



## **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων  
Εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας  
και Οργανικής Πετρογραφίας**

Διπλωματική εργασία

---

**Διερεύνηση της κατανομής Li, Ce, La στις ιπτάμενες τέφρες Αγ.  
Δημητρίου και Μεγαλόπολης, με μεθόδους εμπλουτισμού και  
εκλεκτικές εκχυλίσσεις**

---

**Λιονάκης Μηνάς**

**Σπανός Ξενοφών**

**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 Φεβρουάριος 24**



# **TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE**

## **School Of Mineral Recourses Engineering**

### **Thesis**

---

**Investigation of Li, Ce, La distribution in the fly ash from Agios Dimitrios and Megalopoly, using enrichment methods and selective extractions.**

---

**Lionakis Minas**

**Spanos Xenofon**

**Thesis Committee:**

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

Chania, February 24

## Ευχαριστίες:

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την Επ. καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης κα. Πεντάρη Δέσποινα για την εμπιστοσύνη που μας 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 Δρ. 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 θέλαμε να ευχαριστήσουμε την συμφοιτήτρια μας Τσιλίκι Μαρία για την συνεργασία της και τη μεγάλη βοήθεια που μας παρείχε 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.

Λιονάκης Μηνάς

Σπανός Ξενοφών

## Περιεχόμενα:

Ευχαριστίες:	1
Ευρετήριο Πινάκων:	4
Ευρετήριο Εικόνων:	5
Περίληψη:	6
Abstract:	7
Εισαγωγή:	8
1 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Θεωρητικό Μέρος:	10
1.1 Κρίσιμα μέταλλα	10
1.1.1 Σπάνιες Γαίες:	10
Λανθάνιο	12
Δημήτριο	12
1.1.2 Λίθιο	13
1.2 Ιπτάμενη τέφρα	13
1.3 Κυκλική οικονομία	14
1.4 Μαγνητικός Διαχωρισμός	15
1.5 Τεχνικές Ανάλυσης	15
1.5.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ	15
1.5.2 Φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού	16
1.5.3 Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)	16
1.6 Εκλεκτικές εκχύλσεις	17
2 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Δείγματα και μεθοδολογία	18
2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	19
Ορυκτολογική ανάλυση	19
Χημική Ανάλυση	19
Προσδιορισμός λιθίου, λανθανίου και δημητρίου	20
2.2 Μεθοδολογία Μαγνητικού Διαχωρισμού	20
2.3 Εκλεκτική εκχύλιση με HCl 10% και HF 4%	21
3 <sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Αποτελέσματα και επεξεργασία	23
3.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων	23
3.1.1 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης με την μέθοδο XRD	23
3.1.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων Χ φθορισμού (XRF)	23
3.1.3 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS	24
3.2 Μαγνητικός διαχωρισμός	25

3.2.1 Ορυκτολογική ανάλυση στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού και υπολογισμός κατανομής άμορφου υλικού και αργιλούχων ορυκτών.....	26
3.2.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού και υπολογισμός κατανομής των στοιχείων αυτών .....	28
3.3 Εκλεκτική εκχύλιση με HCl 10% .....	30
3.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD .....	30
3.3.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP – MS.....	31
3.4 Εκλεκτική εκχύλιση με HF 4% .....	31
3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD .....	31
3.4.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce με την μέθοδο ICP-MS .....	32
4° Κεφάλαιο – Συμπεράσματα .....	33
Βιβλιογραφία:.....	35

## Ευρετήριο Πινάκων:

Πίνακας 3.1 : Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) των αρχικών δειγμάτων τεφρών.....	24
Πίνακας 3.2 : Περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (οξείδια %) και η απώλεια πύρωση (LOI) του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας.....	24
Πίνακας 3.3 : Ανάλυση ICP-MS των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας.....	25
Πίνακας 3.4: Περιεκτικότητες των μετάλλων παγκοσμίως (mg/kg).....	26
Πίνακας 3.5: Διαχωρισμός της ιπτάμενης τέφρας σε προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού.....	26
Πίνακας 3.6 : Ορυκτολογική ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού των τεφρών Μεγαλόπολης με την μέθοδο XRD.....	27
Πίνακας 3.7 : Ορυκτολογική ημιποσοτική ανάλυση των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού των τεφρών Αγ. Δημητρίου με την μέθοδο XRD.....	27
Πίνακας 3.8: Κατανομή άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας της Μεγαλόπολης.....	28
Πίνακας 3.9: Κατανομή αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας της Μεγαλόπολης.....	28
Πίνακας 3.10: Κατανομή άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου.....	29
Πίνακας 3.11: Κατανομή αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου.....	29
Πίνακας 3.12: Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce (mg/kg) στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος της Μεγαλόπολης.....	30
Πίνακας 3.13: Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce (mg/kg) στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος του Αγ. Δημητρίου.....	30
Πίνακας 3.14: Κατανομή (%) Li, La, Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού στα δείγματα της Μεγαλόπολης.....	30
Πίνακας 3.15: Κατανομή (%) Li, La, Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού στα δείγματα του Αγ. Δημητρίου.....	30
Πίνακας 3.16: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στο στερεό υπόλειμμα HCL στα δείγματα Μεγαλόπολης και Αγ. Δημητρίου.....	31
Πίνακας 3.17: Περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La, Ce στο στερεό υπόλειμμα HCL.....	32
Πίνακας 3.18: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) XRD στα στερεά υπολείμματα HF.....	32
Πίνακας 3.19: Περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La, Ce στο στερεό υπόλειμμα HF.....	33

## Ευρετήριο Εικόνων:

Εικόνα 1.1: Κατανομή αποθεμάτων Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα.....	12
Εικόνα 1.2: Παραγωγή Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα.....	12
Εικόνα 1.3: Σπάνιες Γαίες στον περιοδικό πίνακα.....	13
Εικόνα 1.4: Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας.....	15
Εικόνα 2.1 Περιοχές δειγματοληψίας ιπτάμενης τέφρας.....	19
Εικόνα 2.2 Διάγραμμα διαδικασίας μαγνητικού διαχωρισμού .....	22

## Περίληψη:

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η κατανομή και οι τρόποι εμφάνισης μετάλλων στρατηγικής σημασίας στην ιπτάμενη τέφρα από την καύση λιγνίτη από τις περιοχές της Μεγαλόπολης στην Αρκαδία καθώς και του Αγίου Δημητρίου της Κοζάνης. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν είναι το La και το Ce ως αντιπροσωπευτικά των ελαφρών σπανίων γαιών και το Li. Για τη μελέτη εφαρμόστηκαν μαγνητικός διαχωρισμός και εκλεκτικές εκχυλίσσεις. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν:

1. Χαρακτηρισμός του δείγματος της ιπτάμενης τέφρας:
  - Ορυκτολογική ανάλυση με 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 περιεκτικότητα σε Li, La και Ce μετρήθηκε 211, 70 και 129 mg/kg για τα δείγματα της Μεγαλόπολης και 126, 44 και 81 mg/kg για τα δείγματα του Αγ. Δημητρίου αντίστοιχα. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν εμφανίζονται εμπλουτισμένα στις ιπτάμενες τέφρες της Μεγαλόπολης και του Αγ. Δημητρίου σε σχέση με το φλοιό της γης, και τις τέφρες γαιανθράκων παγκοσμίως. Φαίνεται επίσης ότι είναι συνδεδεμένα με τα ανόργανα αργιλοπυριτικά συστατικά του λιγνίτη 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.

## Λέξεις-κλειδιά /θεματικοί όροι:

- 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 Megalopoli and Agios Dimitrios. The elements studied were La and Ce as representative of light rare earths elements and Li. 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 και Ce determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
2. Magnetic Separation
3. Eclectic 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 211, 70, and 129 mg/kg for the samples of Megalopoli and 126, 44, 81 mg/kg for the samples of Ag. Dimitrios respectively. The metals studied appear enriched, in the studied fly ash, in relation to the earth's crust and coal ashes worldwide. They also appear to be associated with the inorganic aluminosilicate components of the lignite and the amorphous material of the fly ash.

## Keywords:

- 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 κ.ά. Η εξόρυξη μετάλλων για τις ανάγκες της βιομηχανίας πρέπει να πραγματοποιείται σε συγκεκριμένο ρυθμό λόγω των αυξανόμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η εύρεση εναλλακτικών πηγών πρώτων υλών (δευτερογενείς πρώτες ύλες), όπως τα παραπροϊόντα ή τα απόβλητα 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 [2-7]. Συνοπτικά τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας είναι μέταλλα τα οποία παράγονται μέσα από υψηλό κόστους παραγωγικές διαδικασίες και καταναλώνονται σε στρατηγικές χρήσεις ή εφαρμογές και όχι μόνο. 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, δηλαδή η παραγωγή μετάλλων ή κραμάτων από ορυκτά με την βοήθεια υδατικών διαλυμάτων σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, 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 [1,2,8]. Για το σχεδιασμό αποδοτικών μεθόδων ανάκτησης των μετάλλων στρατηγικής σημασίας είναι σημαντικό να είναι γνωστά η ορυκτολογική σύσταση, τα κύρια στοιχεία και οι συγκεντρώσεις τους στο υλικό από το οποίο πρόκειται να ανακτηθούν. Επιπλέον είναι απαραίτητο να διερευνηθεί η χημική μορφή και ο τρόπος σύνδεσης των μετάλλων ενδιαφέροντος. Σε αυτό το πλαίσιο ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της κατανομής λανθανίου και δημητρίου, ως αντιπροσωπευτικά των σπάνιων γαιών αλλά και λιθίου στις ιπτάμενες τέφρες Μεγαλόπολης και Αγ. Δημητρίου 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 εκχυλίσεις 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<sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Θεωρητικό Μέρος

## 1.1 Κρίσιμα μέταλλα

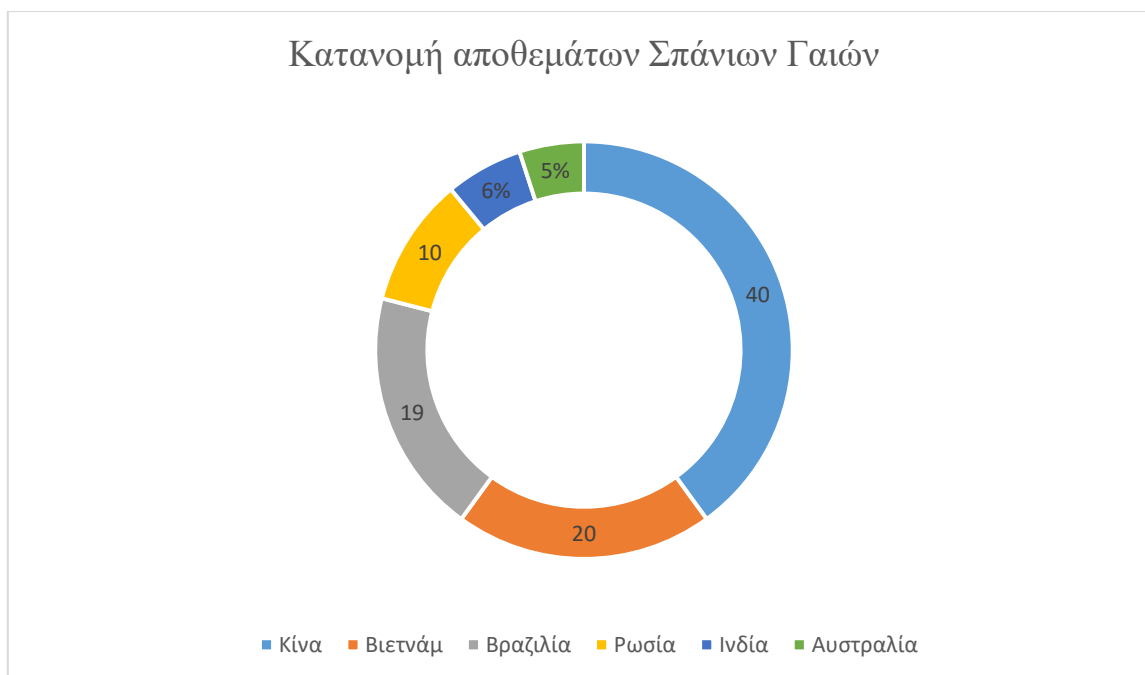
Τα Στρατηγικά ή κρίσιμα μέταλλα, χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πολλών προϊόντων υψηλής τεχνολογίας, χωρίς να υπάρχουν άλλα υποκατάστατα γι' αυτά. Με τον τρόπο αυτόν, η ζήτηση για στρατηγικά μέταλλα παραμένει διαχρονικά σταθερή έως αυξανόμενη και είναι σε μεγάλο βαθμό ανεξάρτητη από την τιμή τους [2].

Τα κρίσιμα μέταλλα ή μέταλλα υψηλής τεχνολογίας είναι πρώτες ύλες ζωτικής σημασίας για τη σύγχρονη τεχνολογία και βιομηχανία, αλλά των οποίων η προσφορά είναι περιορισμένη ή/και υπόκειται σε διακοπή. Περισσότερο από το 80% της παραγωγής τους προέρχεται από την Κίνα, κάνοντας σαφές γιατί θεωρούνται στρατηγικής σημασίας μέταλλα από βιομηχανικά κράτη. Τα στρατηγικά μέταλλα διαφέρουν από τα «βασικά μέταλλα», όπως ο χαλκός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος και ο ψευδάργυρος, καθώς η διαθεσιμότητα αυτών των μετάλλων είναι σχετικά άφθονη σε όλο τον κόσμο. Διαφέρουν επίσης από τα «πολύτιμα μέταλλα», όπως ο χρυσός και το ασήμι, λόγω του ότι δεν χρησιμοποιούνται σε τόσο μεγάλη κλίμακα σε εφαρμογές τεχνολογίας και βιομηχανίας αυτού του είδους.

Τα στρατηγικά μέταλλα περιλαμβάνουν μέταλλα τεχνολογίας, όπως το λίθιο, το γάλλιο, το άφνιο και το τελλούριο, και μέταλλα σπάνιων γαιών, όπως το δυσπρόσιο, το νεοδύμιο και το τέρβιο [9].

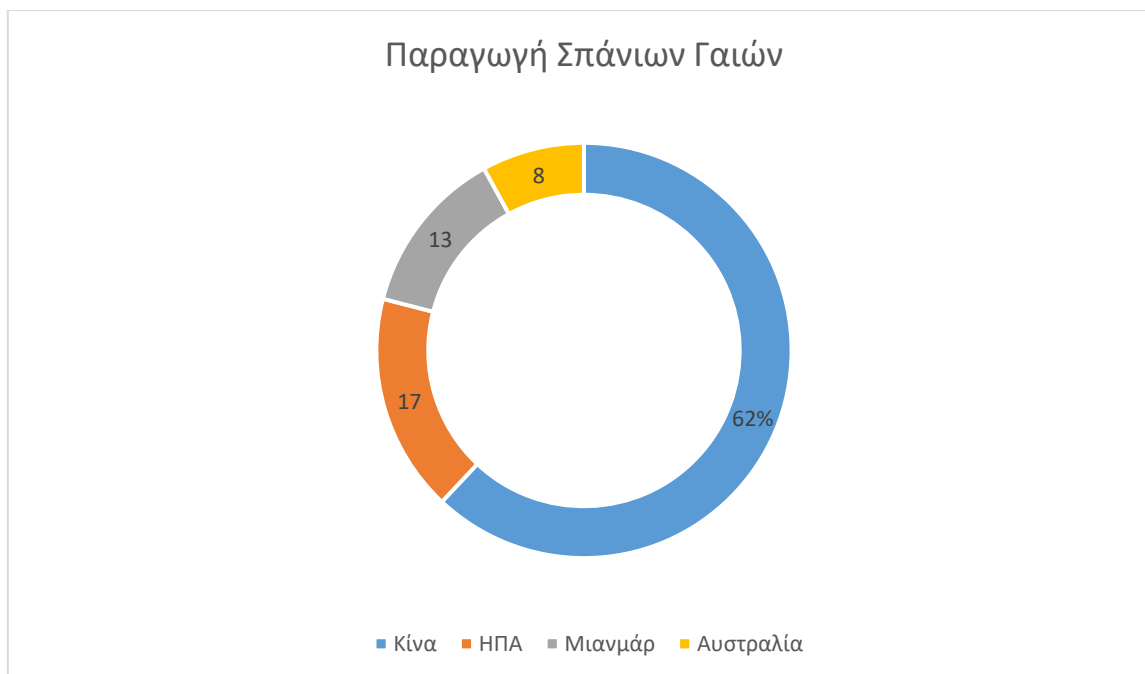
### 1.1.1 Σπάνιες Γαίες

Οι σπάνιες γαίες (REEs) είναι μια ομάδα μεταλλικών στοιχείων (15 λανθανίδες, συν σκάνδιο και ύτριο). Αυτά γίνονται ολοένα και πιο σημαντικά στο πλαίσιο της μετάβασης σε μια πράσινη οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Αυτό συμβαίνει επειδή παίζουν σημαντικό ρόλο σε μόνιμους μαγνήτες, επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, καταλύτες και άλλες εφαρμογές. Η αυξανόμενη δημοτικότητα των υβριδικών και ηλεκτρικών οχημάτων, των ανεμογεννητριών και των συμπαγών λαμπτήρων φθορισμού αυξάνουν τη ζήτηση και τις τιμές των σπάνιων γαιών. Στην πρωτοποριακή έκθεσή της Critical Raw Materials for the European Union (2010), η Ευρωπαϊκή Επιτροπή θεωρεί ότι οι σπάνιες γαίες είναι η σημαντικότερη ομάδα πρώτων υλών με το υψηλότερο ρίσκο εφοδιασμού. Οι πέντε πιο σημαντικές σπάνιες γαίες, όπως αναγνωρίζονται από τον πίνακα μεσοπρόθεσμης κρισιμότητας του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE), είναι το νεοδύμιο (Nd), το ευρώπιο (Eu), το τέρβιο (Tb), το δυσπρόσιο (Dy) και το ύτριο (Y) [10,11]. Η Κίνα παράγει σήμερα πάνω από το 90% όλων των σπάνιων γαιών, αλλά τα αποδεδειγμένα αποθέματα της χώρας είναι λιγότερα από 40% (Εικόνα 1.1). Η Κίνα ειδικεύεται όχι μόνο στην εξόρυξη οξειδίων σπάνιων γαιών από μεταλλεύματα, αλλά και σε δραστηριότητες γύρω από αυτά: διαχωρισμός σε μεμονωμένα στοιχεία, επεξεργασία σε μέταλλα σπάνιων γαιών και παραγωγή μόνιμων μαγνητών. Με το ποσοστό ζήτησης να μεγαλώνει συνεχώς, η Κίνα μείωσε την ποσόστωση εξαγωγών σπάνιων γαιών από 50.145 τόνους το 2009 σε μόλις 31.130 τόνους το 2012. Από το 2012, γίνεται διάκριση μεταξύ ελαφρών σπάνιων γαιών (La–Sm) και βαρέων σπάνιων γαιών (Eu–Lu, Y), αλλά δεν έχει δοθεί επιμέρους ποσόστωση για τις διάφορες σπάνιες γαίες. Το σκάνδιο δεν λαμβάνεται υπόψη. Αυτές οι μειώσεις στις εξαγωγές θα μπορούσαν να δημιουργήσουν σοβαρά προβλήματα για τους χρήστες σπάνιων γαιών εκτός Κίνας και, με τη σειρά τους, την ανάπτυξη μιας πιο βιώσιμης οικονομίας χαμηλών εκπομπών άνθρακα. Επιπλέον, η ζήτηση για Νεοδύμιο και Δυσπρόσιο αναμένεται να αυξηθεί κατά 700% και 2600% αντίστοιχα τα επόμενα 25 χρόνια [10,11].



Εικόνα 1.1: Κατανομή αποθεμάτων Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα [6]

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 αποδοτικό σχέδιο δράσης από την Ευρωπαϊκή Ένωση θα περιλαμβάνει ενέργειες ανεξαρτητοποίησης της στην προμήθεια κρίσιμων μετάλλων, αξιοποιώντας δευτερογενείς πηγές [6]. Η παραγωγή των σπάνιων γαιών διαμοιράζεται σε τέσσερις διαφορετικές χώρες (Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2: Παραγωγή Σπάνιων Γαιών σε παγκόσμια κλίμακα [6]

Ορισμένες σπάνιες γαίες έχουν δείξει κυτταροπροστατευτική δράση, έχει βρεθεί ότι έχουν τοξικές επιδράσεις σε πολλούς οργανισμούς, επομένως η αύξηση της χρήσης των σπάνιων γαιών στη σύγχρονη

τεχνολογία δημιουργεί αναπόφευκτες περιβαλλοντικές ανησυχίες. Για παράδειγμα, πολλοί υδρόβιοι οργανισμοί έχουν βρεθεί ότι είναι ευαίσθητοι στις τοξικές επιδράσεις ορισμένων σπανίων γαιών. Ορισμένες από τις τοξικές επιδράσεις τους, έχει βρεθεί ότι προκαλούνται από αλλαγές στη γονιδιακή έκφραση και άμεση σύνδεση με πρωτεΐνες στόχους. Μια σειρά από ιατρικές τεχνικές έχουν δείξει ότι διάφορες νευροφυσιολογικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης της μάθησης και της μνήμης, επηρεάζονται επίσης από τις λανθανίδες [12].

H	Rare Earth Elements																He
by Geology.com																	
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									
Lanthanides																	
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	
Actinides																	
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																	

Εικόνα 1.3: Σπάνιες Γαίες στον περιοδικό πίνακα

## Λανθάνιο

Τα κράματα του λανθανίου έχουν ποικίλες χρήσεις. Ένα κράμα λανθανίου – νικελίου χρησιμοποιείται για την αποθήκευση αερίου υδρογόνου για χρήση σε οχήματα που κινούνται με υδρογόνο. Λανθάνιο επίσης μπορούμε να συναντήσουμε σε ανόδια μπαταριών υδριδίου νικελίου – μετάλλου που χρησιμοποιούνται σε υβριδικά οχήματα.

Το λανθάνιο επίσης είναι ένα σημαντικό συστατικό του κράματος “Mischmetal” (περίπου 20%). Η πιο ευρέως γνωστή χρήση του κράματος αυτού είναι οι πυρόλιθοι για αναπτήρες τσιγάρων [13].

Οι ενώσεις σπανίων γαιών που περιέχουν λανθάνιο χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές φωτισμού με λαμπτήρες άνθρακα, όπως ο φωτισμός στούντιο και η προβολή εικόνας σε κινηματογράφους. Επίσης το οξείδιο του λανθανίου χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών οπτικών γυαλιών καθώς βελτιώνει τις οπτικές ιδιότητες και την αντίσταση του γυαλιού. Τέλος τα άλατα λανθανίου χρησιμοποιούνται σε καταλύτες για την διύλιση πετρελαίου [14].

## Δημήτριο

Το δημήτριο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία ως σταθεροποιητής σε κράματα και σε ηλεκτρόδια συγκόλλησης. Χρησιμοποιείται ως γυαλιστικό γυαλιού, λευκαντικό και για να κάνει το γυαλί μη διαπερατό τις υπεριώδεις ακτίνες. Χρησιμοποιείται επίσης ως κεραμικό και καταλύτης. Επιπλέον το δημήτριο χρησιμοποιείται ως συστατικό ορισμένων πρόσθετων καυσίμου ντίζελ και μπορεί να προστεθεί στο υπολειμματικό μαζούτ για τη βελτίωση της καύσης. Τέλος συναντάται σε επαναφορτιζόμενες φορητές μπαταρίες [15].

### 1.1.2 Λίθιο

Το λίθιο εντοπίζεται στην πρώτη ομάδα του περιοδικού συστήματος και ανήκει στα αλκαλιμέταλλα. Το χημικά καθαρό λίθιο έχει κανονική θερμοκρασία τήξης 180,50°C , θερμοκρασία βρασμού 1330°C και συναντάται με την μορφή μαλακού στερεού αργυρόλευκου χρώματος. Όπως όλα τα αλκαλιμέταλλα έτσι και το λίθιο είναι πολύ δραστικό και εύφλεκτο, γεγονός που εξηγεί την φύλαξη του κάτω από στρώμα πετρελαίου. Το λίθιο λόγω των παραπάνω βρίσκεται στην φύση με την μορφή ιοντικών ενώσεων και όχι με την στοιχειακή του μορφή.

Το λίθιο είναι το ελαφρύτερο γνωστό μέταλλο και χρησιμοποιείται σε μία μεγάλη γκάμα εμπορικών προϊόντων λόγω της ενδιαφέρουσας ηλεκτροχημικής δραστηριότητάς του. Οι ενώσεις και τα ορυκτά λιθίου έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή για τις εφαρμογές τους σε κεραμικά, γυαλιά, λιπαντικά και φαρμακευτικά προϊόντα. Το ταξίδι του ως το «μέταλλο του μέλλοντος» ξεκίνησε στα τέλη της δεκαετίας του '90 όταν η χρήση του διαδόθηκε στις ηλεκτρικές συσκευές.

Τα περισσότερα προϊόντα λιθίου σήμερα συλλέγονται από λίμνες αλμυρού νερού. Ωστόσο, η τεράστια αύξηση της ζήτησης για μπαταρίες λιθίου για την τροφοδοσία υβριδικών και πλήρως ηλεκτρικών οχημάτων τον επόμενο αιώνα έχει εγείρει μεγάλες ανησυχίες σχετικά με τη μελλοντική διαθεσιμότητα λιθίου. Ως εκ τούτου, τα τρέχοντα επίπεδα παραγωγής πρέπει να βελτιωθούν περαιτέρω για να καλυφθεί η αυξανόμενη ζήτηση για λίθιο και άλατα λιθίου. Εάν οι τιμές του λιθίου συνεχίσουν να αυξάνονται, τα στερεά ορυκτά λιθίου θα μπορούσαν να θεωρηθούν ημι-οικονομικός πόρος [16,17].

## 1.2 Ιπτάμενη τέφρα

Η ιπτάμενη τέφρα είναι προϊόν της καύσεως του άνθρακα στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας – συγκρατείται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα που είναι τοποθετημένα στους καπναγωγούς, για λόγους προστασίας περιβάλλοντος. Η σύσταση της εξαρτάται και από το χρησιμοποιούμενο καύσιμο [18].

Αποτελείται από μικρές, υαλώδεις σφαίρες που συλλέγονται από τα αέρια καύσης με συσκευές ελέγχου της ρύπανσης, όπως ηλεκτροστατικά φίλτρα ή σακόφιλτρα. Ωστόσο, η ιπτάμενη τέφρα μπορεί επίσης να περιέχει ίχνη βαρέων μετάλλων, όπως αρσενικό, μόλυβδο και υδράργυρο, τα οποία μπορούν δυνητικά να κινητοποιηθούν προς το περιβάλλον εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα. Εκατομμύρια τόνοι ιπτάμενης τέφρας που περιέχουν υψηλά επίπεδα αλουμινίου και λιθίου απελευθερώνονται ετησίως από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα. Οι ιπτάμενες τέφρες που παράγονται στους ελληνικούς λιγνιτικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας είναι της τάξης μεγέθους μερικών μικρών. Επιπλέον, υπάρχουν κανονισμοί για τη διάθεση και τη διαχείριση της ιπτάμενης τέφρας με στόχο την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεών της στο περιβάλλον. Η ιπτάμενη τέφρα έχει διάφορες χρήσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τις ιδιότητες και τις ειδικές ανάγκες της εφαρμογής, όπως:

- Παραγωγή σκυροδέματος: Χρησιμοποιείται συνήθως ως μερική αντικατάσταση του τσιμέντου Portland στο σκυρόδεμα. Μπορεί να βελτιώσει την εργασιμότητα, την αντοχή και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος, καθώς και να μειώσει την απαιτούμενη ποσότητα τσιμέντου, γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στη μείωση του αποτυπώματος άνθρακα της παραγωγής σκυροδέματος.
- Οδοποιία: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σταθεροποιητικός παράγοντας για το υπόστρωμα πριν την ασφαλτόστρωση. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως μερική αντικατάσταση του ασβέστη σε ασβεστολιθικά μείγματα εδάφους.
- Γεωργία: Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας εμπλουτισμού του εδάφους για τη βελτίωση της γονιμότητας του, της ισορροπίας του pH και της διαθεσιμότητας θρεπτικών ουσιών. Μπορεί επίσης να βοηθήσει στη μείωση της διάβρωσης και της απορροής του εδάφους.

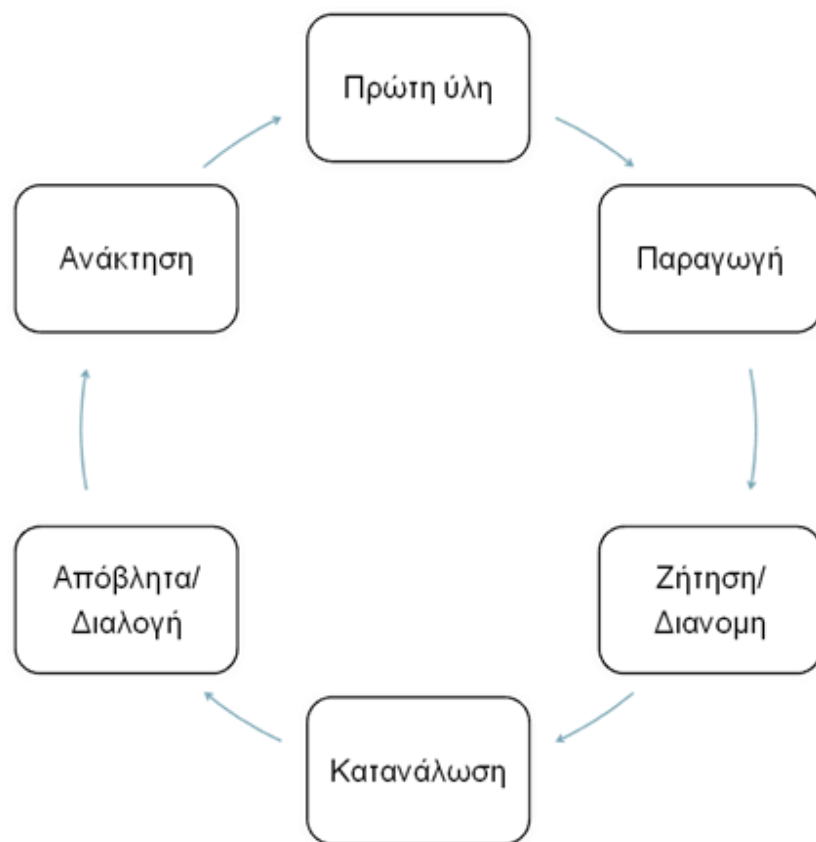
- Διαχείριση αποβλήτων: Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως επένδυση υγειονομικής ταφής για την πρόληψη της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων από τα στραγγίσματα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως υλικό κάλυψης για τη μείωση των οσμών και των παρασίτων σε χώρους υγειονομικής ταφής.

### 1.3 Κυκλική οικονομία

Κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζει η κοινωνία μας είναι η δυσαναλογία ανάμεσα στην αύξηση του πληθυσμού και στην διαθεσιμότητα των πόρων. Το σύστημα αυτό δεν βρίσκεται σε ισορροπία καθώς ο υπερπληθυσμός είναι ένα πρόβλημα που κάθε χρόνο οξύνεται με αποτέλεσμα να εξαντλούνται οι πόροι ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες για την βιώσιμη ανάπτυξη [1,19].

Το μοντέλο αυτό έχει ως στόχο την ανακύκλωση των πόρων με ταυτόχρονη μείωση των αποβλήτων στο περιβάλλον. Έτσι, επιτυγχάνουμε την προστασία του περιβάλλοντος και βελτίωση των παραγόμενων προϊόντων χρησιμοποιώντας δευτερογενείς πηγές ή επαναχρησιμοποιούμενα υλικά [20].

Το Ευρωπαϊκό κοινοβούλιο θεωρεί την κυκλική οικονομία σαν ένα βιώσιμο μοντέλο παραγωγής και κατανάλωσης όπου συμπεριλαμβάνονται σε αυτό οι λέξεις ανταλλαγή, ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση, επισκευή των ήδη υπαρχόντων υλικών και προϊόντων για το μέγιστο δυνατό ώστε να παραταθεί ο κύκλος της ζωής τους. Ουσιαστικά πρόκειται για την μείωση των αποβλήτων στο ελάχιστο δυνατό. Όταν ένα προϊόν φτάνει στο τέλος της ζωής του, τα υλικά του διατηρούνται μέσα στο μοντέλο κυκλικής οικονομίας με τον οποιοδήποτε δυνατό τρόπο ώστε να γίνει ξανά η χρήση τους αυξάνοντας έτσι την αξία του προϊόντος [21].



Εικόνα 1.4: Μοντέλο Κυκλικής Οικονομίας [1]



## 1.4 Μαγνητικός Διαχωρισμός

Μαγνητικός διαχωρισμός είναι η μέθοδος εμπλουτισμού που εκμεταλλεύεται τις μαγνητικές ιδιότητες των ορυκτών. Εφαρμόζεται για τον διαχωρισμό μαγνητικών ορυκτών από τα μη μαγνητικά. Ο μαγνητικός διαχωρισμός επιτυγχάνεται με έλξη των μαγνητικών τεμαχίων από το μαγνητικό πεδίο ενός μαγνήτη και συγχρόνως την πρακτικά ανεπηρέαστη διέλευση των μη μαγνητικών διαμέσου του πεδίου αυτού. Τα υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αναλόγως του εάν έλκονται ή αποθώνονται από ένα μαγνητικό πεδίο[22]:

- 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.
- 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. 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 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 [23].

## 1.5 Τεχνικές Ανάλυσης

### 1.5.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η περιθλασιμετρία με ακτίνες X (XRD) είναι μια τεχνική ανάλυσης που εφαρμόζεται ευρέως για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων. Η περίθλαση πραγματοποιείται λόγω της αλληλεπίδρασης των ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων που απαρτίζουν τον κρύσταλλο. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται εκτενώς στην επιστήμη των υλικών, στη χημεία και στη γεωλογία για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση κρυσταλλικών ουσιών [24,25].

Ο Νόμος του Bragg είναι ένα θεμελιώδες πρότυπο στην αξονική κρυσταλλογραφία, που αναπτύχθηκε από τους William και Lawrence Bragg το 1913. Εξηγεί πώς τα ακτίνια X διαθλάσσονται από κρυσταλλικά πλέγματα, βοηθώντας στον προσδιορισμό της δομής των κρυστάλλων. Ο νόμος εκφράζεται ως εξής:

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

- "n" είναι ένας ακέραιος αριθμός.
- "λ" είναι ο μήκος κύματος των ακτίνων X.
- "d" είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος.
- "θ" είναι η γωνία εισόδου.

Ο νόμος αυτός επιτρέπει στους επιστήμονες να υπολογίσουν τις ατομικές θέσεις μέσα στους κρυστάλλους με τη μέτρηση γωνιών διάθλασης. Χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών, στη χημεία και στη βιολογία για τον προσδιορισμό δομών [26].

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

### 1.5.2 Φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού

Η μέθοδος φασματομετρίας ακτίνων X φθορισμού (XRF) είναι μια ανεπτυγμένη αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος. Αυτή η μέθοδος λειτουργεί εκθέτοντας το δείγμα σε υψηλής ενέργειας ακτίνες X, με αποτέλεσμα τη διέγερση και την συνεπακόλουθη εκπομπή χαρακτηριστικού φθορισμού ακτίνων X (δευτερογενής ακτινοβολία). Το εκπεμφθέν φάσμα ακτίνων X, που αποτελείται από συγκεκριμένες ενεργειακές κορυφές για κάθε στοιχείο, μετριέται και αναλύεται για να πραγματοποιηθεί ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των στοιχείων μέσα στο δείγμα. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της γεωλογίας, της επιστήμης του περιβάλλοντος και της επιστήμης των υλικών [27, 28].

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η συγκεκριμένη μέθοδος είναι [29,30]:

- 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 τεχνική παίζει σημαντικό ρόλο στη γεωχημική έρευνα λόγω της εύκολης διαδικασίας και της μέτρησης πολλαπλών στοιχείων εντός λίγων λεπτών.

### 1.5.3 Φασματομετρία μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Τις τελευταίες 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 [31].

Το ICP-MS είναι μια αναλυτική μέθοδος που συνδυάζει το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) με τη φασματομετρία μάζας (MS) για τον προσδιορισμό της ποιοτικής και ποσοτικής σύνθεσης των στοιχείων. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη νεφελοποίηση του δείγματος και την έκθεση του σε υψηλής θερμοκρασίας πλάσμα, το οποίο ιονίζει τα στοιχεία. Αυτά τα ιόντα στη συνέχεια διαχωρίζονται βάσει αναλογίας μάζας/φορτίου και ανιχνεύονται, επιτρέποντας τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των στοιχείων στο δείγμα [32].

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 φασματομέτρου μάζας απευθείας. Η υψηλή θερμοκρασία που παρέχεται διασπά πλήρως τις ενώσεις του δείγματος στα άτομα τους.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος είναι τα εξής:

- 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.

## 1.6 Εκλεκτικές εκχύλσεις

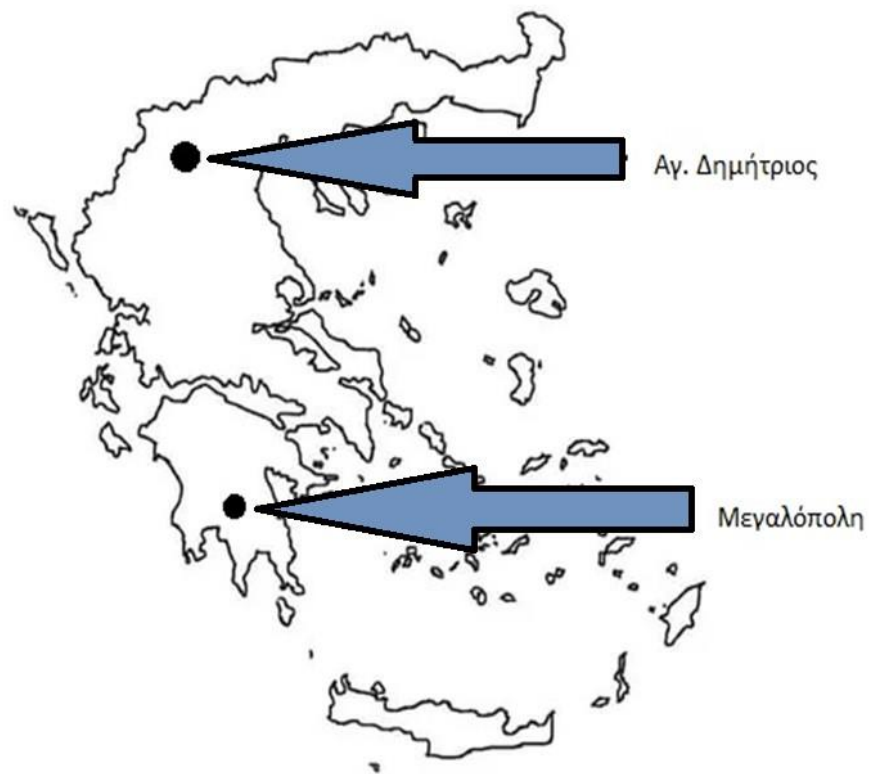
Στο κομμάτι το οποίο αφορά την εκλεκτική εκχύλιση του δείγματος με οξέα προτείνεται, σε γενικές γραμμές, συνδυασμός οξέων, η οποία παρέχει άμεσες πληροφορίες για την ανάκτηση των κρίσιμων μετάλλων και εκτιμάται η δυσκολία ανάκτησης [30]. Μία ιδανική προσέγγιση πρέπει να εγγυάται:

- 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 εκχύλισης όπως η αναλογία στερεού προς υγρό, η θερμοκρασία, ο χρόνος, το είδος και η συγκέντρωση του εκχυλιστικού μέσου [2].

## 2<sup>ο</sup> Κεφάλαιο – Δείγματα και μεθοδολογία

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας. Συγκεκριμένα τα δείγματα προέρχονται από το Λιγνιτικό κέντρο Δυτικής Μακεδονίας (Αγ. Δημήτριο) και από το λιγνιτικό κέντρο Πελοποννήσου (Μεγαλόπολη). Όλα τα δείγματα ήταν κοκομετρίας 60mm – 70mm περίπου και αεροξηραμένα. Στην Εικόνα 2.1 σημειώνονται οι αντίστοιχες περιοχές δειγματοληψίας.



Εικόνα 1.1: Περιοχές μελέτης της ιπτάμενης τέφρας

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.

## 2.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

### Ορυκτολογική ανάλυση

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

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών υλικών που περιλαμβάνονται στην ιπτάμενη τέφρα με την μέθοδο XRD έγινε χρήση λειοτριβημένου δείγματος και 15% πρότυπο δείγμα, στην συγκεκριμένη περίπτωση κουρούνδιο.

### Χημική Ανάλυση

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

## Προσδιορισμός λιθίου, λανθανίου και δημητρίου

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του λιθίου, του λανθανίου και του δημητρίου στα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών πριν από την ανάλυση με ICP-MS πραγματοποιήθηκε ολική διαλυτοποίηση σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία:

1. Ζυγίζεται ποσότητα 0,125g δείγματος σε ποτήρι τεφλών
2. Προστίθενται 10mL πυκνό  $\text{HNO}_3$  και 30mL πυκνό  $\text{HF}$
3. Το ποτήρι τεφλών μεταφέρεται σε θερμαντική πλάκα και θερμαίνεται μέχρι ξηρού
4. Ακολουθεί επανάληψη της διαδικασίας
5. Προστίθενται 8mL πυκνού  $\text{HNO}_3$  και 20mL  $\text{HF}$
6. Θερμαίνεται μέχρι ξηρού
7. Προστίθενται 2,5mL  $\text{HCL}$  και 2,5mL  $\text{HNO}_3$  και γίνεται αραίωση μέχρι τα 25mL με  $\text{H}_2\text{O}$ .
8. Εξάτμιση μέχρι τα 17,5mL.
9. Μεταφορά σε ογκομετρική φιάλη των 25mL

Η πλήρης διαλυτοποίηση 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 τον έλεγχο της ακρίβειας της τεχνικής αναλύθηκαν τα πρότυπα αναφοράς 1633b και JR2.

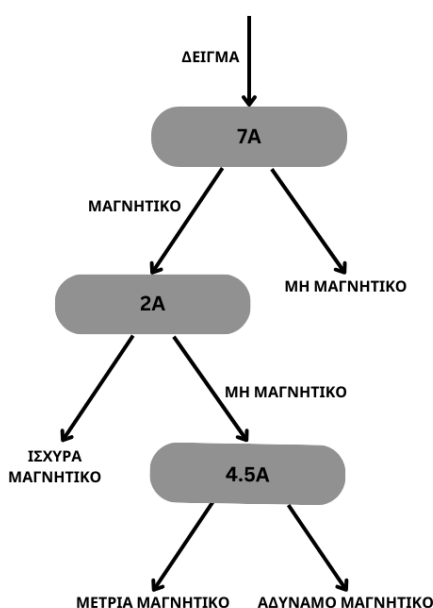
## 2.2 Μεθοδολογία Μαγνητικού Διαχωρισμού

Με τη μέθοδο του μαγνητικού διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός σε επιμέρους κλάσματα του υλικού ανάλογα με την μαγνητική του ιδιότητα. Πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός κάνοντας χρήση του υγρού διαχωριστή υψηλού πεδίου κλίσης του εργαστήριου Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων. Παρασκευάστηκαν 45g δείγματος από τις ιπτάμενες τέφρες της Μεγαλόπολης και του Αγ. Δημήτριου αντίστοιχα. Στην συνέχεια προστέθηκαν 250mL απιονισμένου νερού και έγινε ανάδευση ώστε να δημιουργηθεί ένας πολφός. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν τα εξής βήματα με την σειρά:

1. Ρύθμιση της έντασης του ρεύματος στη μέγιστη δυνατή (7,8 A) έτσι ώστε να συγκρατήσει όλο το μαγνητικό υλικό και να διαχωριστεί από το μη μαγνητικό. Αφού γίνει η συλλογή του μη μαγνητικού υλικού, ακολουθεί μηδενισμός της έντασης και ξέπλυμα του δοχείου με το μαγνητικό προϊόν για να γίνει η συλλογή του. Έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση και ξήρανση του μη μαγνητικού προϊόντος όπου και αποθηκεύτηκε. → (Μη μαγνητικό προϊόν).
2. Ρύθμιση ξανά της έντασης του μηχανήματος στα 2 A με το μαγνητικό προϊόν του μαγνητικού διαχωρισμού των 7,8 A, να περνάει ξανά υπό την μορφή πολφού, με αποτέλεσμα το μαγνητικό προϊόν που συγκρατεί ο μαγνήτης να παραμένει στο δοχείο. Μετά την συλλογή του, γίνεται καθαρισμός του δοχείου και ο πολφός πηγαίνει για διήθηση, ξήρανση και τελικά αποθήκευση. → (Ισχυρά μαγνητικό προϊόν). Το μη μαγνητικό προϊόν που δεν συγκράτησε ο μαγνήτης θα υποστεί ένα επιπλέον τρίτο στάδιο μαγνητικού διαχωρισμού.

3. Τέλος, ρυθμίστηκε η ένταση του ρεύματος στα 4,5A για το υλικό που δεν συγκρατήθηκε από τον δεύτερο μαγνητικό διαχωρισμό. Από τον διαχωρισμό προέκυψαν δύο κλάσματα. Το μαγνητικό που ονομάστηκε «μέτρια μαγνητικό» και το μη μαγνητικό που ονομάστηκε «αδύναμα μαγνητικό». Και στα δύο κλάσματα πραγματοποιήθηκε διήθηση και ξήρανση και έπειτα αποθήκευση. → ( Μέτρια μαγνητικό / αδύναμα μαγνητικό δείγμα)

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 2.2: Διάγραμμα διαδικασίας μαγνητικού διαχωρισμού

### 2.3 Εκλεκτική εκχύλιση με HCl 10% και HF 4%

Για την πραγματοποίηση της εκλεκτικής εκχύλισης με υδροχλωρικό οξύ χρειάστηκε ένα γραμμάριο δείγματος από κάθε ιπτάμενη τέφρα και έπειτα παρασκευάστηκε 10% υδροχλωρικό οξύ με αραιώση οξέος με απιονισμένο νερό χρησιμοποιώντας την σχέση  $C_1V_1=C_2V_2$ . Η εκχύλιση αυτή έγινε για πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων. Άρα:

1. 1g δείγματος ιπτάμενης τέφρας μαζί με περίπου 100mL υδροχλωρικού οξέος 10%
2. Ήπια θέρμανση σε θερμαντική εστία για 30 – 60min περίπου στους 60°C και περιοδική ανάδευση.
3. Φύλαξη 24 ώρες για να έρθει σε κατάσταση ισορροπίας.
4. Στη συνέχεια γίνεται διήθηση σε προζυγισμένο ηθμό.
5. Συλλογή δείγματος και τοποθέτηση στον φούρνο στους 60°C ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές για κάθε δείγμα.

Για την πραγματοποίηση της εκλεκτικής εκχύλισης με υδροφθορικό οξύ πάρθηκαν τα υπολείμματα της εκλεκτικής εκχύλισης με HCl 10% τα οποία τοποθετήθηκαν σε δοχεία τεφλόν και προστέθηκαν 20mL HF 4%. Η εκχύλιση με το υδροφθορικό οξύ γίνεται για την απομάκρυνση του άμορφου υλικού. Οπότε:

1. 0.8g υπολείμματος στερεού δείγματος αναδεύονται με 20mL HF 4%.
2. Ακολουθεί θέρμανση σε θερμαντικές εστίες στους 60°C.
3. Μεταφορά δείγματος σε κλειστά δοχεία, τα οποία τοποθετήθηκαν σε συσκευή ανάδευσης και παρέμειναν εκεί για 24 ώρες.
4. Έπειτα το δείγμα διηθήθηκε ώστε να γίνει ο διαχωρισμός του στερεού από το διάλυμα και ακολούθησε ξήρανση στους 62°C.

Τα στερεά υπολείμματα έπειτα από την εκχύλιση με HF ζυγίστηκαν και στην συνέχεια υπολογίστηκαν οι απώλειες. Επίσης πραγματοποιήθηκε ορυκτολογική ανάλυση (XRD) και ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων ενδιαφέροντος με ICP –MS στα παραπάνω δείγματα.



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

#### 3.1 Χαρακτηρισμός δειγμάτων

##### 3.1.1 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης με την μέθοδο XRD

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών με την μέθοδο XRD.

Πίνακας 3.1 : Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) των αρχικών δειγμάτων τεφρών

	Μεγαλόπολη (%)	Αγ. Δημήτριος (%)
<b>Ανυδρίτης (CaSO<sub>4</sub>)</b>	5	10
<b>Αιματίτης (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	3	1
<b>Ασβεστίτης (CaCO<sub>3</sub>)</b>	1	12
<b>Γκελενίτης [Ca<sub>2</sub>Al(AlSiO<sub>7</sub>)]</b>	4	4
<b>Μπραουνμυλίτε (Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)</b>	-	4
<b>Οξείδιο του ασβεστίου (CaO) +Πορτλανδίτης [Ca(OH)<sub>2</sub>]</b>	-	3
<b>Άστριοι [(Ca,Na)Al<sub>1-2</sub>Si<sub>2-3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]</b>	14	6
<b>Χαλαζίας (SiO<sub>2</sub>)</b>	12	12
<b>Μαρμαρυγίτες [KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(F,OH)<sub>2</sub>]</b>	4	5
<b>Πυρόξενο [(Ca,Mg,Fe,Al)Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]</b>	5	1
<b>Άμορφο</b>	52	33

Στα αρχικά δείγματα των ιπτάμενων τεφρών παρατηρείται υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού, 52% για τη Μεγαλόπολη και 33% για τον Αγ. Δημήτριο. Στην συνέχεια υψηλό ποσοστό παρουσιάζουν τα αργιλούχα ορυκτά όπως οι άστριοι με ποσοστά 14% και 6% για την Μεγαλόπολη και τον Αγ. Δημήτριο αντίστοιχα. Τέλος, ο χαλαζίας έχει σχετικά μεγάλο ποσοστό με 12% και για τα δύο δείγματα. Η υψηλή περιεκτικότητα σε άμορφο αλλά και των αργιλούχων ορυκτών υποδηλώνουν την πιθανή ύπαρξη σπάνιων γαιών αλλά και Li σύμφωνα με την βιβλιογραφία [2,5,30,33].

##### 3.1.2 Χημική ανάλυση με φασματομετρία ακτίνων X φθορισμού (XRF)

Τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας σε κύρια στοιχεία από την χημική ανάλυση με XRF του αρχικού δείγματος ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 : Περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία (οξείδια %) και η απώλεια πύρωσης (LOI)

Μεγαλόπολη	Αγ. Δημήτριος
------------	---------------

Κύρια Στοιχεία (%)	I.T	I.T
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,2
CaO	17,8	30,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,6	13,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	5,3
SiO <sub>2</sub>	43,1	36,6
MgO	3,1	4,1
K <sub>2</sub> O	1,7	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,1
SO <sub>3</sub>	3,6	7,1
LOI	0,6	0,1
SUM	100	100

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 3.2 τα στοιχεία που υπερτερούν σε συγκέντρωση είναι τα στοιχεία Si, Al, Ca, Fe με ποσοστά (οξείδια %). Για το δείγμα της Μεγαλόπολης τα οξείδια του πυριτίου έχουν ποσοστό 43,1%, τα οξείδια του αργυλίου 17,6%, τα οξείδια του ασβεστίου 17,8% και τα οξείδια του σιδήρου 11%. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου τα οξείδια του πυριτίου έχουν ποσοστό 36,6%, τα οξείδια του αργυλίου 13,8%, τα οξείδια του ασβεστίου 30,8% και τα οξείδια του σιδήρου 5,3%. Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης βρίσκονται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [29,33,34]. Η παραπάνω χημική ανάλυση ταιριάζει με την ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων. Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε αργύλιο συνδέεται με υψηλά περιεχόμενα Li και σπάνιων γαιών αφού τα συγκεκριμένα μέταλλα έχουν την τάση να εμφανίζονται σε άμορφο υλικό καθώς και στα αργυλοπυριτικά ορυκτά [2,5,30,34,35]. Οι τέφρες προς μελέτη στην παρούσα διπλωματική ανήκουν στις κατηγορίες C για την τέφρα της Μεγαλόπολης και του Αγ. Δημητρίου σύμφωνα με την ASTM C 618 προδιαγραφή. Η τέφρα κατηγορίας C αποτελείται κυρίως από οξείδια ασβεστίου, αργυλίου και πυριτίου [33]. Επίσης παρατηρείται μία απώλεια πύρωσης (LOI) 0,6% για το δείγμα της Μεγαλόπολης και 0,1% για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου, πράγμα που σημαίνει ότι ο άκαυστος άνθρακας των δειγμάτων είναι ελάχιστος.

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

Στον παρακάτω πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης ICP-MS.

Πίνακας 3.3 : Ανάλυση ICP-MS των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας

Mg/kg	Μεγαλόπολη	Αγ. Δημήτριος
<b>Li</b>	211	126
<b>La</b>	70	44
<b>Ce</b>	129	81

Σύμφωνα με έρευνες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [27,36], η μέση τιμή της συγκέντρωσης των στοιχείων Li, La, Ce σε ιπτάμενες τέφρες που είναι προϊόν καύσης γαιάνθρακα παγκοσμίως, ισούται με 66, 69 και 130 mg/kg αντίστοιχα (Πίνακας 3.4). Επιπλέον η μέση τιμή της περιεκτικότητας των στοιχείων Li, La, Ce στον φλοιό της Γης ισούται με 20, 30, 60 mg/kg αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των τριών στοιχείων στο δείγμα ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης 69% αυξημένη όσον αφορά το Li, 1,43% αυξημένη για το La και 0,76% μειωμένη για το Ce. Στο δείγμα του Αγ. Δημητρίου η συγκέντρωση είναι 48% αυξημένη για το Li, 36,23% μειωμένη για το La και 37,70% μειωμένη για το Ce. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις στον φλοιό της Γης συγκριτικά με τα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών ισχύει ότι παρουσιάζουν αύξηση. Πιο αναλυτικά, για το δείγμα της Μεγαλόπολης 69% αύξηση για το Li, 54% αύξηση για το La και 53% αύξηση για το Ce. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου 48% αύξηση για το Li, 31% αύξηση για το La και 26% αύξηση για το Ce.

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

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

### 3.2 Μαγνητικός διαχωρισμός

Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τον μαγνητικό διαχωρισμό που πραγματοποιήθηκε για τα δείγματα ιπτάμενων τεφρών της Μεγαλόπολης και του Αγ. Δημητρίου.

Πίνακας 3.5: Κατανομή βάρους της ιπτάμενης τέφρας στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού

Προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού	Βάρος (g)	
	Μεγαλόπολη	Αγ. Δημήτριος
<b>Ισχυρά μαγνητικό</b>	4,3	12,0
<b>Μέτρια μαγνητικό</b>	32,5	7,0
<b>Αδύναμο Μαγνητικά</b>	0,7	3,1
<b>Μη μαγνητικό</b>	4,3	21,3
<b>Σύνολο</b>	41,8	43,4

Ο υπολογισμός της απώλειας μάζας του μαγνητικού διαχωρισμού υπολογίζεται ως εξής:

- Για το δείγμα της Μεγαλόπολης:  
 $45g - 41,8g = 3,2g$ . Άρα η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε ποσοστό της τάξης:  $\frac{45g-41,8g}{45g} * 100\% = 7,11\%$ .
- Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου:  
 $45g - 43,4g = 2,6g$ . Οπότε η τιμή αυτή αντιστοιχεί επίσης σε ποσοστό:  $\frac{45g-43,4g}{45g} * 100\% = 3,5\%$ .

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

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης που προέκυψαν από τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.6:

Πίνακας 3.6 : Ορυκτολογική (ημιποσοτική) ανάλυση των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού για το δείγμα της Μεγαλόπολης.

Μεγαλόπολη				
Ορυκτό	Ισχυρά Μαγνητικό (%)	Μέτρια Μαγνητικό (%)	Αδύναμο Μαγνητικό (%)	Μη μαγνητικό (%)
Ανυδρίτης	6	4	7	13
Αιματίτης	3	2	1	2
Ασβετίτης	4	6	14	8
Γκελενίτης	5	3	4	4
Άστριοι	21	15	15	12
Χαλαζίας	10	11	16	12
Μαρμαρυγίες	4	4	9	2
Πυρόξενος	5	3	-	-
Μαγνητίτης	4	-	-	-
Περίκλαστο	1	1	1	1
Άμορφο	26	63	24	40

Πίνακας 3.7 : Ορυκτολογική (ημιποσοτική) ανάλυση των προϊόντων του μαγνητικού διαχωρισμού για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου

Αγ. Δημήτριος				
Ορυκτό	Ισχυρά Μαγνητικό (%)	Μέτρια Μαγνητικό (%)	Αδύναμο Μαγνητικό (%)	Μη μαγνητικό (%)
Ανυδρίτης	4	5	7	11
Αιματίτης	3	1	-	-
Ασβετίτης	16	18	49	46
Γκελενίτης	5	4	4	4
Πυριτικό διασβέστιο	1	3	2	3
Μπραουνμελλερίτης	3	2	3	1
Οξειδίο του ασβεστίου + Πορτλανδίτης	-	-	-	1
Άστριοι	7	8	6	6
Χαλαζίας	14	15	10	10
Μαρμαρυγίες	5	6	4	5
Περίκλαστο	2	2	2	1
Άμορφο	60	52	8	11

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD για τα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού που παρουσιάζονται στους πίνακες 3.6, 3.7, βλέπουμε ότι επικρατεί το άμορφο υλικό και στα δύο δείγματα ιπτάμενων τεφρών. Τα ποσοστά για την Μεγαλόπολη

είναι 63% για το μέτρια μαγνητικό κλάσμα, 40% για το μη μαγνητικό, 26% για το ισχυρά μαγνητικό και 24% για το αδύναμο μαγνητικό. Για τον Αγ. Δημήτριο είναι 60% για το ισχυρά μαγνητικό κλάσμα, 52% για το μέτρια μαγνητικό, 11% για το μη μαγνητικό και 8% για το αδύναμο μαγνητικό. Εν συνεχεία, υψηλή συγκέντρωση στο δείγμα της Μεγαλόπολης παρουσιάζουν οι άστριοι με ποσοστά 21%, 15%, 15%, 12% για το ισχυρά, μέτριο, αδύναμο και μη μαγνητικό κλάσμα αντίστοιχα. Ακολουθεί ο χαλαζίας με την υψηλότερη συγκέντρωση στο αδύναμο μαγνητικό κλάσμα με ποσοστό 16% ενώ στα υπόλοιπα κλάσματα κυμαίνεται στο 10%. Όσον αφορά το δείγμα του Αγ. Δημητρίου, πέρα του άμορφου υλικού υψηλή συγκέντρωση παρουσιάζει ο ασβεστίτης με ποσοστά 49% και 46% για το αδύναμο και μη μαγνητικό κλάσμα και 16% και 18% για το ισχυρά και μέτριο μαγνητικό κλάσμα αντίστοιχα. Τέλος, υπάρχει συγκέντρωση χαλαζία στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα με ποσοστό 15% και έπειτα 14% το ισχυρά μαγνητικό, με το αδύναμο και μη μαγνητικό κλάσμα να βρίσκονται στο 10%.

Με την βοήθεια του μαγνητικού διαχωρισμού στα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας σε επιμέρους κλάσματα μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή του άμορφου υλικού και ορυκτών αργιλούχας σύστασης (άστριοι, μουλλίτης, πυρόξενοι, μαρμαρυγίες), λόγω του ότι η εμφάνιση των μετάλλων ενδιαφέροντος αναμένεται σε αυτά τα κλάσματα. Οι τύποι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των παρακάτω είναι οι εξής:

- $B(\%) = \frac{Bi}{\Sigma B} * 100\%$
- $Μονάδες Αμ(i) = B(\%) * Άμορφο(ppm)$
- $Κατανομή άμορφου(\%) = \frac{Μονάδες Αμ(i)}{\Sigma Μονάδες Αμ(i)} * 100\%$

Πίνακας 3.8: Κατανομή άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας της Μεγαλόπολης

Μεγαλόπολη			
	Άμορφο (%)	Μονάδες	Κατανομή (%)
<b>ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	26	2,42	4,55
<b>ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	63	44,41	83,54
<b>ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	24	2,60	4,89
<b>ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	40	3,73	7,02
<b>Σύνολο</b>	-	53,16	100

Πίνακας 3.9: Κατανομή αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας της Μεγαλόπολης

Μεγαλόπολη			
	Ορυκτά (%)	Μονάδες	Κατανομή (%)
<b>ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	31	2,89	8,56
<b>ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	36	25,38	75,00
<b>ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	31	3,36	9,92

<b>ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	24	2,23	6,59
<b>Σύνολο</b>	-	33,86	100

Πίνακας 3.10: Κατανομή άμορφου υλικού στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου

Αγ. Δημήτριος			
	Άμορφο (%)	Μονάδες	Κατανομή (%)
<b>ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	60	16,59	53,63
<b>ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	52	8,38	27,09
<b>ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	8	0,57	1,84
<b>ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	11	5,39	17,43
<b>Σύνολο</b>	-	30,93	100

Πίνακας 3.11: Κατανομή αργιλούχων ορυκτών στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος ιπτάμενης τέφρας Αγ. Δημητρίου

Αγ. Δημήτριος			
	Όρυκτα (%)	Μονάδες	Κατανομή (%)
<b>ΙΣΧΥΡΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	21	5,80	29,84
<b>ΜΕΤΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	28	4,51	23,20
<b>ΑΔΥΝΑΜΟ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ</b>	16	1,14	5,86
<b>ΜΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ</b>	16	7,99	41,10
<b>Σύνολο</b>	-	19,44	100

Το άμορφο υλικό φαίνεται να κατανέμεται με υψηλότερο ποσοστό στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα με ποσοστό 83,54% για το δείγμα της Μεγαλόπολης ενώ για τον Αγ. Δημήτριο επικρατεί στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα με ποσοστό 53,63%. Παράλληλα, όσον αφορά τα αργιλούχα ορυκτά, η εμφάνιση του υψηλότερου ποσοστού παρατηρείται ξανά στο μέτριο μαγνητικό κλάσμα για το δείγμα της Μεγαλόπολης με ποσοστό 75% και για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου με 41,10%.

### 3.2.2 Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce στα κλάσματα του μαγνητικού διαχωρισμού και υπολογισμός κατανομής των στοιχείων αυτών

Στους παρακάτω Πίνακες 3.12-3.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού ICP-MS για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στοιχείων Li, La και Ce στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού:

Πίνακας 3.12: Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce (mg/kg) στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος της Μεγαλόπολης

Μεγαλόπολη			
Προϊόντα διαχωρισμού	Li (mg/kg)	La (mg/kg)	Ce (mg/kg)
Ισχυρά μαγνητικό	106	35	64
Μέτρια μαγνητικό	260	84	156
Αδύναμα μαγνητικό	103	36	60
Μη μαγνητικό	162	53	99

Πίνακας 3.13: Ποσοτικός προσδιορισμός Li, La, Ce (mg/kg) στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού του δείγματος του Αγ. Δημητρίου

Αγ. Δημήτριος			
Προϊόντα διαχωρισμού	Li (mg/kg)	La (mg/kg)	Ce (mg/kg)
Ισχυρά μαγνητικό	229	80	147
Μέτρια μαγνητικό	198	69	127
Αδύναμα μαγνητικό	31	11	20
Μη μαγνητικό	42	15	27

Πίνακας 3.14: Κατανομή (%) Li, La, Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού στα δείγματα της Μεγαλόπολης

Μεγαλόπολη						
Προϊόντα διαχωρισμού	Μονάδες Li	Μονάδες La	Μονάδες Ce	Κατανομή (%) Li	Κατανομή (%) La	Κατανομή (%) Ce
Ισχυρά μαγνητικό	9,88	3,26	5,97	4,50	4,57	4,53
Μέτρια μαγνητικό	183,30	59,22	109,98	83,52	83,03	83,51
Αδύναμα μαγνητικό	11,17	3,90	6,51	5,08	5,46	4,94
Μη μαγνητικό	15,11	4,94	9,23	6,88	6,95	7,00

Πίνακας 3.15: Κατανομή (%) Li, La, Ce στα προϊόντα μαγνητικού διαχωρισμού στα δείγματα του Αγ. Δημητρίου

Αγ. Δημήτριος						
Προϊόντα διαχωρισμού	Μονάδες Li	Μονάδες La	Μονάδες Ce	Κατανομή Li	Κατανομή La	Κατανομή Ce
Ισχυρά μαγνητικό	63,31	22,12	40,64	53,62	53,45	53,61
Μέτρια μαγνητικό	31,93	11,12	20,48	27,04	26,87	27,01

<b>Αδύναμα μαγνητικό</b>	2,21	0,78	1,43	1,87	1,88	1,88
<b>Μη μαγνητικό</b>	20,61	7,36	13,25	17,45	17,78	17,48

Για το δείγμα της Μεγαλόπολης παρατηρείται κατανομή της τάξης 83% και στα τρία μέταλλα στρατηγικής σημασίας στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα. Το ποσοστό αυτό ταιριάζει με τα προηγούμενα αποτελέσματα στον Πίνακα 3.8, όπου η υψηλότερη κατανομή του άμορφου υλικού στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα, δικαιολογεί την ύπαρξη λιθίου, λανθανίου και δημητρίου και συνεπώς την μεταξύ τους σύνδεση, σύμφωνα με την βιβλιογραφία. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου, υπερτερεί το ισχυρά μαγνητικό κλάσμα και στα τρία μέταλλα με ποσοστό 53%. Τα ποσοστά συμβαδίζουν με την κατανομή του άμορφου υλικού στον Πίνακα 3.10. Συνεπώς είναι ασφαλές να θεωρηθεί ότι η υψηλή συγκέντρωση άμορφου υλικού συνδέεται με την πιθανή ύπαρξη λιθίου, λανθανίου και δημητρίου.

### 3.3 Εκλεκτική εκχύλιση με HCl 10%

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας της εκλεκτικής εκχύλισης με HCl, οι απώλειες που σημειώθηκαν υπολογίστηκαν ως εξής:

- Για το δείγμα Αγ. Δημητρίου:

Αρχικό δείγμα: 1g. Ηθμός: 0,7729g. Ηθμός + υπόλειμμα: 1,4427g.

Αρα το υπόλειμμα ισούται με:  $1,4427\text{g} - 0,7729\text{g} = 0,6698\text{g}$ . Χρησιμοποιώντας την απλή μέθοδο των τριών, η απώλεια για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου ισούται με: 33%.

- Για το δείγμα Μεγαλόπολης: Χρησιμοποιώντας ακριβώς την ίδια μεθοδολογία με τα παραπάνω, η απώλεια για το δείγμα της Μεγαλόπολης ισούται με: 29%.

#### 3.3.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του υπολείμματος της εκχύλισης με HCl παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.16:

Πίνακας 3.16: Ορυκτολογική ανάλυση (ημποσοτική) στο στερεό υπόλειμμα HCl για τα δείγματα Μεγαλόπολης και Αγ. Δημητρίου

Ορυκτολογική ανάλυση XRD		
Ορυκτά	Μεγαλόπολη (%)	Αγ. Δημήτριος (%)
Ανυδρίτης	1	1
Αιματίτης	1	1
Άστριοι	12	15
Χαλαζίας	20	21
Μαρμαρυγίες	3	3
Άμορφο	62	59

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD στο στερεό υπόλειμμα HCl με την αρχική ανάλυση στον πίνακα 3.1, το άμορφο υλικό παρουσιάζει αύξηση 16% για την Μεγαλόπολη και 44% για τον Αγ. Δημήτριο. Επίσης ο χαλαζίας παρουσιάζει μια αύξηση της



τάξης 40% και για τα δύο δείγμα. Απομακρύνθηκαν ο ανυδρίτης κατά 80% για την Μεγαλόπολη και 90% για τον Αγ. Δημήτριο, όπως επίσης ο αιματίτης κατά 66% για την Μεγαλόπολη καθώς και οι μαρμαρυγίες κατά 25% για την Μεγαλόπολη και 40% για τον Αγ. Δημήτριο αφού το HCl διασπά τις ανθρακικές ενώσεις.

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

Στον παρακάτω πίνακα 3.20 ακολουθούν τα αποτελέσματα από την ποσοτική ανάλυση ICP-MS που πραγματοποιήθηκε στο στερεό υπόλειμμα HCl των δύο δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών:

Πίνακας 3.17: Περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La, Ce στο στερεό υπόλειμμα HCl

Χημική ανάλυση ICP-MS			
	Li (mg/kg)	La(mg/kg)	Ce(mg/kg)
Μεγαλόπολη	327	113	180
Αγ. Δημήτριος	202	67	131

Έπειτα από σύγκριση των αναλύσεων με την μέθοδο ICP-MS των αρχικών δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών (Πίνακας 3.3) με αυτών μετά την εκλεκτική εκχύλιση με HCl, η συγκέντρωση των στοιχείων εμφανίζει αύξηση. Πιο συγκεκριμένα για το δείγμα της Μεγαλόπολης υπάρχει αύξηση 35,47% για το Li, 28,33% για το Ce και μείωση 38,05% για το La που πρόκειται για πειραματικό σφάλμα. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου υπάρχει αύξηση 37,62% για το Li, 34,32% για το La και 38,16% για το Ce. Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά την επίδραση με HCl δεν απομακρύνθηκε καμία 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 αποδεικνύει την σύνδεση τους.

## 3.4 Εκλεκτική εκχύλιση με HF 4%

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας της εκλεκτικής εκχύλισης με HF, οι απώλειες που σημειώθηκαν υπολογίστηκαν ως εξής:

- Δείγμα Μεγαλόπολης:  $\frac{1,5222-0,8078}{1,5222} * 100\% = 46,93\%$
- Δείγμα Αγ. Δημητρίου:  $\frac{1,4427-0,9103}{1,4427} * 100\% = 36,90\%$

### 3.4.1 Ορυκτολογική ανάλυση XRD

Τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD στο στερεό υπόλειμμα HF παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.21:

Πίνακας 3.18: Ορυκτολογική ανάλυση (ημιποσοτική) στα στερεά υπολείμματα HF

Ορυκτολογική ανάλυση		
Ορυκτά	Μεγαλόπολη (%)	Αγ. Δημήτριος (%)
Ανυδρίτης	1	1

<b>Αιματίτης</b>	2	1
<b>Άστριοι</b>	16	25
<b>Χαλαζίας</b>	49	42
<b>Μαρμαρυγίες</b>	4	4
<b>Εκρινίτης</b>	1	-
<b>Μουλλίτης</b>	-	-
<b>Άμορφο</b>	27	27

Συγκριτικά με την ορυκτολογική ανάλυση XRD που υπέστησαν τα στερεά υπολείμματα HCl (Πίνακας 3.16), παρατηρείται ότι η ποσότητα του άμορφου υλικού μειώνεται κατά 56,45% για το δείγμα Μεγαλόπολης και 54,23% για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου ενώ τα υπόλοιπα ορυκτά δείχνουν να αυξάνονται από 25-50%. Πιο αναλυτικά για το δείγμα της Μεγαλόπολης ο αιματίτης αυξάνεται κατά 50%, οι άστριοι κατά 25%, ο χαλαζίας κατά 59% και οι μαρμαρυγίες κατά 25%. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου οι άστριοι αυξάνονται κατά 40%, ο χαλαζίας κατά 50% και οι μαρμαρυγίες κατά 25%.

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

Στον παρακάτω πίνακα ακολουθούν τα αποτελέσματα από την ποσοτική ανάλυση ICP-MS που πραγματοποιήθηκε στο στερεό υπόλειμμα HF των δύο δειγμάτων ιπτάμενων τεφρών:

Πίνακας 3.19: Περιεκτικότητες (mg/kg) Li, La, Ce στο στερεό υπόλειμμα HF

Χημική ανάλυση ICP-MS			
	<b>Li (mg/kg)</b>	<b>La(mg/kg)</b>	<b>Ce(mg/kg)</b>
<b>Μεγαλόπολη</b>	146	54	81
<b>Αγ. Δημήτριος</b>	75	30	51

Έπειτα από σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων με την μέθοδο ICP-MS των δειγμάτων από την εκλεκτική εκχύλιση με HF 4% με αυτήν του HCl 10%, παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων σε όλα τα μέταλλα προς μελέτη. Πιο συγκεκριμένα για το δείγμα της Μεγαλόπολης 55% μείωση για το Li, 52% για το La και 55% για το Ce. Για το δείγμα του Αγ. Δημητρίου 62% μείωση για το Li, 55% για το La και 61% για το Ce. Συνδυαστικά με την μείωση του άμορφου υλικού, είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι το άμορφο υλικό περιέχει και τα μέταλλα στρατηγικής σημασίας και συνδέονται άμεσα.

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

- ✓ Από την ορυκτολογική (ημιποσοτική) ανάλυση επικρατεί το άμορφο υλικό.  
Για την Μεγαλόπολη: 52%.  
Για τον Αγ. Δημήτριο 33%.
- ✓ Από την χημική ανάλυση, τα στοιχεία που επικρατούν σε σύγκριση με τα υπόλοιπα είναι το Si, Al, Ca και Fe.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις των ιπτάμενων τεφρών δείχνουν εμπλουτισμένες σε λίθιο σε σύγκριση με την μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε ιπτάμενες τέφρες. Πιο αναλυτικά:  
Li = 69% ↑ για την Μεγαλόπολη, 48% ↑ για τον Αγ. Δημήτριο  
La = 1,43% ↑ για την Μεγαλόπολη, 36,23% ↓ για τον Αγ. Δημήτριο  
Ce = 0,76% ↓ για την Μεγαλόπολη, 37,7% ↓ για τον Αγ. Δημήτριο
- ✓ Συγκριτικά με τον φλοιό της γης τα δείγματα μας παρουσιάζουν αύξηση της περιεκτικότητας σε όλα τα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα:  
Li = 69% για την Μεγαλόπολη, 48% για τον Αγ. Δημήτριο  
La = 54% για την Μεγαλόπολη, 31% για τον Αγ. Δημήτριο  
Ce = 53% για την Μεγαλόπολη, 26% για τον Αγ. Δημήτριο
- ✓ Ορυκτολογική (ημιποσοτική) ανάλυση μαγνητικού διαχωρισμού:  
Δείγμα Μεγαλόπολης = Άμορφο υλικό 83,54% στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα  
= Αργιλούχα ορυκτά 75,00% στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα  
Δείγμα Αγ. Δημητρίου = Άμορφο υλικό 53,63% στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα  
= Αργιλούχα ορυκτά 41,10% στο μη μαγνητικό κλάσμα
- ✓ Κατανομή των στοιχείων Li, La, Ce στα προϊόντα του μαγνητικού διαχωρισμού:  
Δείγμα Μεγαλόπολης στο μέτρια μαγνητικό κλάσμα: Li = 83,52%, La = 83,03%, Ce = 83,51%  
Δείγμα Αγ. Δημητρίου στο ισχυρά μαγνητικό κλάσμα: Li = 53,62%, La = 53,45%, Ce = 53,61%
- ✓ Εκλεκτική εκχύλιση με HCl 10%:  
Δείγμα Μεγαλόπολης: Li = 35,47% ↑, La = 38,05% ↓, Ce = 28,33% ↑, άμορφο = 16,12% ↑  
Δείγμα Αγ. Δημητρίου: Li = 37,62% ↑, La = 34,32% ↑, Ce = 38,16% ↑, άμορφο = 44,06% ↑
- ✓ Εκλεκτική εκχύλιση με HF 4%:  
Έχουμε εμπλουτισμό των ορυκτών που εμπεριέχονται στο δείγμα αλλά απομάκρυνση Li, La, Ce και άμορφου υλικού.  
Δείγμα Μεγαλόπολης: Li = 55,35% ↓, La = 52,21% ↓, Ce = 55,00% ↓, άμορφο = 56,45% ↓  
Δείγμα Αγ. Δημητρίου: Li = 62,87% ↓, La = 55,22% ↓, Ce = 61,06% ↓, άμορφο = 54,23% ↓
- ✓ Από τα αποτελέσματα του μαγνητικού διαχωρισμού, αλλά και από αυτά των εκλεκτικών εκχυλίσεων φαίνεται ότι τα μέταλλα Li, La, Ce που μελετήθηκαν συνδέονται με το άμορφο υλικό της ιπτάμενης τέφρας.

- ✓ Προτείνεται η μελέτη της επίδρασης παραμέτρων όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, η σχέση στερεού προς υγρό, η συγκέντρωση του HF στη διαδικασία ώστε να υπάρξει βελτίωση στην μέθοδο κατανομής των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν.

## 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
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
3. 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
4. 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>
5. 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
6. 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
7. 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>
8. Krishnan, S., Zulkapli, N.S., Kamyab, H., Taib, S.M., Din, M.F.B.M., Majid, Z.A., Chairapat, 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,
9. Νικόλαος Ηρ. Γωργιάδης (1997), *Στρατηγικά Μέταλλα*. Αναδημοσίευση ειδικής μελέτης. *Investment Research & Analysis Journal*
10. Kang, J., & Kang, A. M. (2020). Trend of the research on rare earth elements in environmental science. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 14318-14321.
11. Palle Paul Mejame, M., King, D., Banhalimi-zakar, Z., & He, Y. (2022). Circular economy: A sustainable management strategy for rare earth elements consumption in australia. *Current Research in Environmental Sustainability*, 4 doi:10.1016/j.crsust.2022.100157
12. Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T.A., (2005) εκδόσεις Κωσταράκης Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης
13. Thomas Jefferson National Accelerator Facility - Office of Science Education, It's Elemental - The Periodic Table of Elements, accessed December 2014.
14. *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)* 2005.
15. BloombergNEF, Avicenne
16. Wu, S., Li, X., Jiang, P., Xu, H., & Min, F. (2022). Dewatering characteristics of waste slurry from pipe jacking based on improved vacuum filtration method. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 130 doi:10.1016/j.tust.2022.104727

17. Yan, Q., Li, X., Yin, Z., Wang, Z., Guo, H., Peng, W., & Hu, Q. (2012). A novel process for extracting lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 121-124, 54-59. doi:10.1016/j.hydromet.2012.04.006
18. Kang, J., & Kang, A. M. (2020). Trend of the research on rare earth elements in environmental science. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 14318-14321.
19. «Κυκλική οικονομία: χρησιμοποίησέ το ξανά!». *Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο*. 16 Φεβρουαρίου 2021.
20. F. D. Leite, P. M. S. Carvalho, R.G.Oliveira, M.C.Lopes, I. Domingues, P. M. M. Correia, L. F. N. D. Carramate, S. Pessanha, J. F. C. A. Veloso, A. L. M. Silva. (2022). Analysis of Zebrafish contamination with heavy metals using a FF-XRF imaging system based on a MPGD. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*
21. Shunda Lin. Xuguang Jiang. Yimeng Zhao. Jianhua Yan. Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review
22. 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>
23. Εμπλουτισμός των Μεταλλευμάτων, Σταμπολιάδης Ηλίας, Χανιά 2003
24. Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall
25. Czerwinski, K. R., & Argyriou, D. N. (2017). Applications of X-ray fluorescence spectroscopy. In *Characterization of Materials* (pp. 121-151)
26. W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The Reflection of X-rays by Crystals," *Proceedings of the Royal Society A*, 1913.
27. Houk, R.S., Thompson, V.S., and Woods, J.S. (1993). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Current Status and Future Directions*
28. Panebianco, S., Mazzoleni, P., Barone, G., Musumarra, A., Pellegriti, M. G., Pulvirenti, A., . . . Cirvilleri, G. (2022). Feasibility study of tomato fruit characterization by fast XRF analysis for quality assessment and food traceability. *Food Chemistry*, 383 doi:10.1016/j.foodchem.2022.132364
29. 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>
30. [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%20CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B9%CE%BD%CF%89%CE%BD%20CE%A7%20%28XRF%29\\_Xanthopoulou\\_\\_2019-20.pdf](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%20CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%B9%CE%BD%CF%89%CE%BD%20CE%A7%20%28XRF%29_Xanthopoulou__2019-20.pdf)
31. 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
32. Κοϊμτσίδης Ν. (2005). «Σχέδιο Εθνικών Προδιαγραφών για την αξιοποίηση τέφρας υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Ιστορικό της σύστασης του σχεδίου και προοπτικές», σελ. 375-381
33. Εμπλουτισμός των Μεταλλευμάτων, Σταμπολιάδης Ηλίας, Χανιά 2003
34. 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
35. 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)

36. Li, Yanheng., Man, Jianqi., Cheng, Liyuan., Panchal, Balaji.,(2024). Lithium activation pretreatment mechanism and leaching process from coal fly ash.



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE