθηση υπό κενό και στη συνέχεια ξήρανση στους 62°C. Το στερεό υπόλειμμα έπειτα από την έκπλυση με HF ανέρχεται σε 2,74 g.

Στο στερεό υπόλειμμα των εκχυλίσεων πραγματοποιήθηκαν ορυκτολογική ανάλυση (XRD) και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος με ICP-MS.

3^ο Κεφάλαιο – Αποτελέσματα

3.1 Χαρακτηρισμός δείγματος

3.1.1 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης με την μέθοδο XRD

Η ορυκτολογική ανάλυση με τη μέθοδο XRD του αρχικού δείγματος της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Ορυκτολογική σύσταση (ημιποσοτική) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	
ΟΡΥΚΤΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ %
ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	1
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	1
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	2
ΑΣΤΡΙΟΙ	9
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	8
ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ	3
ΠΥΡΟΞΕΝΟΙ	2
ΜΟΥΛΛΙΤΗΣ	11
ΑΜΟΡΦΟ	63

Στο αρχικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας επικρατεί κυρίως το άμορφο υλικό (63%), ακολουθούν οι άστριοι (9%), ο μουλλίτης (11%) και ο χαλαζίας (8%).

Επικρατεί το άμορφο υλικό, το οποίο πρέπει να απομονωθεί από τα υπόλοιπα στοιχεία και μέσω επεξεργασίας να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των κρίσιμων μετάλλων. Παράλληλα, η υψηλή περιεκτικότητα του άμορφου υλικού και των αργιλούχων ορυκτών (άστριοι και μουλλίτης) μαρτυρούν την ύπαρξη σπάνιων γαιών και Li με βάση την βιβλιογραφία [2,14,23,25]. Τόσο το άμορφο περιεχόμενο όσο και οι κρυσταλλικές φάσεις που εντοπίστηκαν είναι χαρακτηριστικές για τις Ιπτάμενες Τέφρες. Καταγράφονται ορυκτά της ομάδας των πυροξένων και των μαρμαρυγιών τα οποία θα μπορούσαν να φιλοξενούν λίθιο στη δομή τους (πχ μοσχοβίτης και διοψίδιος) [36]. Τα παραπάνω δεδομένα έρχονται σε συμφωνία με την διεθνή βιβλιογραφία [2,14,23,25].

3.1.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας σε κύρια στοιχεία από τη χημική ανάλυση με XRF του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Η περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (οξειδία%) και η απώλεια πύρωσης (LOI) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ %
SiO ₂	47,5
Al ₂ O ₃	30,3
Fe ₂ O ₃	7,9
CaO	4,3
MgO	2,8
SO ₃	0,6
K ₂ O	2,9
P ₂ O ₅	0,2
Na ₂ O	1,2
TiO ₂	0,9
MnO	0,1
LOI	1,5
TOTAL	99,9

Στα αποτελέσματα του Πίνακα 3.2 κυριαρχούν τα στοιχεία SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ με ποσοστά 47,5%, 30,3% και 7,9% αντίστοιχα. Είναι αρκετά σύνηθες τα συγκεκριμένα στοιχεία να κυριαρχούν ποσοστιαία σε δείγματα πυριτικής ιπτάμενης τέφρας και το άθροισμα τους να είναι αρκετά υψηλό [25]. Αυτή η χημική ανάλυση βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με την ορυκτολογική ανάλυση του δείγματος. Η υψηλή περιεκτικότητα σε Al συνδέεται [2,14,23,25,36] με υψηλά περιεχόμενα Li και σπάνιων γαιών, αφού τα μέταλλα αυτά τείνουν να εμφανίζονται στο άμορφο υλικό και τα αργιλοπυριτικά ορυκτά.

3.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης ICP-MS παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.:

Πίνακας 3.3: Ανάλυση ICP-MS του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αχλάδας

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ICP-MS			
Δείγμα	Li (mg/kg)	La (mg/kg)	Ce (mg/kg)
Ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας	251	79	151

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3., στην ιπτάμενη τέφρα Αχλάδας η συγκέντρωση Li είναι υψηλότερη συγκριτικά με τα άλλα δύο στοιχεία.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [31,32], η μέση τιμή συγκέντρωσης των στοιχείων Li, La και Ce σε ιπτάμενες τέφρες, που προέρχονται από την καύση γαιάνθρακα, ισούται με 66, 69 και 130 mg/kg αντίστοιχα (Πίνακας 3.4). Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων La και Ce είναι πολύ κοντά με τη μέση τιμή κατά 12,66% και 13,91% αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση του Li είναι μεγαλύτερη κατά 73,7%.

Παράλληλα, η μέση τιμή της περιεκτικότητας των στοιχείων Li, La και Ce στον φλοιό της Γης ισούται με 20, 30 και 60 mg/kg αντίστοιχα (Πίνακας 3.4). Η συγκέντρωση και των τριών στοιχείων στο αρχικό δείγμα της ιπτάμενης τέφρας (Πίνακας 3.3) είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με την μέση τιμή του κάθε στοιχείου. Ειδικότερα, η τιμή της συγκέντρωσης του Li είναι μεγαλύτερη κατά 92%, του La κατά 62,03% και του Ce κατά 60,67%.

Πίνακας 3.4: Περιεκτικότητες των μετάλλων παγκοσμίως (mg/kg)

	<u>ΦΛΟΙΟΣ ΤΗΣ ΓΗΣ</u>	<u>Ι.Τ. ΓΑΙΝΩΡΑΚΑ</u>
ΜΕΤΑΛΛΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ (mg/kg)	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ (mg/kg)
Li	20	66
La	30	69
Ce	60	130

Ως ελάχιστος βαθμός εξόρυξης για τα κοιτάσματα λιθίου (minimum mining grade) προτείνονται τα 80 mg/kg, ενώ για να θεωρηθούν ότι παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον (mining grade, economic grade) προτείνονται τα 120 mg/kg για τους άνθρακες της Κίνας [37]. Συγκριτικά, με την μέτρηση της συγκέντρωσης του Li στο αρχικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας, το δείγμα από την περιοχή της Αχλάδας είναι αρκετά μεγαλύτερο (>50%) και από τους δύο δείκτες.

3.2. Ανάλυση προϊόντων μαγνητικού διαχωρισμού

Από τον μαγνητικό διαχωρισμό του δείγματος προέκυψαν τα προϊόντα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5:

Πίνακας 3.5: Διαχωρισμός της ιπτάμενης τέφρας σε προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	ΒΑΡΟΣ (g)
Μη μαγνητικό	7,3
Ισχυρά μαγνητικό	27,5
Μέτρια μαγνητικό	4,5
Αδύναμο μαγνητικά	1,5
<u>Σύνολο</u>	40,8

Ο υπολογισμός απώλειας του υγρού μαγνητικού διαχωρισμού είναι:

$$45\text{g} - 40.8\text{g} = 4.2\text{g}$$

$$\frac{45 - 40.8}{45} * 100\% = 9,33\%$$

3.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού και υπολογισμός κατανομής άμορφου υλικού και αργιλούχων ορυκτών

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης για τα δείγματα που προέκυψαν από το μαγνητικό διαχωρισμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6:

Πίνακας 3.6: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού με τη μέθοδο XRD

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD				
ΟΡΥΚΤΟ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ (%)			
	ΙΣΧΥΡΟ ΜΑΓΝ	ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝ	ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝ	ΜΗ ΜΑΓΝ
ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	1	2	2	2
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	2	1	1	1
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	1	4	6	6
ΑΣΤΡΙΟΙ	9	10	10	10
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	7	10	11	11
ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ	2	3	1	1
ΠΥΡΟΞΕΝΟΙ	4	4	1	1
ΜΟΥΛΛΙΤΗΣ	10	12	11	10
ΑΜΟΡΦΟ	56	48	43	42

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6, το άμορφο υλικό επικρατεί στο ισχυρά μαγνητικό υλικό της ιπτάμενης τέφρας, η ποσότητα του οποίου μειώνεται μετά τη διαδικασία του μαγνητικού διαχωρισμού κατά 11,11%. Στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα η μείωση είναι μεγαλύτερη της τάξης του 23,81%, ενώ στα υπόλοιπα μειώνεται 32-33%. Για τα ορυκτά αργιλούχας σύστασης (άστριοι, μουλλίτης, πυρόξενοι, μαρμαρυγίες) δεν σημειώνονται μεγάλες μεταβολές συγκριτικά με την ανάλυση του αρχικού δείγματος.

Στο διαχωρισμό της ιπτάμενης τέφρας σε μαγνητικά κλάσματα βάσει των μετρήσεων, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5 και στον Πίνακα 3.6, θα υπολογιστεί η κατανομή του άμορφου υλικού και των ορυκτών αργιλούχας σύστασης στα κλάσματα αυτά. Οι υπολογισμοί θα βασιστούν στους ακόλουθους μαθηματικούς τύπους:

$$B(\%) = \frac{Bi}{\sum B} * 100\%$$

$$\text{Μονάδες Αμ(i)} = B(\%) * \text{Άμορφο(ppm)}$$

$$\text{Κατανομή άμορφου (\%)} = \frac{\text{ΜονΦδες Αμ(i)}}{\sum \text{ΜονΦδες Αμ}} * 100\%$$

Πίνακας 3.7: Κατανομή (%) του άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΧ.	B(g)	B(%)	Άμορφο (%)	Μονάδες Αμ	Κατανομή% Αμ
ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	27,50	67,40	56	37,75	71,66
ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	4,50	11,03	48	5,29	10,05
ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	1,50	3,68	43	1,58	3,01
ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	7,30	17,89	45	8,05	15,29
Σύνολο	40,80	100		52,67	100,00

Πίνακας 3.8: Κατανομή (%) των αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΧ.	B(g)	B(%)	Αργ. Ορυκτά (%)	Μονάδες ορ	Κατανομή% ορ
ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	27,50	67,40	30	20,22	66,93
ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	4,50	11,03	34	3,75	12,41
ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	0,75	1,84	30	1,05	3,48
ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	7,30	17,89	29	5,18	17,18
Σύνολο	40,80	100		30,21	100,00

Από τους παραπάνω υπολογισμούς παρατηρείται ότι στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα σημειώνεται η μέγιστη κατανομή άμορφου υλικού (71,66%) και αργιλούχων ορυκτών (66,93%) σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα. Ακολουθεί το μη μαγνητικό κλάσμα και σε συνέχεια το μέτρια μαγνητικό.

3.2.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS και υπολογισμός κατανομής Li, La, Ce

Ακολουθεί ο Πίνακας 3.9 με τα αποτελέσματα της μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού ICP-MS για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων Li, La και Ce στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού:

Πίνακας 3.9: Ποσοτικός προσδιορισμός Li,La,Ce (mg/kg) στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	B(g)	B(%)	Li (mg/kg)	La(mg/kg)	Ce(mg/kg)
ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	27.5	67.4	176	56	119
ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	4.5	11.03	25	12	20
ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	0.75	1.84	20	10	15
ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	7.3	17.89	30	12	26

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης ICP-MS (Πίνακας 3.9), η μεγαλύτερη συγκέντρωση των στοιχείων που μελετώνται πηγαίνει στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα.

Βασιζόμενοι στους ίδιους μαθηματικούς τύπους με τους οποίους υπολογίστηκε η κατανομή του άμορφου υλικού και των αργιλούχων ορυκτών, υπολογίζεται η κατανομή της συγκέντρωσης των στοιχείων Li, La, Ce στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού.

Πίνακας 3.10: Κατανομή (%) Li,La,Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ	Μονάδες Li	Μονάδες La	Μονάδες Ce	Κατανομή Li	Κατανομή La	Κατανομή Ce
ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	118.62	37.74	80.21	93.32	91.17	91.83
ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	2.76	1.32	2.21	2.17	3.20	2.53
ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ	0.37	0.18	0.28	0.29	0.44	0.32
ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ	5.37	2.15	4.65	4.22	5.19	5.33
Σύνολο	127.12	41.40	87.34	100.00	100.00	100.00

Από την κατανομή των στοιχείων Li, La και Ce στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.10, φαίνεται ότι η συντριπτική πλειοψηφία του ποσοστού του κάθε στοιχείου πηγαίνει στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα (91-93%). Ακολουθεί το μη μαγνητικό κλάσμα με περιεκτικότητες της τάξης του 4-5%.

Συγκεντρωτικά παρατηρείται ότι τα μέταλλα που μελετήθηκαν ακολουθούν την τάση του άμορφου περιεχόμενου της ιπτάμενης τέφρας και των αργιλούχων ορυκτών [2,14,23,36] και φαίνεται να κατανέμονται σε ποσοστό πάνω από 90% στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα που προέκυψε από το μαγνητικό διαχωρισμό που πραγματοποιήθηκε.

3.3. Εκλεκτική εκχύλιση HCl

Η απώλεια που σημειώθηκε στη διαδικασία της εκλεκτικής εκχύλισης με HCl υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{4 - 3,1724}{4} * 100\% = 20,69\%$$

3.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση XRD στο στερεό υπόλειμμα HCl, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.11):

Πίνακας 3. 11: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στο στερεό υπόλειμμα HCl

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	
ΟΡΥΚΤΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ %
ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	1
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	1
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	-
ΑΣΤΡΙΟΙ	6
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	9
ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ	4
ΠΥΡΟΞΕΝΟΙ	-
ΜΟΥΛΛΙΤΗΣ	12
ΑΜΟΡΦΟ	71

Όσον αφορά, τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD στο στερεό υπόλειμμα HCl σε σύγκριση με την αρχική ανάλυση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.1, το άμορφο υλικό παρουσιάζει αύξηση τη τάξης του 11,27%. Όπως είναι αναμενόμενο φαίνεται να έχουν απομακρυνθεί ο ασβεστίτης, μιας και το HCl διασπά τις ανθρακικές ενώσεις και οι πυρόξενοι, οι οποίοι προσβάλλονται εύκολα μόλις αντιδράσουν με ισχυρά οξέα.

3.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από την ποσοτική ανάλυση ICP-MS στο στερεό υπόλειμμα HCl (Πίνακας 3.12):

Πίνακας 3. 12: Οι περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La και Ce στο στερεό υπόλειμμα HCl

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ICP-MS			
Δείγμα	Li (mg/kg)	La (mg/kg)	Ce (mg/kg)
Υπόλειμμα HCl	290	89	167

Πραγματοποιώντας σύγκριση των αναλύσεων ICP-MS του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας (Πίνακας 3.3) με αυτών μετά την εκλεκτική εκχύλιση με HCl, η συγκέντρωση και των τριών στοιχείων παρουσιάζει μικρή αύξηση. Η αύξηση που παρουσιάζεται στις συγκεντρώσεις των στοιχείων Li, La, Ce ισούται με 13,45%, 11,24% και 9,58% αντίστοιχα. Μπορεί να υποτεθεί επομένως ότι με την επίδραση με

HCl δεν απομακρύνθηκε καμιά από τις φάσεις που φιλοξενούν τα μέταλλα ενδιαφέροντος αφού αυτά εμπλουτίστηκαν στο υπόλειμμα. Παράλληλα, η ταυτόχρονη αύξηση του άμορφου υλικού με τα στοιχεία που μελετώνται μαρτυρά την άμεση σύνδεση τους.

3.4. Εκλεκτική εκχύλιση HF

Ακολουθεί ο υπολογισμός της απώλειας του δείγματος στην εκλεκτική εκχύλιση με HF:

$$\frac{3,1724 - 2,7376}{3,1724} * 100\% = 13,71 \%$$

3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD στο στερεό υπόλειμμα HF παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 3.13):

Πίνακας 3.13: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στο στερεό υπόλειμμα HF

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	
ΟΡΥΚΤΑ	ΠΟΣΟΣΤΟ %
ΑΝΥΔΡΙΤΗΣ	1
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ	1
ΑΣΒΕΣΤΙΤΗΣ	-
ΑΣΤΡΙΟΙ	8
ΧΑΛΑΖΙΑΣ	10
ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ	1
ΠΥΡΟΞΕΝΟΙ	-
ΜΟΥΛΛΙΤΗΣ	13
ΑΜΟΡΦΟ	65

Συγκριτικά με την ορυκτολογική ανάλυση XRD που υπέστη του στερεού υπολείμματος HCl (Πίνακας 3.11), η ποσότητα του άμορφου υλικού μειώνεται κατά 8,45%.

3.4.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από την ποσοτική ανάλυση ICP-MS στο στερεό υπόλειμμα HF (Πίνακας 3.14):

Πίνακας 3.14: Ποσοτική ανάλυση ICP-MS στο στερεό υπόλειμμα HF

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ICP-MS			
Δείγμα	Li (mg/kg)	La (mg/kg)	Ce (mg/kg)
Υπόλειμμα HF	210	68	123

Σημειώθηκε μείωση στις περιεκτικότητες όλων των στοιχείων, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του στερεού υπολείμματος HCl (Πίνακας 3.11) με αυτά του στερεού υπολείμματος HF (Πίνακας 3.14). Το ποσοστό απώλειας του Li ισούται με 27,58%, για το La είναι 23,59% και για το Ce είναι 26,34%.

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης στο υπόλειμμα από την επίδραση του HF, παρατηρείται ότι μέρος μόνο του άμορφου υλικού απομακρύνθηκε. Παρατηρείται επίσης, αντίστοιχα μείωση στις περιεκτικότητες των μετάλλων που μελετήθηκαν. Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα μέταλλα Li, La, Ce που μελετήθηκαν συνδέονται με το άμορφο υλικό όπως αναμενόταν, όμως στις συνθήκες που επιλέχθηκαν για την επίδραση με HF δεν ήταν εφικτή η πλήρης προσβολή του άμορφου περιεχόμενου του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας.

4^ο Κεφάλαιο – Συμπεράσματα

- Από την ορυκτολογική ανάλυση προκύπτει ότι στο αρχικό δείγμα ιπτάμενης τέφρας επικρατεί κυρίως το άμορφο υλικό (63%), ακολουθούν οι άστριοι (11%) και ο χαλαζίας με τον μουλλίτη (11%).
- Από την χημική ανάλυση XRF κυριαρχούν τα ορυκτά SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3 με ποσοστά 47,5%, 30,3% και 7,9% αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα 30,3% σε οξείδιο του αργιλίου θεωρείται υψηλή και δικαιολογεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τις σχετικά υψηλές περιεκτικότητες στα μέταλλα που μελετήθηκαν.
- Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ενδιαφέροντος στην ανάλυση ICP-MS του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας είναι υψηλότερες από την μέση τιμή των στοιχείων αυτών σε ιπτάμενες τέφρες. Για τα στοιχεία La και Ce κατά 12,66% και 13,91% αντίστοιχα, ενώ η συγκέντρωση του Li είναι μεγαλύτερη κατά 73,7%.
- Όσον αφορά τις εμφανίσεις στον φλοιό της Γης, η τιμή της συγκέντρωσης του Li είναι μεγαλύτερη κατά 92%, του La κατά 62,03% και του Ce κατά 60,67%. Είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για την περαιτέρω αξιοποίηση της.
- Στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού το μεγαλύτερο ποσοστό κατανομής άμορφου υλικού (71,66%) και αργιλούχων ορυκτών (66,93%) (άστριοι, μουλλίτης, μαρμαρυγίες) σημειώθηκε στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα και ακολουθεί το μη μαγνητικό με 15,29% και 17,18% αντίστοιχα.
- Στον υπολογισμό κατανομής των στοιχείων Li, La, Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού σημειώθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό (91-93%) στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα.
- Τα μέταλλα Li, La, Ce αλλά και το άμορφο περιεχόμενο φαίνεται να εμπλουτίζονται μετά την επίδραση με HCl. Η αύξηση στις περιεκτικότητες που παρατηρείται ισούται με 13,45%, 11,24% και 9,58% αντίστοιχα και για το άμορφο ισούται με 11,27%.
- Μετά την επίδραση με HF παρατηρείται μερική απομάκρυνση του άμορφου περιεχόμενου (8,45%) και μερική διαλυτοποίηση των μετάλλων που μελετήθηκαν. Η απώλεια για τα στοιχεία είναι της τάξης του Li ισούται με 27,58%, για το La είναι 23,59% και για το Ce είναι 26,34%.
- Τόσο από τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού όσο και από αυτά των εκλεκτικών εκχυλίσεων φαίνεται ότι τα μέταλλα Li, La, Ce που μελετήθηκαν συνδέονται με το άμορφο υλικό της ιπτάμενης τέφρας.
- Η μικρή απομάκρυνση άμορφου υλικού κατά την επίδραση με HF υποδεικνύει ότι οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την επίδραση αυτή δεν οδήγησαν σε πλήρη προσβολή του άμορφου περιεχόμενου του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας. Προτείνεται επομένως η μελέτη της επίδρασης

παραμέτρων όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, η σχέση στερεού προς υγρό, η συγκέντρωση του HF στη διαδικασία καθώς και η εξέταση άλλου εκχυλιστικού μέσου.

Βιβλιογραφία

1. Yuksekdog, A., Kose-Mutlu, B., Siddiqui, A.F., Wiesner, M.R., Koyuncu, I. A holistic approach for the recovery of rare earth elements and scandium from secondary sources under a circular economy framework – A review (2022), *Chemosphere*, 293: Article 133620, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133620>
2. Rezaei, H., Ziaedin Shafaei, S., Abdollahi, H., Shahidi, A., Ghassa, S. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: Sodium salts roasting and organic acids leaching(2022), *Fuel*, 312: Article 122844, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122844>
3. <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/economy/20151201STO05603/kukliki-oikonomia-chrisimopoiise-to-xana>
4. <https://www.ecologie.gouv.fr/leconomie-circulaire>
5. https://africa.iclei.org/pathways_cat/circular-development-pathway/
6. Cambridge Econometrics, Trinomics, and ICF (2018), Impacts of circular economy policies on the labour market.
7. Εθνική Στρατηγική για την Κυκλική Οικονομία, Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Δεκέμβριος 2018
8. Ross K.Taggart, James C. Hower, Heileen Hsu-Kim, Effects of Roasting Additives and Leaching Parameters on the Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ash(2018), *International Journal of Coal Geology*, 196:106-114, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.06.021>
9. Duc Huy Dang, Karen A. Thompson, Lan Ma, Hong Quan Nguyen, Son Tung Luu, Mink Thao Nguyen Duong, Ashlyn Kernaghan, Toward the Circular Economy of Rare Earth Elements: A Review of Abundance, Extraction, Applications, and Environmental Impacts(2021), *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 81:521–530, Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00244-021-00867-7>
10. Bing Deng, Xin Wang, Duy Xuan Luong, Zhe Wang, Mason B. Tomson, James M. Tpur, Rare Eart Elements from Waste (2022), *Science Advances*, 8: Issue 6, Available at: DOI: 10.1126/sciadv.abm3132
11. Park, S., Kim, M., Lim, Y., Yu, J., Chen, S., Woo, S.W., Yoon, S., Bae, S., Kim, H.S. Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction(2021), *Journal of Hazardous Materials*, 402: Article 123760, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123760>
12. Making Better Concrete, Green Building Press, Bruce King, 2006
13. Balassone, G., Manfredi, C., Vasca, E., Bianco, M., Boni, M., Di Nunzio, A., Lombardo, F., Mozzillo, R., Marino, A., Mormone, A., Mura, G., Trifuoggi, M., Mondillo, N. Recycling REEs from the waste products of silius mine (SE Sardinia, Italy): A preliminary study(2021), *Sustainability*, 13(24): Article 14000, Available at: <https://doi.org/10.3390/su132414000>

14. Gaustad, G., Williams, E., Leader, A. Rare earth metals from secondary sources: Review of potential supply from waste and byproducts(2021), Resources, Conservation and Recycling, 167: Article 105213, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105213>
15. Mehdi Mostajeran, Jean-Michel Bondy, Nicolas Reynier, Rory Cameron, Mining value from waste: Scandium and rare earth elements selective recovery from coal fly ash leach solutions(2021), Minerals Engineering, 173: Article 107091, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107091>
16. Skarpelis N. The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): geology, mineralogy and minor elements chemistry, (2007), Vol. 183/3. p. 227-249
17. Dushyantha N. et al. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. (2020). Ore Geology Reviews. Vol. 122.
18. Van Gosen B. et al. (2017). Rare-Earth Elements, Chapter O of Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
19. <https://www.mining.com/web/lithium-supply-demand-story/>
20. <https://www.energia.gr/article/185099/oi-ellhnikes-spanies-gaies-kai-h-geopolitikh-toys-shmasia>
21. Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T.A., (2005) εκδόσεις Κωσταράκης Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης.
22. Sahoo, P.K., Kim, K., Powell, M.A., Equeenuddin, S.M. Recovery of metals and other beneficial products from coal fly ash: a sustainable approach for fly ash management(2016), International Journal of Coal Science & Technology, 3: 267-283, Available at: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40789-016-0141-2#citeas>
23. Lin, R., Howard, B.H., Roth, E.A., Bank, T.L., Granite, E.J., Soong, Y. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations(2017), Fuel, 200: 506-520, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.096>
24. <https://www.chemistry.uoc.gr/eclass/modules/document/file.php/VARIOUS101/%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%202/2.01.Pergantis.pdf>
25. Xu, F., Qin, S., Li, S., Wang, J., Qi, D., Lu, Q., Xing, J. Distribution, occurrence mode, and extraction potential of critical elements in coal ashes of the Chongqing Power Plant(2022), Journal of Cleaner Production, 342: Article 130910, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130910>
26. Rybak, A., Rybak, A. Characteristics of some selected methods of rare earth elements recovery from coal fly ashes (2021), Metals, 11(1), 142, Available at: <https://doi.org/10.3390/met11010142>
27. https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO319/%CE%A6%CE%B8%CE%BF%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B5%CF%84%CF%81%CE%AF%CE%B1%20%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B9%CE%BD%CF%89%CE%BD%20%CE%A7%20%28XRF%29_Xanthopoulou__2019-20.pdf

28. Fu, B., Hower, J.C., Zhang, W., Luo, G., Hu, H., Yao, H. A review of rare earth elements and yttrium in coal ash: content, modes of occurrences, combustion behavior, and extraction methods(2022), *Progress in Energy and Combustion Science*, 88: Article 100954, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100954>
29. https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/06-SAT_01_ICP_ICPMS.pdf
30. Εμπλουτισμός των Μεταλλευμάτων, Σταμπολιάδης Ηλίας, Χανιά 2003
31. http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo535y/kefalaia/GEWXHMEIA_KEFALAIO_05.pdf
32. M.P. Ketris, Ya.E. Yudovich, Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals, *International Journal of Coal Geology* 78 (2009) 135–148 Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002>
33. Amato, A., Becci, A., Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Innocenzi, V., Ippolito, N.M., Pillar Jimenez Gomez, C., Vegliò, F., Beolchini, F. Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery(2019), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 106: 41-53, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.029>
34. Krishnan, S., Zulkapli, N.S., Kamyab, H., Taib, S.M., Din, M.F.B.M., Majid, Z.A., Chaiprapat, S., Kenzo, I., Ichikawa, Y., Nasrullah, M., Chelliapan, S., Othman, N. Current technologies for recovery of metals from industrial wastes: An overview(2021), *Environmental Technology & innovation*, 22: Article 101525, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101525>
35. Pan, J., Hassas, B.V., Rezaee, M., Zhou, C., Pisupati, S.V. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes(2021), *Journal of Cleaner Production*, 284: Article 124725, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124725>
36. Hu, P., Hou, X., Zhang, J., Li, S., Wu, H., Damø, A.J., Li, H., Wu, Q., Xi, X. Distribution and occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash(2018), *International Journal of Coal Geology*, 189: 27-34, Available at: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.02.011>
37. Shenjun Qin, Cunliang Zhao, Yanheng Li, Yong Zhang. Review of coal as a promising source of lithium. *Int. J. Oi, Gas and Coal Technology*,(2015), pp 215-229, Available at: <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2015.067490>



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE