



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

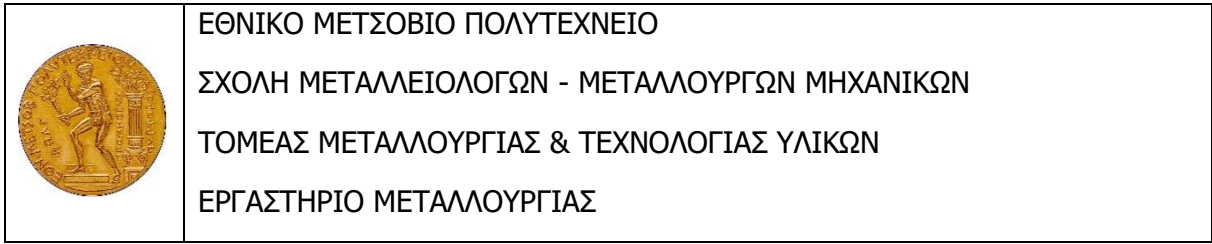
Ανάπτυξη πυρομεταλλουργικής μεθόδου εξαγωγής Λιθίου από συμπύκνωμα α-σποδουμένη



Διπλωματική εργασία
ΔΟΥΚΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Επιβλέπουσα
Μαρία Ταξιάρχου
Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ
ΙΟΥΛΙΟΣ, 2024



Ανάπτυξη πυρομεταλλουργικής μεθόδου εξαγωγής Λιθίου από συμπύκνωμα α-σποδομένη

Διπλωματική εργασία

ΔΟΥΚΑΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Επιβλέπουσα

Μαρία Ταξιάρχου

Καθηγήτρια

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις

Μ. Ταξιάρχου, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Α. Ξενίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Ν. Παπασιώπη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ, 2024

Copyright©, Νικόλαος Δούκας, 2024

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1.1. Τρέχουσα τεχνολογία παραγωγής λιθίου από ορυκτές πρώτες ύλες.....	6
1.2. Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας.....	6
2. ΤΟ ΛΙΘΙΟ.....	9
2.1. Χαρακτηριστικά Λιθίου.....	9
2.2. Ιδιότητες των ενώσεων λιθίου.....	12
Οξειδία.....	12
Υδροξείδιο του λιθίου.....	13
Ανθρακικά άλατα του λιθίου.....	13
Θειικό Λίθιο.....	14
2.3. Χρήσεις Λιθίου.....	14
Λιπαντικά.....	14
Βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού.....	15
Μεταλλουργία.....	15
Άλλες χρήσεις.....	16
Ηλεκτρολογική τεχνολογία.....	16
Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου.....	20
3. ΠΗΓΕΣ ΛΙΘΙΟΥ.....	23
3.1. Πηγματίτες.....	24
3.2. Σποδουμένης.....	25
3.3 Κοιτάσματα.....	29
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΙΟΥ.....	31
4.1. Άλμη.....	31
4.2. Ορυκτά.....	31
Σποδουμένης.....	31
5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ.....	35
5.1. Ορυκτολογική ανάλυση.....	35
Φασματομετρία ακτίνων Χ.....	35
5.2. Χημική ανάλυση.....	36
Ατομική Απορρόφηση (AAS).....	37
5.3. Μορφολογία και μικροδομή.....	39
Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	39

5.4. Πορώδες και ειδική επιφάνεια	43
<i>BET</i>	43
Στερεοπυκνόμετρο	45
5.5. Κοκκομετρική Ανάλυση με χρήση Laser (Laser Particle Analysis)	46
<i>Περιγραφή της βασικής συσκευής</i>	46
<i>Περιγραφή της λειτουργίας των συσκευών LALLS</i>	47
6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	50
6.1. Πύρωση	51
6.2. Εκχύλιση	55
6.3. Συσκευή εκχύλισης	56
6.4. Πειραματική Διαδικασία	57
7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	61
7.1. Μελέτη επίδρασης διαφορετικών προσθετικών	61
7.2. Μελέτη προσθετικού Na_2CO_3	66
7.2.1 Δομή προϊόντων πύρωσης	66
7.2.2 Εκχύλιση με θειικό οξύ	69
7.2.3 Εκχύλιση με νερό	72
7.3. Μελέτη επίδρασης αύξησης προσθετικού Na_2CO_3	74
7.3.1 Εκχύλιση με H_2SO_4	74
7.3.2 Εκχύλιση με H_2O	75
7.4. Μελέτη επίδρασης αναλογίας σποδουμένη:CaO	77
7.5. Μελέτη επίδρασης χρόνου εκχύλισης	80
7.6. Μελέτη συνθηκών πύρωσης	82
7.7. Βελτιστοποίηση με αύξηση πυκνότητας πολφού	85
8. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΤΕΧΝΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	87
8.1. Κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της πύρωσης	87
8.2. Κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της εκχύλισης	87
8.3. Σύγκριση με συμβατική μέθοδο	89
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	90
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93

Εικόνες

Εικόνα 1: Πεταλίτης από ορυχείο της Βραζιλίας. Πηγή: http://www.geo.auth.gr/106/8_silicates/tecto/petalite.htm	9
Εικόνα 2: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Πηγή(https://www.typecalendar.com/periodic-tables.html)	10
Εικόνα 3: Μεταλλικό λίθιο. Πηγή: https://rawmathub.gr	11
Εικόνα 4: Η ατομική δομή του λίθιου περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόνια, με δύο ηλεκτρόνια στην εσωτερική στιβάδα (1s) και ένα ηλεκτρόνιο στο εξωτερική στιβάδα (2s). Πηγή: https://keystagewiki.com/index.php/Lithium	12
Εικόνα 5: Χρήσεις λιθίου από διάφορους κλάδους βιομηχανιών πριν από 10, 5 χρόνια, επί του παρόντος και σε 5 χρόνια, σύμφωνα με έκθεση του USGS το 2019.....	17
Εικόνα 6: Ζήτηση μπαταριών ιόντων λιθίου σε δύο δεκαετίες για χρήσεις καταναλωτών και χρήσεις στα ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα. (Deng, 2015)	19
Εικόνα 7: Πρόβλεψη για την ζήτηση ανθρακικού λιθίου στα επόμενα χρόνια (Sugyeong Lee, 2018).	20
Εικόνα 8: Τυπική διάταξη μπαταρίας ιόντων λιθίου. (Scrosati B et al .,2004).....	21
Εικόνα 9: Πηγές λιθίου ((Sugyeong Lee, 2018).....	23
Εικόνα 10: Χημική εξέλιξη μέσω μιας ομάδας πηγματιτών πλούσιων σε λίθιο με την απόσταση από τη γρανιτική πηγή (Trueman et al., 1982) (προσαρμοσμένο με άδεια από την Ορυκτολογική Ένωση του Καναδά, Granitic Pegmatitesin Science and Industry- εκδόθηκε από την Ορυκτολογική Ένωση του Καναδά , 2019).	25
Εικόνα 11: a) Μακροσκοπικές (οπτικές), b) μικροσκοπικές (SEM) πτυχές ενός τυπικού δείγματος α-σποδουμένη (Dessemond et al., 2019).	26
Εικόνα 12. Δομές του σποδουμένη. (a) α-σποδουμένης (b) β-σποδουμένης και (c) γ-σποδουμένης.	26
Εικόνα 13: Κρυσταλλική δομή ενός μονοκλινούς πυρόξενου παρουσιάζοντας τις αλυσίδες των τετραέδρων SiO (T) που συνδέονται από τα κατιόντα M1 και M2.	27
Εικόνα 14: Κρυσταλλική δομή β-σποδουμένη.(Welsch et al., 2015).....	28
Εικόνα 15: Κρυσταλλική δομή γ-σποδουμένη.(Welsch et al., 2015).....	28
Εικόνα 16: Παγκόσμιες (a) πηγές και (b) αποθέματα λιθίου (USGS, 2019).....	29
Εικόνα 17: Τύποι και ποσότητες των παγκόσμιων πόρων λιθίου (Mt) το 2020. (Tabelin et al.,2021).....	30

Εικόνα 18: Ανταλλαγή ιόντων λιθίου με νατρίου από Na_2CO_3 και NaCl σε διαφορετικά σημεία (Santos et al., 2019).....	34
Εικόνα 19: Περιθλασίμετρο ακτίνων X.....	35
Εικόνα 20: Αρχή λειτουργίας του XRD X-ray diffraction (XRD) Anton Paar Wiki (anton-paar.com)	36
Εικόνα 21: Ορυκτολογική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη	36
Εικόνα 22: Σύστημα οργάνων Ατομικής Απορρόφησης	37
Εικόνα 23: Ανάλυση XRF.....	38
Εικόνα 24: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης.	39
Εικόνα 25: Μικροαναλυτής ακτινών X (Oxford Inca Energy LN_2 EDS Detector) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol JSM 6380-LV	40
Εικόνα 26: Εικόνες του συμπυκνώματος σποδουμένη από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (γωνιώδεις κόκκοι μεγάλου μεγέθους).	41
Εικόνα 27: Εικόνες του συμπυκνώματος σποδουμένη από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (φυλλάκια/μικρά πετάλια – μοσχοβίτης).	41
Εικόνα 28: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται στο σποδουμένη.....	42
Εικόνα 29: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται σε α) χαλαζία, β) μίκα και γ) απατίτη.....	42
Εικόνα 30: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται σε α) ανορθόκλαστο και β) ομάδα αμφιβόλων	43
Εικόνα 31: Απεικόνιση του σχηματισμού το μονό-στρώματος στη μέθοδο BET https://wiki.anton-paar.com/ch-de/bet-theorie/	44
Εικόνα 32: Όργανο για ανάλυση BET (Quantachrome, Autosorb, iQ).....	44
Εικόνα 33: Στερεοπυκνόμετρο (Quantachrome)	45
Εικόνα 34: Όγκος πόρων στερεού σε συνάρτηση με το μέγεθος πόρων.....	46
Εικόνα 35: Βασική συσκευή LALLS.	47
Εικόνα 36: Πορεία φωτός κατά την πρόσπτωσή του πάνω σε σωματίδιο.	47
Εικόνα 37: Κοκκομετρικός Αναλυτής με χρήση Laser (Malvern Mastersizer).....	48
Εικόνα 38: Κοκκομετρική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη.	49
Εικόνα 39: Διάγραμμα πειραματικού σχεδιασμού	51
Εικόνα 40: Πύρωση σε φούρνο με αντιστάσεις (Nabertherm).....	52

Εικόνα 41: Μείγμα σποδουμένη, ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου μετά από πύρωση.	53
Εικόνα 42: Μείγμα σποδουμένη και ανθρακικού νατρίου μετά από πύρωση.	53
Εικόνα 43: Δείγμα μετά από θραύση με σιαγόνες.	54
Εικόνα 44: Θραυστήρας σιαγόνων (Retsch).	54
Εικόνα 45: Σφαιρόμυλος με αχάτη	55
Εικόνα 46: Κλίβανος ξήρανσης (Memmert).	56
Εικόνα 47: Συσκευή εκχύλισης και βοηθητικός εξοπλισμός.....	57
Εικόνα 48: Παρασκευή εκχυλιστικού μέσου (θεικό οξύ).....	58
Εικόνα 49: Εκχύλιση μίγματος σποδουμένη με Na_2CO_3 σε σφαιρικό αντιδραστήρα, με ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση.	59
Εικόνα 50: Σύστημα διήθησης υπό κενό.....	60
Εικόνα 51: Μέτρηση κατανάλωσης ενέργειας κατά την πύρωση.	88
Εικόνα 52: Μέτρηση κατανάλωσης ενέργειας κατά την εκχύλιση.	88

Σχήματα

Σχήμα 1: Μελέτη επίδρασης προσθετικών (πύρωση στους 850°C).....	62
Σχήμα 2: Μελέτη επίδρασης μιγμάτων προσθετικών με οξείδιο του ασβεστίου.....	63
Σχήμα 3: Συγκέντρωση Ca και Na κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων.....	64
Σχήμα 4: Συγκέντρωση Al, K, Si κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης.	65
Σχήμα 5: Συγκέντρωση Fe, Mg και Mn κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης.....	65
Σχήμα 6: Ορυκτολογική ανάλυση του ακατέργαστου και πυρωμένου συμπυκνώματος σποδουμένη: (α) 2θ: 5-75 και (β) 2θ: 19-21.	68
Σχήμα 7: Ορυκτολογική ανάλυση πυρωμένων μιγμάτων συμπυκνώματος σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο καθώς και με ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου.	68
Σχήμα 8: % εξαγωγή λιθίου έπειτα από εκχύλιση με οξύ στους 90°C μίγματος πυρωμένου συμπυκνώματος σποδουμένη με προσθήκη ανθρακικού νατρίου με και χωρίς οξείδιο του ασβεστίου.	70
Σχήμα 9: Συγκέντρωση μετάλλων (ppm) στο τελικό διάλυμα της εκχύλισης. Επίδραση του χρόνου ψύξης στο στάδιο της πύρωσης.	71
Σχήμα 10: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με προσθήκη ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου χρησιμοποιώντας θειικό οξύ στους 40°C.....	72
Σχήμα 11: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με προσθήκη αντιδραστηρίων χρησιμοποιώντας νερό στους 90°C.	73
Σχήμα 12: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο μίγμα σποδουμένη σε αναλογία μαζών σποδουμένης: προσθετικό1:2, με ή χωρίς οξείδιο του ασβεστίου. Εκχύλιση με θειικό οξύ στους 40°C.....	75
Σχήμα 13: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη σε αναλογία μαζών σποδουμένης: προσθετικό 1:2 χρησιμοποιώντας νερό στους 90°C με ή χωρίς οξείδιο του ασβεστίου.....	76
Σχήμα 14: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο για διαφορετικές αναλογίες σποδουμένη:CaO. Εκχυλιστικό μέσο το νερό στους 90°C.....	78
Σχήμα 15: Συγκέντρωση Al και Na σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.	79
Σχήμα 16: Συγκέντρωση Ca, K και Si σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.....	79

Σχήμα 17: Συγκέντρωση Fe, Mg και Mn σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.	80
Σχήμα 18: Επίδραση χρόνου εκχύλισης στην εξαγωγή του λιθίου.	80
Σχήμα 19: Συγκέντρωση μετάλλων Al, Ca, K και Na κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης.	81
Σχήμα 20: Συγκέντρωση μετάλλων Fe, Mg, Mn και Si κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης.	82
Σχήμα 21: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη για διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες πύρωσης μετά την εκχύλιση με νερό στους 90°C.	83
Σχήμα 22: Συγκέντρωση μετάλλων Al και Na κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.	84
Σχήμα 23: Συγκέντρωση μετάλλων Ca, K και Si κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.	84
Σχήμα 24: Συγκέντρωση μετάλλων Fe, Mg και Mn κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.	85
Σχήμα 25: Επίδραση αύξησης πυκνότητας πολφού στην εξαγωγή λιθίου με θειικό οξύ σε συνθήκες αναλογίας μαζών συμπυκνώματος σποδουμένη προς ανθρακικό νάτριο 1:1.	85
Σχήμα 26: Μελέτη εκχύλισης μετάλλων κατά την αύξηση της πυκνότητας πολφού.	86

Πίνακες

Πίνακας 1: Η διαλυτότητα του ανθρακικού λιθίου στο νερό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (προσαρμογή από Zelikman et al., 1964).....	13
Πίνακας 2: Ορυκτοί Πηγματίτες (Sugyeong Lee, 2018).....	24
Πίνακας 3: Χημική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη	39
Πίνακας 4: Αποτελέσματα μέτρησης BET και ειδικό βάρος για το συμπύκνωμα σποδουμένη.	46
Πίνακας 5: Στατιστικά στοιχεία κατανομής μεγέθους σωματιδίων του συμπυκνώματος σποδουμένη.	49
Πίνακας 6: Μελέτη επίδρασης προσθετικών στο στάδιο της πύρωσης.	62
Πίνακας 7: Μελέτη μιγμάτων προσθετικών με οξείδιο του ασβεστίου.	63
Πίνακας 8: Μέταλλα που εκχυλίζονται κατά τη χρήση διαφορετικών προσθετικών.	64
Πίνακας 9: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδουμένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με θειικό οξύ στους 90°C.....	69
Πίνακας 10: Συγκέντρωση μετάλλων (ppm) στο τελικό διάλυμα της εκχύλισης με θειικό οξύ στους 90°C από πύρωση.	71
Πίνακας 11: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδουμένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με θειικό οξύ στους 40°C.	72
Πίνακας 12: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδουμένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με νερό στους 90°C.....	73
Πίνακας 13: Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη, Na ₂ CO ₃ , CaO σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες εκχύλισης: T= 40°C, E.M= H ₂ SO ₄	74
Πίνακας 14: Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη, Na ₂ CO ₃ , CaO σε διαφορετικές αναλογίες. Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M= H ₂ O.....	76
Πίνακας 15: Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη και CaO. Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M.= H ₂ O.....	77
Πίνακας 16: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.	78
Πίνακας 17: Συγκέντρωση μετάλλων κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης.....	81
Πίνακας 18: Εξεταζόμενος Παράγοντας: Συνθήκες Πύρωσης: Χρόνος και Θερμοκρασία, Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M.= H ₂ O	82

Πίνακας 19: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης. .	83
Πίνακας 20: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αύξηση της πυκνότητας πολφού.	86
Πίνακας 21: Μετρήσεις ενέργειας	87

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά τη χρονική περίοδο 2023-2024.

Επιθυμώ να εκφράσω σε αυτό το σημείο τις πιο θερμές ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας κα. Ταξιάρχου Μαρία Καθηγήτρια της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών ΕΜΠ, αρχικά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος κι έπειτα για το διαρκές ενδιαφέρον και την αμέριστη βοήθεια της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη και τον Καθ. Ξενίδη Άνθιμο για το χρόνο που αφιέρωσαν στον έλεγχο της διπλωματικής αυτής εργασίας και για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Πρέπει να ευχαριστήσω ακόμη, ιδιαιτέρως, την κα Ντούνη Ηλιάνα Ε.Τ.Ε.Π. και Μαλιαχώβα Κατερίνα Ε.ΔΙ.Π. του Τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών ΕΜΠ, για τη συνεχή προθυμία και διάθεση τους να με καθοδηγήσουν, βεβαίως για την καταλυτική βοήθεια τους στο σχεδιασμό, τη διεξαγωγή και την επιτυχή ολοκλήρωση των πειραμάτων καθώς και για την άψογη συνεργασία που διατηρήσαμε από την αρχή ως το τέλος της παραμονής μου στους Εργαστηριακούς χώρους.

Θέλω να ευχαριστήσω συνολικά όλα τα μέλη του Τομέα της Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων - Μεταλλουργών Μηχανικών και ειδικά την ερευνήτρια Λευκοθέα Σακελλαρίου για την πολύ καλή συνεργασία και το ευχάριστο εργασιακό κλίμα.

Ευχαριστώ πολύ τους γονείς μου και τους φίλους μου για τη στήριξή τους όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το λίθιο είναι ένας εξαιρετικός ηλεκτρικός αγωγός λόγω της ατομικής του δομής και η κύρια εφαρμογή του είναι οι μπαταρίες. Η αξία της παγκόσμιας αγοράς μπαταριών ιόντων λιθίου προβλέπεται να υπερβεί τα 100 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2025. Ως εκ τούτου, η ανάγκη για λίθιο αυξάνεται συνεχώς.

Οι κύριες πηγές λιθίου είναι, η άλμη αλυκών, τα κοιτάσματα του υπεδάφους και η ανακύκλωση μπαταριών. Η εξαγωγή του λιθίου από ορυκτά θεωρείται η πιο αποτελεσματική μέθοδος καθώς παράγονται πυκνά και υψηλής καθαρότητας διαλύματα λιθίου. Η συμβατική μέθοδος εξαγωγής λιθίου περιλαμβάνει την πύρωση του α-σποδουμένη στους 1050 °C ώστε να μετατραπεί στον πιο δραστικό β-σποδουμένη και στη συνέχεια φρύξη με θειικό οξύ στους 250 °C. Το λίθιο εξάγεται τελικά μέσω εκχύλισης με νερό. Η μέθοδος αυτή είναι ενεργοβόρα και οδηγεί σε υψηλό κεφαλαιακό και λειτουργικό κόστος.

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε η άμεση πύρωση του α-σποδουμένη με τη χρήση διαφορετικών προσθετικών, με στόχο τη σημαντική μείωση της θερμοκρασίας πύρωσης και την πλήρη παράλειψη του σταδίου της φρύξης. Το συμπύκνωμα σποδουμένη που χρησιμοποιήθηκε παράχθηκε από την εταιρία European Lithium Wolfsberg Project (ECM) στην Αυστρία. Το υλικό αρχικά αναλύθηκε για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής και χημικής σύστασής του χρησιμοποιώντας κλασσικές μεθόδους ανάλυσης. Στην συνέχεια αναμίχθηκε με διάφορα προσθετικά αντιδραστήρια και τα μίγματα αυτά πυρώθηκαν σε κλίβανο. Για την ανάκτηση του λιθίου σε υδατικό διάλυμα, τα μίγματα εκχυλίστηκαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες χρησιμοποιώντας σαν εκχυλιστικό μέσο θειικό οξύ ή νερό. Τα διαλύματα αναλύθηκαν στην ατομική απορρόφηση για να καθοριστεί το ποσοστό απομάκρυνσης του λιθίου αλλά και να αξιολογηθούν οι περιεκτικότητες σε προσμίξεις που περιέχονταν σε αυτά. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης, της επίδρασης των διαφορετικών προσθετικών και των αναλογιών τους, ο χρόνος παραμονής της πύρωσης αλλά και της ψύξης του πυρωμένου δείγματος. Επιπλέον, μελετήθηκε η εκχύλιση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με διαφορετικά μέσα καθώς και ο χρόνος παραμονής και η πυκνότητα πολφού του διαλύματος.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι, η άμεση πύρωση του α-σποδουμένη με τη χρήση ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου, έχει ως αποτέλεσμα να επανασχεδιάζεται ριζικά η διαδικασία εξαγωγής λιθίου καθώς επιτυγχάνεται η εξάλειψη του σταδίου της φρύξης και η δραστική μείωση της θερμοκρασίας πύρωσης από τους 1100 °C

που πραγματοποιείται στην συμβατική μέθοδο στους 850 °C. Η μέγιστη εξαγωγή λιθίου ήταν 99,8% και επιτεύχθηκε μετά από πύρωση με χρήση μίγματος ανθρακικού νατρίου/σποδομένη και εκχύλιση με θειικό οξύ στους 90°C, ενώ σημαντική επίσης εξαγωγή της τάξης του 71% πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μίγμα σποδομένη/ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου και εκχύλιση με νερό στους 90 °C. Υψηλές εξαγωγές λιθίου, έως και 83%, μπορούν επίσης να επιτευχθούν υπό τις ίδιες συνθήκες πύρωσης και μετά από εκχύλιση με θειικό οξύ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως 40 °C, και για μικρότερους χρόνους εκχύλισης.

ABSTRACT

Lithium is an excellent electrical conductor due to its atomic structure and its main application is batteries. The global lithium-ion battery market value is projected to exceed \$100 billion by 2025. Therefore, the need for lithium is constantly increasing.

The main sources of lithium are, salt brine, hard rock deposits and battery recycling. The extraction of lithium from minerals is considered the most efficient method as it produces dense and high purity lithium solutions. The conventional method of lithium extraction involves calcination of α -spodumene at 1050 °C to convert it to the more reactive β -spodumene and then roasting with sulphuric acid at 250 °C. The lithium is finally extracted by water leaching. This method is energy intensive and leads to high capital and operating costs.

In the present study, the direct calcination of α -spodumene using different additives was investigated, aiming to significantly reduce the calcination temperature and completely omit the sulphuric acid roasting step. The spodumene concentrate used was produced by the European Lithium Wolfsberg Project (ECM) in Austria. The material was first analysed to determine its mineralogical and chemical composition using classical analytical methods. It was then mixed with various additive reagents and these mixtures were calcined in a furnace. For the extraction of lithium in aqueous solution, the mixtures were leached under atmospheric conditions using sulphuric acid or water as the leaching agent. The solutions were analyzed by atomic absorption to determine the rate of lithium removal and to evaluate the impurity content. The effect of the calcination temperature, the effect of different additives and their proportions, the calcination residence time and the cooling of the calcined sample were studied. In addition, leaching at different temperatures and with different leaching agents as well as the residence time and the pulp density of the solution were studied.

The analysis of the results showed that the direct calcination of α -spodumene using sodium carbonate and calcium oxide, results in a radical redesign of the lithium extraction process since the elimination of the acid roasting stage and the drastic reduction of the calcination temperature from 1100 °C carried out in the conventional method to 850°C is achieved. Maximum lithium extraction was 99.8% and was achieved after calcination using sodium carbonate/spodumene mixture and leaching with sulfuric acid at 90°C, while significant extraction of 71% was also achieved using spodumene /sodium carbonate and calcium oxide

mixture after water leaching at 90°C. High lithium extractions, up to 83%, can also be achieved under the same calcination conditions and after sulfuric acid leaching at lower temperatures, such as 40 °C, and for shorter leaching times.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το Λίθιο κατατάσσεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση ως Κρίσιμη Πρώτη Ύλη (CRM) λόγω της υψηλής οικονομικής σημασίας του και του υψηλού κινδύνου έλλειψης προσφοράς. Επί του παρόντος η ΕΕ είναι πλήρως εξαρτώμενη κυρίως από τη Χιλή για την εισαγωγή λιθίου, ενώ το ποσοστό εισροών ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής του είναι 0%. Για το λόγο αυτό υπάρχει τεράστιο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη καινοτόμων και οικονομικών μεθόδων εξαγωγής Λιθίου με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

1.1. Τρέχουσα τεχνολογία παραγωγής λιθίου από ορυκτές πρώτες ύλες

Οι κύριες διεργασίες που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία διαφορετικών ορυκτών πρώτων υλών και την παραγωγή λιθίου περιλαμβάνουν την εξόρυξη και τον εμπλουτισμό πηγματιτών που γίνεται με θραύση και βαρυτικό διαχωρισμό, ενώ μετά τη λειοτρίβηση ακολουθούν τα κυκλώματα επίπλευσης και μαγνητικός διαχωρισμός, προκειμένου να ληφθεί ένα συμπύκνωμα $\text{Li}_2\text{O} \sim 6\%$ (ή συμπύκνωμα σποδουμένη 75%). Κατόπιν, το συμπύκνωμα σποδουμένη υποβάλλεται σε επεξεργασία μέσω πύρωσης στους 1100 °C για μετασχηματισμό του α-σποδουμένη σε περισσότερο εκχυλίσιμο β-σποδουμένη. Αυτό το συμπύκνωμα λιθίου επεξεργάζεται περαιτέρω με φρύξη στους 250 °C με πυκνό θειικό οξύ ενώ το λίθιο εκχυλίζεται τελικά μέσω έκπλυσης με νερό στους 60 °C. Επιπλέον, μια διαδικασία καθαρισμού (συμπεριλαμβανομένης της ρύθμισης του pH, της διήθησης και της ανταλλαγής ιόντων) απομακρύνει τα μέταλλα από το διάλυμα που φέρει λίθιο πριν από την καυστικοποίηση, η οποία περιλαμβάνει την προσθήκη περίσσειας υδροξειδίου του νατρίου και παραλαβή LiOH .

Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή κατανάλωση ενέργειας καθώς και το σημαντικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα της συμβατικής τεχνολογίας παραγωγής λιθίου, η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο να μελετήσει μια νέα τεχνολογία η οποία θα πραγματοποιείται σε ηπιότερες συνθήκες, ώστε να συμβάλλει στην περιβαλλοντική αναβάθμιση της συνολικής κατεργασίας αλλά του τελικού προϊόντος.

1.2. Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας

Η μελέτη της διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει την ανάπτυξη μεταλλουργικής μεθόδου μετασχηματισμού του συμπυκνώματος λιθίου που είναι η πύρωση, με προσθετικά. Η κύρια πρόκληση ήταν να επιτευχθεί εξαγωγή του λιθίου σε ποσοστό ανάκτησης υψηλότερο του 90%.

Για την μελέτη του συστήματος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε κλίβανο με αντιστάσεις για να μελετηθεί η επίδραση των ακόλουθων προσθετικών: CaCO_3 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 αλλά και του συνδυασμού τους σε μίγματα με CaO . Στην συνέχεια στο βέλτιστο προσθετικό που ήταν το Na_2CO_3 , μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου αντίδρασης (1-5 ώρες) και ψύξης (1-8 ώρες), της αναλογίας του προσθετικού με το συμπύκνωμα σποδουμένη (1:1 έως 1:5) αλλά και η δυνατότητα αύξησης της ανάκτησης με τον συνδυασμό δύο προσθετικών Na_2CO_3 και CaO .

Στα στερεά που προέκυψαν από το στάδιο της πύρωσης, πραγματοποιήθηκαν κινητικές δοκιμές εκχύλισης με διάλυμα θεικού οξέος 1.5 M και νερό. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, του χρόνου παραμονής και της πυκνότητας πολφού, ενώ στα προϊόντα που παρουσίαζαν τις υψηλότερες ανακτήσεις πραγματοποιήθηκε νέος κύκλος δοκιμών για την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων σε ηπιότερες συνθήκες. Στο τελικό αυτό στάδιο παράχθηκαν νέα μίγματα σε διαφορετικές αναλογίες σποδουμένη:CaO (από 1:1 έως 1:4) και εκχύλιση των μιγμάτων με νερό αλλά και με θεικό οξύ σε ήπιες συνθήκες (40°C).

Κατά την μελέτη της κατεργασίας του συμπυκνώματος στα δύο διαφορετικά στάδια, της πύρωσης και της εκχύλισης παρατηρείται ότι η χρήση του ανθρακικού νατρίου και του οξειδίου του ασβεστίου ως προσθετικών στο στάδιο της πύρωσης επιτρέπει την διεξαγωγή της πύρωσης του σποδουμένη σε 850°C, θερμοκρασία σημαντικά μειωμένη σε σύγκριση με τη συμβατική τεχνολογία που λαμβάνει χώρα στους 1100°C.

Η χρήση του θεικού οξέος ως μέσο εκχύλισης των πυρωμένων μιγμάτων με ανθρακικό νάτριο μπορεί να οδηγήσει σε πολύ υψηλή εξαγωγή λιθίου από το σποδουμένη της τάξης του 99,8% ενώ ταυτόχρονα η θερμοκρασία εκχύλισης είναι 90°C. Ωστόσο προκειμένου να διατηρηθεί η θερμοκρασία εκχύλισης χαμηλή στους 40°C όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το θεικό οξύ, απαιτείται αυξημένη ποσότητα ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου στο στάδιο της πύρωσης. Ο διπλασιασμός του οξειδίου του ασβεστίου στο στάδιο της πύρωσης μπορεί να έχει απόδοση της εξαγωγής λιθίου σε νερό της τάξης του 71%.

Επιπλέον αποτυπώθηκε η συγκέντρωση των μετάλλων που αποτελούν προσμίξεις στις μπαταρίες λιθίου και οι προδιαγραφές τους είναι πολύ αυστηρές σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα τους στο τελικό προϊόν. Τα διαλύματα εκχύλισης θα υποστούν περαιτέρω επεξεργασία προκειμένου να παραχθούν τα τελικά διαλύματα για την παραγωγή μπαταριών, παρόλα αυτά, κάποιες από τις προσμίξεις όπως μετρήθηκαν στα διαλύματα εκχύλισης είναι ήδη εντός των επιθυμητών ορίων, ενώ για κάποια μέταλλα μπορούν να βελτιωθούν

σημαντικά τροποποιώντας τις συνθήκες πύρωσης ή εκχύλισης, χωρίς να επιδεινώνεται η ποιότητα σε ό,τι αφορά τα υψηλά ποσοστά λιθίου στο διάλυμα.

Η τεχνολογία που μελετήθηκε παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την συμβατική καθώς επιτυγχάνει απλούστερο διάγραμμα ροής επεξεργασίας συμπυκνώματος λιθίου λόγω της εξάλειψης του σταδίου θειωτικής φρύξης, αναμενόμενη εξοικονόμηση ενέργειας σε σύγκριση με την τρέχουσα κατανάλωση ενέργειας λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας πύρωσης, απλούστερη επεξεργασία των διαλυμάτων που παράγονται λόγω μεγαλύτερης καθαρότητας και ευκολότερη επεξεργασία των αποβλήτων καθώς παρουσιάζουν μικρότερη ή και καθόλου οξύτητα.

2. ΤΟ ΛΙΘΙΟ

Το λίθιο ανακαλύφθηκε το 1817 από τον Σουηδό χημικό Γιόχαν Αουγκούστ Άρφβεντσο σε ένα ορυχείο του νησιού Ούτο της Σουηδίας, όταν αυτός ανέλυε την σύνθεση του ορυκτού πεταλίτη ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Το νέο (για τότε) αυτό χημικό στοιχείο σχημάτιζε χημικές ενώσεις με τρόπο παρόμοιο με τα χημικά στοιχεία νάτριο και κάλιο. Το όνομα «λίθιο» προέρχεται από την ελληνική λέξη «λίθος» που σημαίνει πέτρα ή βράχος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ανακάλυψή του έγινε από ένα ορυκτό, σε αντίθεση με το κάλιο (potassium), το οποίο αρχικά το ανακτούσαν από τις στάχτες των φυτών (Zelikman et al., 1964).



Εικόνα 1: Πεταλίτης από ορυχείο της Βραζιλίας. Πηγή:
http://www.geo.auth.gr/106/8_silicates/tecto/petalite.htm

2.1. Χαρακτηριστικά Λιθίου

Το χημικά καθαρό λίθιο, στις «κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος», είναι μαλακό στερεό αργυρόλευκο μέταλλο με κανονική θερμοκρασία τήξης $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$ και κανονική θερμοκρασία βρασμού $180,50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ανήκει στην ομάδα των αλκαλίων δηλαδή στην ομάδα 1, η οποία περιλαμβάνει μεταλλικά στοιχεία όπως το νάτριο και το κάλιο και ανήκει στη δεύτερη περίοδο, αποτελώντας το ελαφρύτερο μέταλλο. Το ατομικό του βάρος είναι $6,940\text{ g/mol}$, ο ατομικός του αριθμός είναι 3 και η πυκνότητα του είναι $0,534\text{ g/cm}^3$. Οι ατμοί λιθίου χρωματίζουν μια φλόγα κόκκινη. Το φάσμα τόξου του λιθίου βρίσκεται στο ορατό, υπέρυθρο και υπεριώδες. Όπως και τα υπόλοιπα αλκάλια, το λίθιο είναι πολύ δραστικό και εύφλεκτο. Για το λόγο αυτό, τυπικά φυλάσσεται σε κενό, σε αδρανή ατμόσφαιρα, ή κάτω από στρώμα

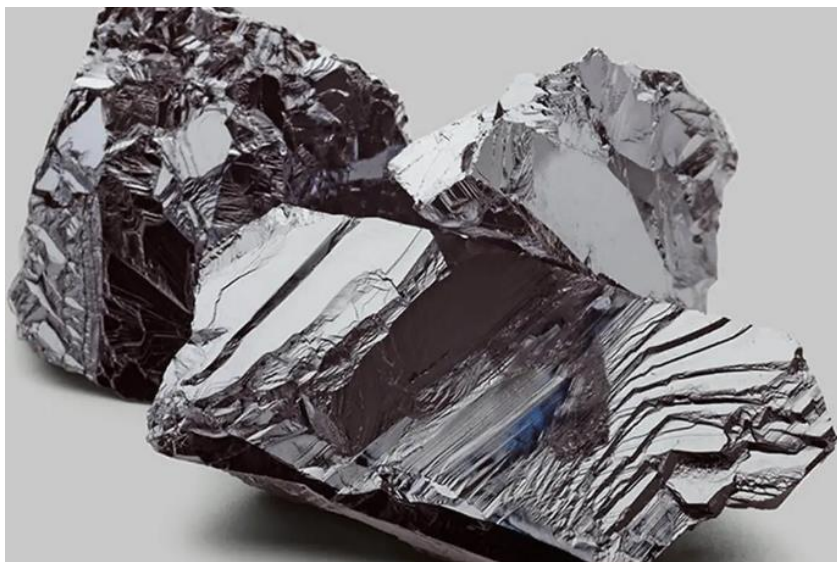
αδρανούς υγρού, όπως είναι η καθαρισμένη κηροζίνη, ή αντίστοιχο πετρέλαιο ή ορυκτέλαιο. Ακριβώς εξαιτίας της μεγάλης χημικής δραστηριότητάς του, το λίθιο δεν έχει βρεθεί στη φύση στη στοιχειακή του κατάσταση, παρά μόνο με τη μορφή ενώσεών του, συνήθως ιοντικών. Στις παραπάνω συνθήκες (δηλαδή χημικά καθαρό, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος και υπό προστασία) παρουσιάζει μεταλλική λάμψη, αλλά με την έκθεσή του στον (ατμοσφαιρικό) αέρα διαβρώνεται γρήγορα, αρχικά γίνεται αργυρόγκριζο και τελικά μαυρίζει.

Periodic Table of Elements

The image shows a standard periodic table of elements, color-coded by groups. An arrow points to the element Lithium (Li), which is in the first group, second period. The table includes elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og), with the lanthanide and actinide series shown below the main body.

Εικόνα 2: Περιοδικός πίνακας των στοιχείων. Πηγή(<https://www.typecalendar.com/periodic-tables.html>)

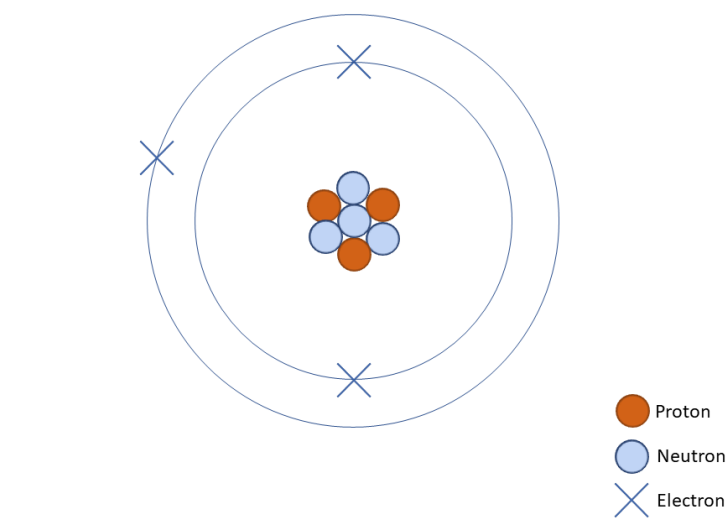
Το δυναμικό ιονισμού ενός ατόμου λιθίου (δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου) είναι 5,37 eV, δηλαδή υψηλότερη από τα δυναμικά ιονισμού των άλλων αλκαλικών μετάλλων (Na 5,09, K 4,32, Rb 4,19, Cs 3,86 eV), με αποτέλεσμα, η χημική δραστηριότητα να είναι χαμηλότερη από εκείνη των άλλων αλκαλικών μετάλλων. Παρόλα αυτά σε υψηλές θερμοκρασίες το λίθιο αντιδρά με το χλώριο, το βρώμιο, το ιώδιο και ατμούς θείου, παράγοντας τα αντίστοιχα αλογονίδια και το σουλφίδιο. Έχει μεγάλη τάση προς το σχηματισμό σταθερών σύμπλοκων ενώσεων και δεν παράγει υπεροξειδία όταν το οξυγόνο δρα απευθείας στο μεταλλικό λίθιο.



Εικόνα 3: Μεταλλικό λίθιο. Πηγή: <https://rawmathub.gr>

Έχει το υψηλότερο δυναμικό ηλεκτρολυτικής εναπόθεσης από υδατικά διαλύματα, γεγονός που σχετίζεται με τη μεγάλη ενέργεια ενυδάτωσης των ιόντων λιθίου. Ως αποτέλεσμα της ισχυρής ενυδάτωσης αυτών, χαρακτηρίζονται από μεγάλη ακτίνα και χαμηλή κινητικότητα, παρά το γεγονός ότι τα ιόντα λιθίου είναι μικρότερα από τα ιόντα των άλλων αλκαλικών μετάλλων. Από την άλλη πλευρά, το δυναμικό εναπόθεσης του λιθίου από τηγμένα άλατα είναι το μικρότερο μεταξύ των αλκαλικών μετάλλων. Τέλος, διακρίνεται από μεγάλη ολκιμότητα ενώ μπορεί να υποστεί έντονη παραμόρφωση μέσα από μεθόδους μηχανικής επεξεργασίας . (Zelikman et al., 1964)

Li



Εικόνα 4: Η ατομική δομή του λιθίου περιλαμβάνει τρία ηλεκτρόνια, με δύο ηλεκτρόνια στην εσωτερική στιβάδα (1s) και ένα ηλεκτρόνιο στο εξωτερική στιβάδα (2s). Πηγή: <https://keystagewiki.com/index.php/Lithium>

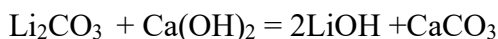
2.2. Ιδιότητες των ενώσεων λιθίου

Οξείδια

Το λίθιο και το οξυγόνο σχηματίζουν το οξείδιο Li_2O και το υπεροξείδιο Li_2O_2 . Το οξείδιο του λιθίου είναι μία άχρωμη κρυσταλλική ουσία η οποία σχηματίζεται όταν το λίθιο οξειδώνεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου πάνω από τους 200°C ή όταν το υδροξείδιο του λιθίου, το ανθρακικό ή το νιτρικό αποσυντίθενται σε 750 έως 880°C . Η θερμότητα σχηματισμού του Li_2O είναι $143,2 \text{ kcal/mole}$. Το οξείδιο του λιθίου έχει εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (τύπου CaF_2) με παράμετρο πλέγματος $4,62 \text{ \AA}$, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα, υψηλό σημείο τήξης (πάνω από 1400°C) και αρχίζει να εξατμίζεται σε 1000 έως 1040° (παρατηρείται απότομη αύξηση της πτητικότητας του οξειδίου του λιθίου παρουσία υδρατμών, λόγω μερικής μετατροπής του οξειδίου στο πιο πτητικό υδροξείδιο του λιθίου). Το οξείδιο του λιθίου διαλύεται αργά στο νερό με την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας και το σχηματισμό του υδροξειδίου του λιθίου. Τα μέταλλα (ακόμα και τα ευγενή) αντιδρούν πολύ γρήγορα με το λίθιο και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1000°C το αλουμίνιο, το μαγνήσιο και το πυρίτιο ανάγουν το οξείδιο σε μεταλλικό λίθιο. (Zelikman et al., 1964)

Υδροξείδιο του λιθίου

Το υδροξείδιο του λιθίου είναι μία λευκή ουσία με πυκνότητα 1,46 kg/m³. Μπορεί να παραχθεί διαλύοντας οξείδιο του λιθίου σε νερό ή με την διάσπαση του ανθρακικού λιθίου μέσω αντίδρασης αντικατάστασης με υδροξείδιο του ασβεστίου:



Η εξάτμιση διαλύματος υδροξειδίου του λιθίου σε ατμόσφαιρα χωρίς διοξείδιο του άνθρακα προκαλεί την καταβύθιση του κρυσταλλικού ένυδρου $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, το οποίο κατά τη θέρμανση στους 600°C μετατρέπεται εύκολα πρώτα σε LiOH και στη συνέχεια (780°C) σε Li_2O . Η διαλυτότητα του υδροξειδίου του λιθίου στο νερό είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των άλλων αλκαλικών υδροξειδίων. Η διαλυτότητα του υδροξειδίου LiOH και του κρυσταλλικού ένυδρου $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, έτσι η διαλυτότητα του LiOH στο νερό στους 0 και 100°C είναι 12,7 και 17,5g/100g νερού, ενώ η διαλυτότητα του $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ στους 10 και 80°C είναι 22,3 και 26,8g/100g νερού αντίστοιχα. Το σημείο τήξης του LiOH είναι 450°C. Σε περίπου 1000°C το υδροξείδιο του λιθίου διασπάται πλήρως και αποδίδει οξείδιο του λιθίου και νερό.

Το υδροξείδιο του λιθίου είναι πολύ διαβρωτικό, προσβάλλει το γυαλί και την πορσελάνη ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυάλινα ή πορσελάνινα δοχεία που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση του υδροξειδίου του λιθίου πρέπει να επικαλύπτονται με παραφίνη. Το καυτό υδροξείδιο προσβάλλει πολλά μέταλλα, οξείδια και πυριτικά άλατα. (Zelikman et al., 1964).

Ανθρακικά άλατα του λιθίου

Το ανθρακικό άλας του λιθίου χαρακτηρίζεται από τη χαμηλή διαλυτότητά του (σε σύγκριση με τη διαλυτότητα των άλλων ανθρακικών αλκαλίων), γεγονός που το κάνει χρήσιμο για την παρασκευή αλάτων λιθίου. Η διαλυτότητα του μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως δείχνει ο Πίνακας 1.

Πίνακας 1. Η διαλυτότητα του ανθρακικού λιθίου στο νερό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (προσαρμογή από Zelikman et al., 1964)

Θερμοκρασία °C	0	10	20	50	75	100
Διαλυτότητα g/100 g νερού	1.54	1.41	1.33	1.18	0.87	0.73

Η διαλυτότητα του ανθρακικού λιθίου στο νερό αυξάνεται παρουσία ιόντων νατρίου, καλίου και αμμωνίου (λόγω του σχηματισμού σύνθετων ενώσεων) και παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (λόγω του σχηματισμού του όξινου άλατος).

Το ανθρακικό λίθιο τήκεται στους 732°C και υφίσταται θερμική διάσπαση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η διάσπαση ολοκληρώνεται στους 1270° C. Στο κενό η διάσπαση του ανθρακικού λιθίου αρχίζει στους 600°C και ολοκληρώνεται στις 800°. (Zelikman et al., 1964).

Θειικό Λίθιο

Το θειικό λίθιο σχηματίζεται όταν ένα διάλυμα ανθρακικού λιθίου υποβάλλεται σε επεξεργασία με θειικό οξύ. Η αργή εξάτμιση διαλύματος Li_2SO_4 σε θειικό οξύ προκαλεί την κρυστάλλωση του μονοϋδρικού $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ενώ η παρατεταμένη απομάκρυνση του νερού με εξάτμιση οδηγεί στο σχηματισμό άνυδρου Li_2SO_4 .

Το Li_2SO_4 και τα θειικά άλατα των άλλων αλκαλικών μετάλλων σχηματίζουν διπλά άλατα των τύπων MeLiSO_4 και $\text{Me}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2$ (όπου Me είναι K^+ ή Na^+). Το θειικό λίθιο είναι ελάχιστα διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες και δεν σχηματίζει άλατα (για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία και στην τεχνολογία παραγωγής για το διαχωρισμό του θειικού λιθίου από τα θειικά άλατα των άλλων αλκαλικών μετάλλων). Το Li_2SO_4 είναι μια άχρωμη κρυσταλλική ουσία με πυκνότητα 2,22 g/cm³ και σημείο τήξης 860° C. Στους 576° C υπόκειται σε μετατροπή φάσης (από τη μονοκλινή στην κυβική τροποποίηση). (Zelikman et al., 1964)

2.3. Χρήσεις Λιθίου

Η χρήση του λιθίου και των ενώσεων του έχουν επεκταθεί έντονα τις τελευταίες δεκαετίες. Οι σημαντικότερες χρήσεις του περιγράφονται παρακάτω:

Λιπαντικά

Τα άλατα λιθίου του στεατικού και άλλων οργανικών λιπαρών οξέων είναι τα κύρια συστατικά ειδικών λιπαντικών γράσων υψηλού ιξώδους, τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό και σταθερά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Δεν παγώνουν σε θερμοκρασίες έως -60 °C και δεν αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες (120 έως 150°C και σε ορισμένες περιπτώσεις έως 200° C). Τα γράσα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροπλοΐα, στη στρατιωτική

τεχνολογία, ως λιπαντικά σε εξοπλισμό για αρκτικές χρήσεις, ως λιπαντικά εμποτισμού για πορώδη ρουλεμάν που προορίζονται για χρήση σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες.

Βιομηχανία κεραμικών και γυαλιού

Η προσθήκη ενώσεων λιθίου (ανθρακικό, οξειδίο και τιτανικό) ή συμπυκνωμάτων (λεπιδόλιθος, πεταλίτης) στα κεραμικά μείγματα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή φαγεντιανών, πορσελάνινων, θερμοανθεκτικών κεραμικών και πυρίμαχων υλικών επιτρέπει τη σημαντική μείωση της θερμοκρασίας όπτησης και την παραγωγή πυκνότερων και μηχανικά ισχυρότερων κεραμικών προϊόντων με χαμηλότερο συντελεστή θερμικής διαστολής (δηλαδή με αυξημένη αντοχή σε θερμικά σοκ).

Η εισαγωγή του οξειδίου του λιθίου ως συστατικού στα γυαλιά βελτιώνει την ποιότητα του γυαλιού, απλοποιεί την τεχνολογία παραγωγής και διευκολύνει τη μετέπειτα επεξεργασία του γυαλιού. Τα γυαλιά λιθίου χρησιμοποιούνται εκτενώς στην παραγωγή γυάλινων αντικειμένων για τις βιομηχανίες τηλεόρασης και ραδιοφώνου, γυαλιών ευαίσθητων στο φως, γυαλιών που εκπέμπουν υπεριώδες φως και απορροφούν υπέρυθρο φως, γυαλιών βορακικού λιθίου για σωλήνες ακτίνων Χ, οπτικών γυαλιών και γυαλιών ηλεκτρικής μόνωσης.

Μεταλλουργία

Το λίθιο χρησιμοποιείται ευρέως στη μεταλλουργία για την αποξείδωση, την κραματοποίηση και την τροποποίηση (αλλαγή στην απαιτούμενη δομή) του χυτοσίδηρου, διαφόρων κραμάτων αλουμινίου και μαγνησίου, αντιτριβικών και άλλων μη σιδηρούχων κραμάτων.

Τα κράματα λιθίου που περιέχουν 2 έως 10 % Li και τα κράματα λιθίου-ασβεστίου που περιέχουν 50 έως 70% Ca χρησιμοποιούνται συνήθως για την αποξείδωση και την εκτόνωση μετάλλων και κραμάτων. Λόγω της μεγάλης έλξης του λιθίου για το οξυγόνο, το υδρογόνο, το θείο, το άζωτο και το φώσφορο, οι ρύποι αυτοί μπορούν να αφαιρεθούν από χάλυβες υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα-χρωμίου, ωστενιτικούς χάλυβες και από κράματα με βάση το χαλκό, το χαλκό-πυρίτιο, τον ψευδάργυρο, το μόλυβδο, τον κασσίτερο, το μαγνήσιο και το αλουμίνιο. Ταυτόχρονα, το λίθιο που προστίθεται δρα ως τροποποιητής που προσδίδει στο μέταλλο λεπτόκοκκη δομή, ενώ η προσθήκη λιθίου στον χυτοσίδηρο απομακρύνει τα αέρια εγκλείσματα, αυξάνει τη ρευστότητα και ευνοεί τη διατεταγμένη κατανομή των

σωματιδίων γραφίτη (ειδικότερα, οδηγεί στο σχηματισμό χυτοσίδηρου με σφαιροειδή γραφίτη).

Το λίθιο χρησιμοποιείται σε κράματα αντιτριβικών ρουλεμάν, λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει (με ορισμένα μέταλλα) χημικές ενώσεις σχετικά υψηλών σημείων τήξης, οι οποίες καταβυθίζονται με κατάλληλη θερμική επεξεργασία υπό μορφή πολύ λεπτών σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά σφηνώνουν τα επίπεδα ολίσθησης των κρυσταλλιτών του βασικού μετάλλου ή κράματος και βελτιώνουν τη σκληρότητα, την αντοχή στη φθορά και τη θερμική σταθερότητα. Τα κράματα μολύβδου-λιθίου διαθέτουν ιδιαίτερα πολύτιμες αντιτριβικές ιδιότητες.

Η χρήση αλάτων λιθίου ως συστατικών λουτρών τηγμένου άλατος για την ηλεκτρολυτική παραγωγή μετάλλων έχει μεγάλη σημασία για την παραγωγή ορισμένων ελαφρών και σπάνιων μετάλλων.

Οι ατμοί λιθίου χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία αναγωγικής και προστατευτικής ατμόσφαιρας σε κλιβάνους. Ταυτόχρονα το λίθιο απομακρύνει την υγρασία, το οξυγόνο και το άζωτο από τον όγκο του κλιβάνου και αποτρέπει την ενανθράκωση ή την αποανθράκωση του επιφανειακού στρώματος των μετάλλων και των κραμάτων κατά τη διάρκεια της θερμικής τους επεξεργασίας.

Άλλες χρήσεις

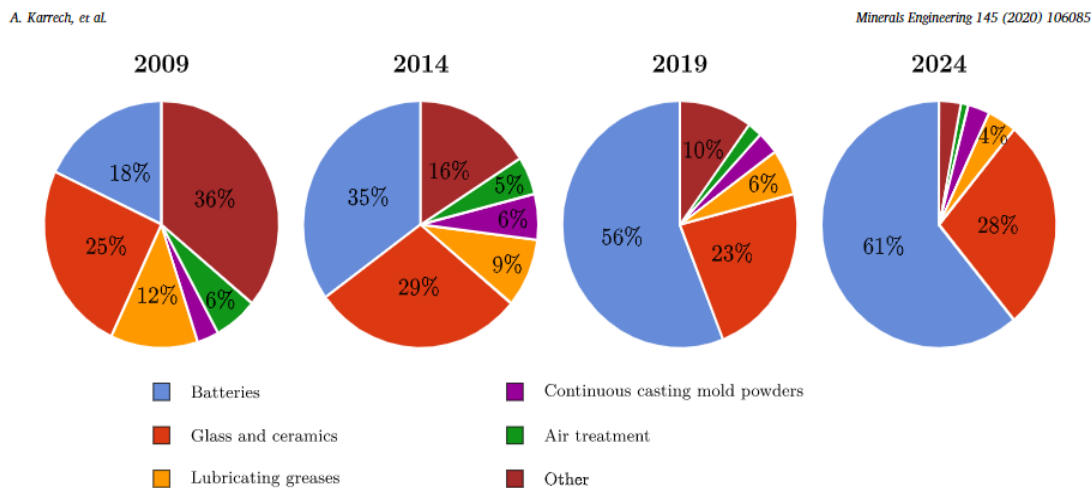
Οι ενώσεις του λιθίου χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία (υδρίδια, αλουμινοϋδρίδια, αμίδια) στη σύνθεση διαφόρων οργανικών ενώσεων και ως καταλύτες στην παραγωγή πολυμερών (στεατικό και ανθρακικό λίθιο), σε τεχνικές καθαρισμού αερίων (κλιματισμός), καθώς και στη φαρμακευτική βιομηχανία, την κλωστοϋφαντουργία και τη βιομηχανία τροφίμων.

Ηλεκτρολογική τεχνολογία

Η σημαντικότερη εφαρμογή του λιθίου σε αυτόν τον κλάδο είναι η χρήση υδροξειδίου του λιθίου ως συστατικό του ηλεκτρολύτη σε αλκαλικές μπαταρίες αποθήκευσης σιδήρου-νικελίου και καδμίου-νικελίου. Η χρήση υδροξειδίου του λιθίου αυξάνει τη χωρητικότητα των μπαταριών κατά 12 %, την ειδική τους αντίσταση κατά 21% και τη διάρκεια ζωής τους κατά ένα συντελεστή από 2 έως 3.

Η Εικόνα 5 δείχνει τις αναλογικές ποσότητες λιθίου που χρησιμοποιούνται από διάφορες βιομηχανίες. Η πιο σημαντική εφαρμογή του λιθίου είναι η εφαρμογή του στις μπαταρίες

ιόντων λιθίου (LIB) που τροφοδοτούν τα κινητά τηλέφωνα (smartphones), φορητούς υπολογιστές/tablets, ηλεκτρικά/υβριδικά αυτοκίνητα, εργαλεία εμπόρων και ορισμένες εγκαταστάσεις αποθήκευσης ενέργειας. (Vikström et al., 2013)



Εικόνα 5: Χρήσεις λιθίου από διάφορους κλάδους βιομηχανιών πριν από 10, 5 χρόνια, επί του παρόντος και σε 5 χρόνια, σύμφωνα με έκθεση του USGS το 2019

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν λάβει εκτενές ενδιαφέρον κατά την τελευταία δεκαετία λόγω της ευρείας χρήσης τους σε διάφορες τεχνολογίες και συσκευές, όπως τα smartphones, τα laptops, τα ηλεκτρικά οχήματα (EVs), και τα αποθηκευτικά συστήματα ενέργειας. Η εξέλιξη και η βελτίωση των μπαταριών αυτών είναι κρίσιμη για διάφορους λόγους:

1) Απόδοση και αποδοτικότητα: Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου προσφέρουν υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, πράγμα που σημαίνει ότι μπορούν να αποθηκεύσουν περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα βάρους σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες μπαταριών. Αυτό είναι σημαντικό για τη φορητότητα και την απόδοση των σύγχρονων συσκευών.

2) Ηλεκτρικά οχήματα: Με την αυξανόμενη ζήτηση για ηλεκτρικά οχήματα ως εναλλακτική λύση στα οχήματα που χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου αποτελούν βασικό συστατικό. Παρέχουν την απαραίτητη αυτονομία και αποδοτικότητα για την καθημερινή χρήση των EVs.

3) Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας: Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου χρησιμοποιούνται επίσης σε συστήματα αποθήκευσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Αυτό συμβάλλει στην εξισορρόπηση της παραγωγής και της ζήτησης ενέργειας, βελτιώνοντας την αξιοπιστία των ανανεώσιμων πηγών.

4)Τεχνολογική καινοτομία: Η συνεχιζόμενη έρευνα και ανάπτυξη στις μπαταρίες ιόντων λιθίου έχει οδηγήσει σε βελτιώσεις στην ασφάλεια, τη διάρκεια ζωής και τον χρόνο φόρτισης. Επιπλέον, υπάρχει συνεχής προσπάθεια για τη μείωση του κόστους παραγωγής και τη βελτίωση της βιωσιμότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται.

5)Περιβαλλοντικά οφέλη: Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μπαταρίες μολύβδου-οξέος και άλλες τεχνολογίες, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης διάρκειας ζωής και της δυνατότητας ανακύκλωσης.

Η αναγνώριση της σημασίας των μπαταριών ιόντων λιθίου έχει οδηγήσει σε μεγάλες επενδύσεις σε έρευνα και ανάπτυξη, καθώς και στην παραγωγή τους.(Deng, 2015), (USGS, 2018).

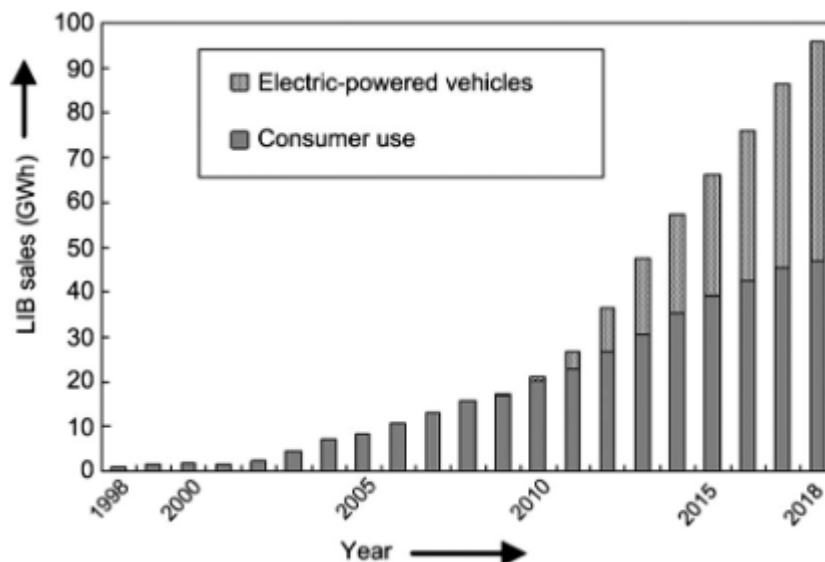
Το τελευταίο διάστημα, η χρήση του λιθίου στις μπαταρίες, ιδίως για οχήματα, έχει οδηγήσει σε αυξημένη ζήτηση για λιθίο. Η παγκόσμια ζήτηση του αυξήθηκε κατά περίπου 60% κατά την τελευταία δεκαετία, και αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται κατά περίπου 20% ετησίως τις επόμενες δεκαετίες. (Christmann et al., 2015), (Meng et al., 2019) Αυτή η έκρηξη στην παραγωγή λιθίου έχει συνοδευτεί από σημαντική αύξηση στην τιμή του. Η τιμή του λιθίου τριπλασιάστηκε σε λίγο περισσότερο από τρία χρόνια, αυξάνοντας από 5.000 δολάρια ανά τόνο το 2014 σε περισσότερα από 15.000 δολάρια ανά τόνο στο τέλος του 2017. (Pillot et al., 2016)

Η ζήτηση για μπαταρίες ιόντων λιθίου αυξάνεται σε ταχείς ρυθμούς, ειδικά λόγω της ζήτησης από ηλεκτροκίνητα οχήματα όπως έχει προαναφερθεί. Εκτιμάται ότι θα απαιτηθούν περίπου 100 GW ώρες μπαταριών ιόντων λιθίου (Εικόνα 6) για να καλυφθούν οι ανάγκες των καταναλωτών και των ηλεκτροκίνητων οχημάτων. Τα ηλεκτροκίνητα οχήματα αντιπροσωπεύουν περίπου το 50% των πωλήσεων μπαταριών ιόντων λιθίου έως το 2018. (Yoshino et al., 2012)

Επιπλέον, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου θα χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση και διανομή πράσινης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, όπως η ηλιακή και η αιολική ενέργεια. Αυτές οι μπαταρίες μπορούν να απορροφήσουν την υπερπαραγωγή ενέργειας κατά τη διάρκεια της ημέρας και να την αποθηκεύσουν για χρήση κατά τη διάρκεια της νύχτας, όταν η παραγωγή είναι περιορισμένη.(Deng, 2015)

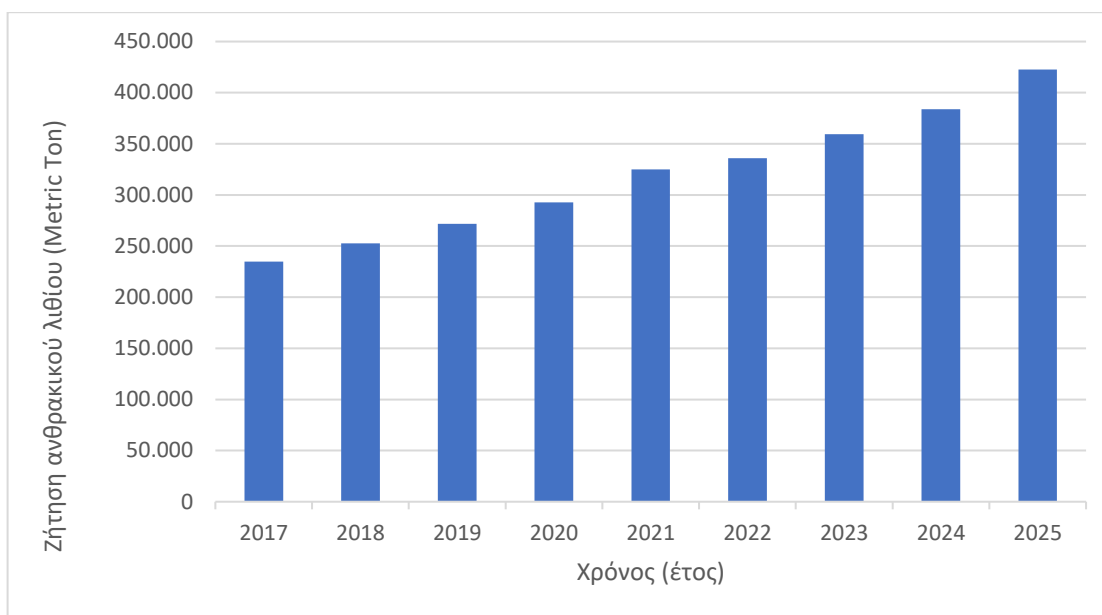
Για την επίτευξη μεγάλης κλίμακας παραγωγής μπαταριών ιόντων λιθίου για εφαρμογή στο δίκτυο, απαιτούνται μπαταρίες νέας γενιάς που θα παράγονται με χαμηλό κόστος. Η έρευνα

και ανάπτυξη πρέπει να επικεντρωθεί στη βελτίωση των διαδικασιών παραγωγής, προκειμένου να επιτευχθεί οικονομική και βιώσιμη παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου μεγάλης κλίμακας.



Εικόνα 6: Ζήτηση μπαταριών ιόντων λιθίου σε δύο δεκαετίες για χρήσεις καταναλωτών και χρήσεις στα ηλεκτροκίνητα αυτοκίνητα. (Deng, 2015)

Καθώς η ζήτηση για προϊόντα που χρησιμοποιούν λίθιο αυξάνεται, αναμένεται επίσης να αυξηθεί συνεχώς και η χρήση του λιθίου. Το 2017, η παγκόσμια παραγωγή λιθίου αυξήθηκε κατά 13% σε σχέση με το προηγούμενο έτος, ενώ η χρήση του αυξήθηκε από 36.700 τόνους σε 41.500 τόνους. Πιθανώς η ζήτηση για λίθιο να συνεχίσει να αυξάνεται. (Statista , 2018)

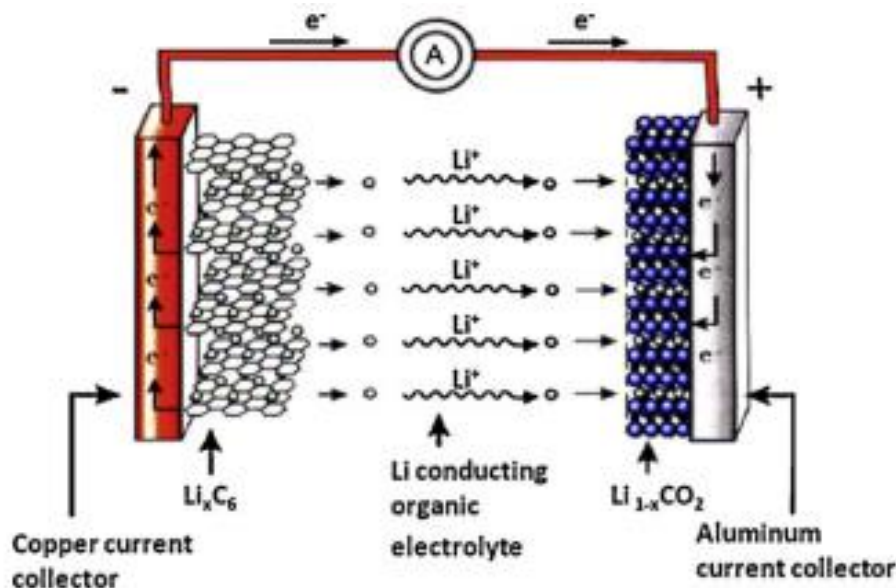


Εικόνα 7: Πρόβλεψη για την ζήτηση ανθρακικού λιθίου στα επόμενα χρόνια (Sugyeong Lee, 2018).

Η αυξανόμενη ζήτηση για αυτό το μέταλλο έχει ελκύσει την προσοχή των μεταλλουργών σε ολόκληρο τον κόσμο και έχει ενθαρρύνει την ανάπτυξη νέων προσεγγίσεων εξόρυξης για να καλύψουν αυτήν τη ζήτηση, επικεντρώνοντας στην εξόρυξη από μεταλλεύματα. (Fosu et al., 2020).

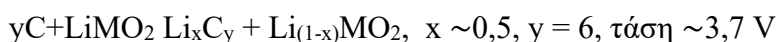
Μπαταρίες Ιόντων Λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου είναι ελαφριές, συμπαγείς και λειτουργούν με τάση της τάξης των 4 V με ειδική ενέργεια που κυμαίνεται μεταξύ 100Wh kg^{-1} και 150Wh kg^{-1} . Στην πιο συμβατική δομή τους, μια μπαταρία ιόντων λιθίου περιέχει μια άνοδο γραφίτη (π.χ. μικροσφαιρίδια μεσοάνθρακα MCMB), μια κάθοδο που σχηματίζεται από ένα οξείδιο μετάλλου λιθίου (LiMO_2 , π.χ. LiCoO_2) και έναν ηλεκτρολύτη που αποτελείται από διάλυμα άλατος λιθίου (π.χ. LiPF_6) σε μίκτο οργανικό διαλύτη ενσωματωμένο σε διαχωριστική τσόχα (W. van Schalkwijk et al., 2004). Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται μια τυπική διάταξη μπαταρίας ιόντων λιθίου.



Εικόνα 8: Τυπική διάταξη μπαταρίας ιόντων λιθίου. (Scrosati B et al., 2004)

Στις συνηθέστερες περιπτώσεις η λειτουργία των μπαταριών αυτών βασίζεται στην εξής διαδικασία:



που περιλαμβάνει την αντιστρεπτή εξαγωγή και εισαγωγή ιόντων λιθίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων με ταυτόχρονη απομάκρυνση και προσθήκη ηλεκτρονίων. Λόγω της υψηλής τιμής του ενεργειακού περιεχομένου, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν προκαλέσει την ανάπτυξη της αγοράς δημοφιλών συσκευών, όπως κινητά τηλέφωνα, φορητοί υπολογιστές, κ.ά. Πράγματι, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου παράγονται σήμερα κατά δισεκατομμύρια μονάδες ανά έτος.

Οι κοινές μπαταρίες ιόντων λιθίου ενόψει της εφαρμογής τους για ηλεκτρικά οχήματα ή για μονάδες ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, είναι προβληματική. Εμπόδια διαφόρων φύσεων εξακολουθούν να εμποδίζουν αυτό το σημαντικό βήμα. Περιλαμβάνουν την ασφάλεια, τη διάρκεια ζωής, το κόστος, ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών λειτουργίας και διαθεσιμότητας υλικών. Από την άλλη πλευρά, το εγγενές όφελος της τεχνολογίας λιθίου και η χρήση της σε αυτές τις βασικές εξελισσόμενες αγορές, έχει προκαλέσει παγκόσμιες προσπάθειες για την επίλυση αυτών των προβλημάτων προκειμένου να τοποθετηθεί η μπαταρία ιόντων λιθίου σε κυρίαρχη θέση. Είναι πλέον καθολικά αποδεκτό ότι οι ανακαλύψεις στον τομέα του λιθίου στην τεχνολογία μπαταριών απαιτούν καινοτόμες χημικές τεχνολογίες τόσο για

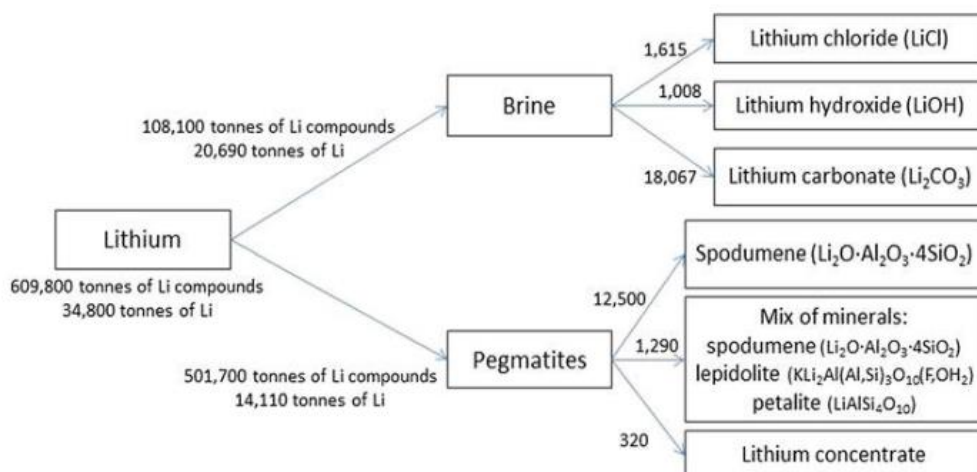
το ηλεκτρόδιο όσο και για τα συστατικά του ηλεκτρολύτη. Ο στόχος είναι να εντοπιστούν υλικά με επιδόσεις υψηλότερες από αυτές που προσφέρονται από την άνοδο και την κάθοδο που χρησιμοποιούνται στις κοινές εκδόσεις. Πράγματι, η χημεία των μπαταριών ιόντων λιθίου δεν έχει αλλάξει σταθερά από την εισαγωγή τους στην αγορά στις αρχές της δεκαετίας του '90. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής εξακολουθεί να βασίζεται σε μια άνοδο γραφίτη και μια κάθοδο οξειδίου του λιθίου κοβαλτίου, που διαχωρίζονται με ένα υγρό διάλυμα ενός άλατος λιθίου, π.χ. LiPF₆, σε ένα οργανικό διαλύτη, π.χ. EC-DMC. Γενικά, η απόδοση της κάθε συσκευής εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες των υλικών από τα οποία σχηματίζεται- αυτό ισχύει και για τις μπαταρίες λιθίου. Συνεπώς, τα βήματα προόδου για τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες λιθίου μπορούν να είναι μόνο να επιτευχθεί με μια επανάσταση στα υλικά ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών. Κατά συνέπεια, οι παγκόσμιες προσπάθειες έρευνας και ανάπτυξης κατευθύνονται προς την αντικατάσταση των σημερινών συστατικών της μπαταρίας με υλικά που έχουν υψηλότερες επιδόσεις όσον αφορά την ενέργεια, ισχύος, κόστους, αξιοπιστίας, διάρκειας ζωής και ασφάλειας.

Οι προσεγγίσεις για την επίτευξη αυτού του στόχου επικεντρώνονται σε δύο βασικές κατευθύνσεις:

- (1) την αντικατάσταση του γραφίτη και του οξειδίου του λιθίου κοβαλτίου με εναλλακτικά, υψηλότερης χωρητικότητας, χαμηλότερου κόστους άνοδο και κάθοδο υλικά,
- (2) την αντικατάσταση του οργανικού ανθρακικού υγρού ηλεκτρολύτη με ασφαλέστερα και πιο αξιόπιστα συστήματα ηλεκτρολυτών.

3. ΠΗΓΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Η παραγωγή λιθίου προέρχεται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των αλυκών (brines), των πηγματιτών και των αργίλων. Η παραγωγή από άλμη των αλυκών αποτελεί το 46% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. (Talens et al., 2013) Η τυπική διαδικασία εξόρυξης λιθίου από άλμη περιλαμβάνει την εξάτμιση του υλικού και στη συνέχεια την καταβύθισή του με διάφορα κατακρημνίσματα. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία απαιτεί συνήθως 12 έως 24 μήνες και μεγάλους χώρους για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων προσμίξεων όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο και κάλιο. (Chagnes, 2015) Επιπλέον, η συγκέντρωση του λιθίου στην άλμη μπορεί να επηρεαστεί από την ποσότητα των βροχοπτώσεων, οπότε το κλίμα αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το κόστος παραγωγής.



Εικόνα 9: Πηγές λιθίου ((Sugyeong Lee, 2018)

Άλλες φυσικές πηγές λιθίου είναι τα αργιλικά ορυκτά, ο εκτορίτης (hectorite) και ο μοντμοριλλονίτης (montmorillonite) (Dinh, 2015). Οι αργιλικοί ορυκτοί πόροι έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λίθιο σε σύγκριση με άλλες πηγές όπως οι πηγματίτες, ενώ ταυτόχρονα η εξόρυξη και επεξεργασία των αργιλικών ορυκτών απαιτεί πιο πολύπλοκες διαδικασίες λόγω της σύνθεσής τους. Ωστόσο, η ανάπτυξη της τεχνολογίας έχει επιτρέψει την αξιοποίηση αυτών των ορυκτών πόρων ως εναλλακτική πηγή λιθίου. (Yaksic et al., 2009)

Οι πηγματίτες αποτελούν τη δεύτερη μεγαλύτερη πηγή λιθίου, με περίπου 40% της παγκόσμιας παραγωγής να προέρχεται από αυτούς. Οι πηγματίτες που περιέχουν λίθιο περιλαμβάνουν τον σποδομένη (spodumene), τον λεπιδόλιθο (lepidolite) και τον πεταλίτη

(petalite). Από αυτές τις πηγές, ο σποδομένης αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα, καθώς περιέχει περίπου 3,83% λιθίου και συμβάλλει στο 88% της παραγωγής λιθίου από τους πηγματίτες.(Dinh, 2015).

Πίνακας 2: Ορυκτοί Πηγματίτες (Sugyeong Lee, 2018)

Lithium sources	Minerals	Formula	Li content (wt. %)
Pegmatites	Spodumene	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3.73
	Lepidolite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	3.58
	Zinnwaldite	$\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	1.59
	Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.09
	Amblygonite	LiAlPO_4F	3.44
	Eucryptite	LiAlSiO_4	5.51

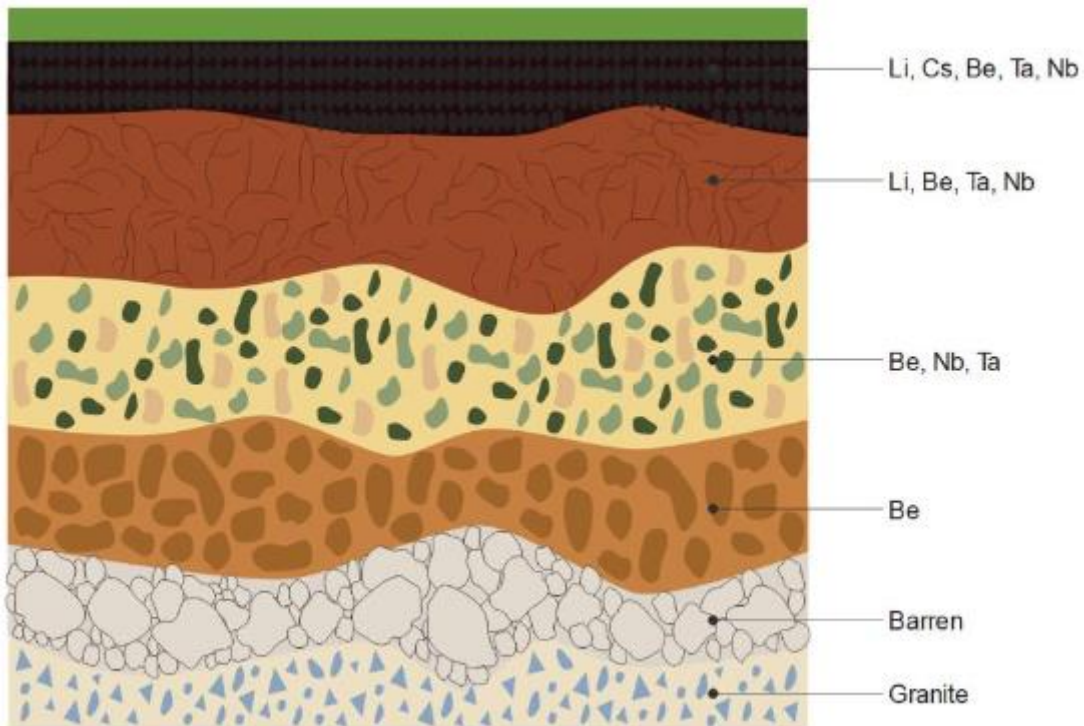
Chagnes, Alexandre;Światowska, Jolanta. (2015). Lithium process chemistry:resources,extraction, batteries, and recycling.Elsevier

Dinh, Thi Thu Hien (2015). Processing of Vietnamese lithium ores to produce LiCl

Yaksic, A., Tilton, J.E., 2009. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: the case of lithium. Res. Policy 34 (4), 185–194

3.1. Πηγματίτες

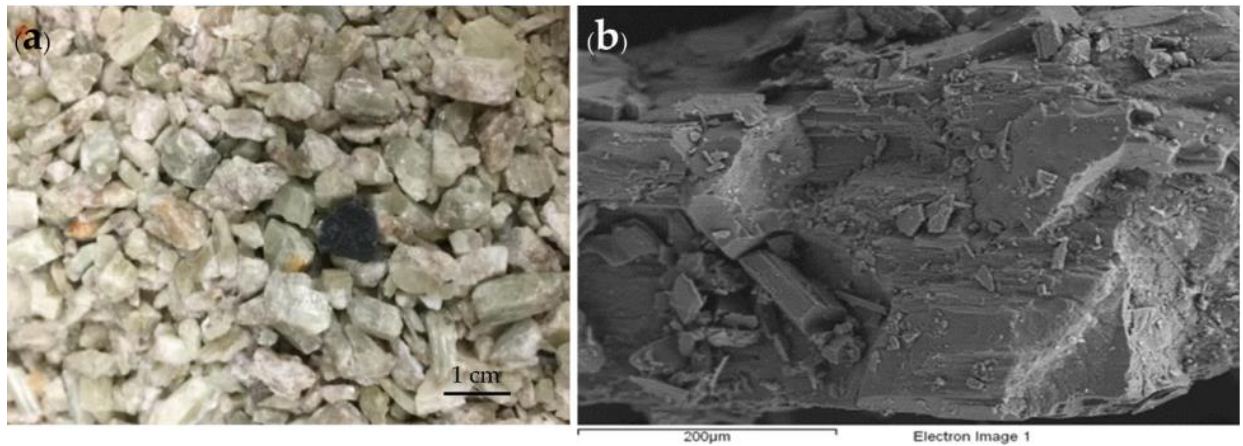
Οι πηγματίτες είναι μια οικογένεια ορυκτών που περιλαμβάνει διάφορα αργιλοπυριτικά ορυκτά του λιθίου και είναι κατηγοριοποιημένοι σε γρανιτικούς και μη γρανιτικούς πηγματίτες. (Jahns et al., 1963). Οι ομάδες των πηγματιτών έχουν κοινή γρανιτική πηγή, αλλά διαφέρουν μεταξύ τους λόγω των συνθηκών σχηματισμού, βάθους κ.λπ. (Cerný et al., 2005) (London et al., 1984) Σε μια ιδανική περίπτωση, μια ομάδα πηγματιτών ακολουθεί μια δομή με τοπικές στρωματώσεις όπως στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10: Χημική εξέλιξη μέσω μιας ομάδας πηγματιτών πλούσιων σε λίθιο με την απόσταση από τη γρανιτική πηγή (Trueman et al., 1982) (προσαρμοσμένο με άδεια από την Ορυκτολογική Ένωση του Καναδά, Granitic Pegmatites in Science and Industry- εκδόθηκε από την Ορυκτολογική Ένωση του Καναδά , 2019).

3.2. Σποδουμένης

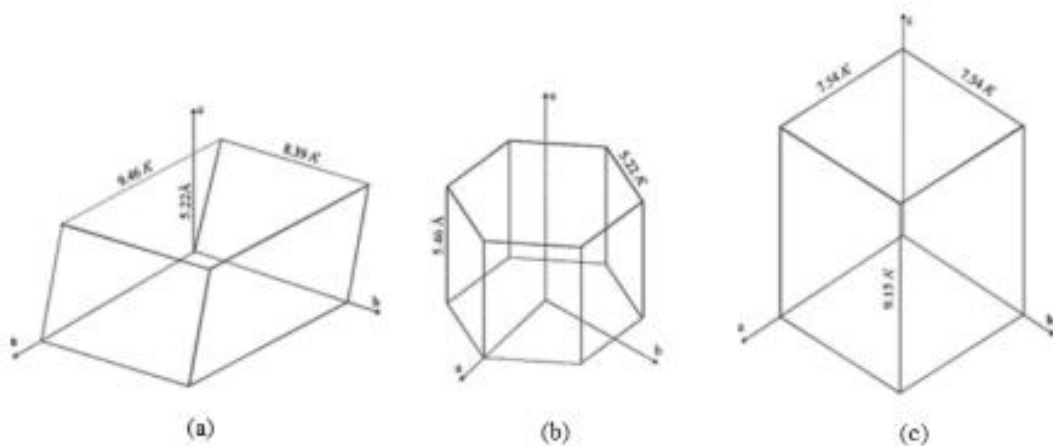
Ο σποδουμένης είναι ένας γρανιτικός πηγματίτης .(Swanson et al., 2012) (Stewart et al., 1978) (Barros et al., 2016). Πρωτοπεριγράφηκε το 1800 σε μια εμφάνιση στο Üto της Σουηδίας.(d'Andrada, 1800) Το όνομά του προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη "σποδούμενος", που σημαίνει "καμένος σε στάχτη", λόγω του γκριζου χρώματος που έχει όταν λειοτριβείται. Ωστόσο, στη βιομηχανία του λιθίου, το εξορυσσόμενο φυσικό υλικό αναφέρεται ως α-σποδουμένης. Ο χημικός του τύπος είναι $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ και έχει μονοκλινή δομή, με πυκνότητα $3,184 \text{ g/cm}^3$. (Dessemond et al., 2019)



Εικόνα 11: a) Μακροσκοπικές (οπτικές), b) μικροσκοπικές (SEM) πτυχές ενός τυπικού δείγματος α-σποδομένη (Dessemond et al., 2019).

Η φυσική κατάσταση του σποδομένη είναι ο α-σποδομένης στο μονοκλινές σύστημα (Deer 1997). Αυτή η δομή μπορεί να μετατραπεί σε β-σποδομένη και γ-σποδομένη σε υψηλές θερμοκρασίες (Peltosaari et al. 2015).

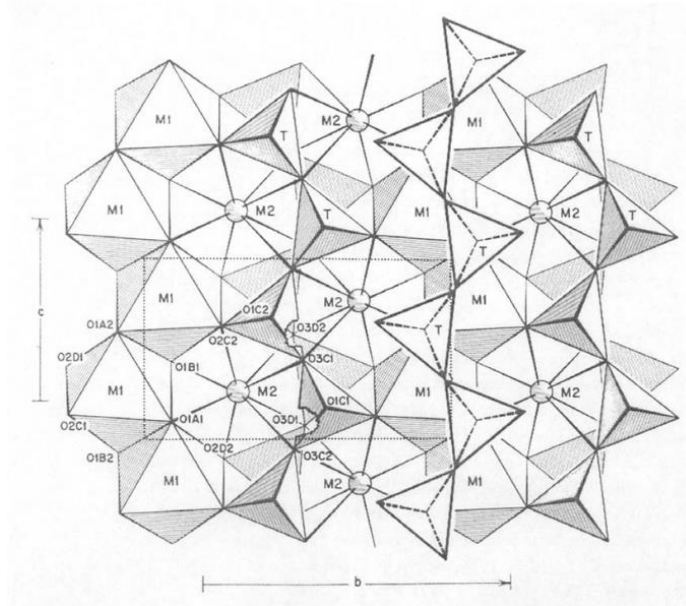
Ο κάθε τύπος σποδομένη παρουσιάζει διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (Salakjani et al., 2016)



Εικόνα 12. Δομές του σποδομένη. (a) α-σποδομένης (b) β-σποδομένης και (c) γ-σποδομένης.

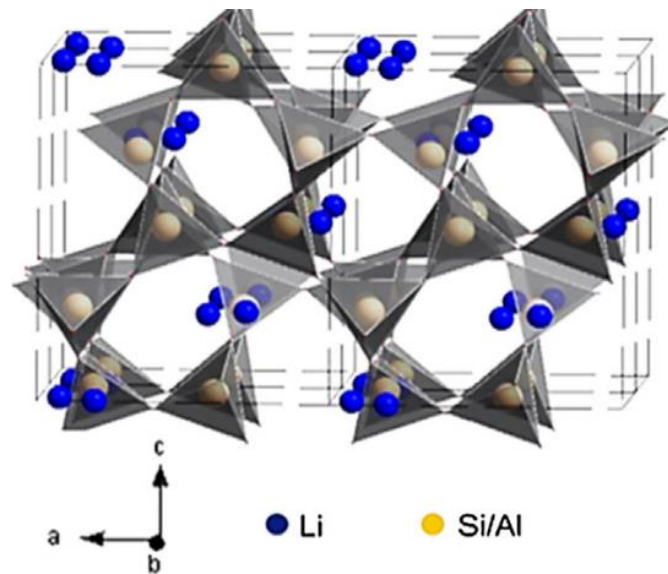
Ο σποδομένης ανήκει στους μονοκλινείς πυρόξενους που εμφανίζεται φυσικά ως α-μονοκλινές πολύμορφο, το οποίο είναι χημικά απρόσβλητο λόγω της συμπαγούς δομής του. Σε αυτή τη δομή, το λίθιο και το αλουμίνιο βρίσκονται στις οκταεδρικές θέσεις M2 και M1 αντίστοιχα, ενώ το πυρίτιο φιλοξενείται στη μέση του τετραέδρου. Τα οκταεδρικά μέρη

μέσω του διαμοιρασμού κοινών ατόμων οξυγόνου, γεφυρώνουν για να σχηματίσουν αλυσίδες. Οι οκταεδρικές αλυσίδες είναι παράλληλες διατεταγμένες με το Si στο τετράεδρο μέσω ιοντικού δεσμού O-Si-O με τα άτομα Li και Al.



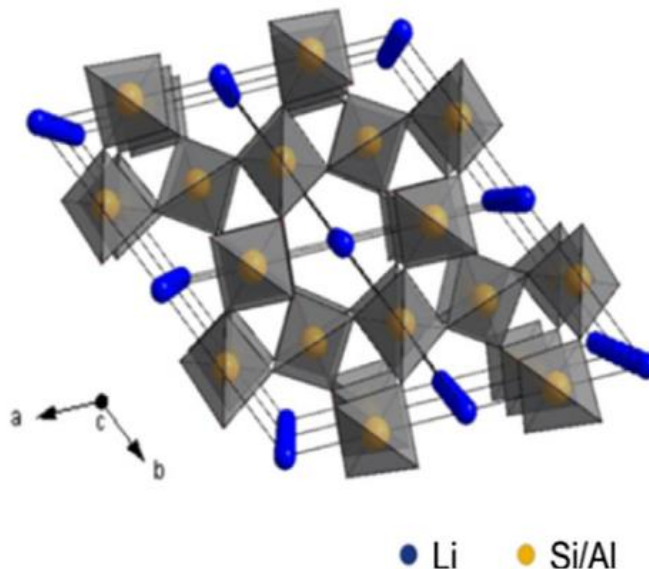
Εικόνα 13: Κρυσταλλική δομή ενός μονοκλινούς πυρόξενου παρουσιάζοντας τις αλυσίδες των τετραέδρων SiO (T) που συνδέονται από τα κατιόντα M1 και M2.

Ο β-σποδουμένης, είναι ένα άλλο πολυμορφο του ορυκτού που αποτελείται από δύο ξεχωριστές τετραεδρικές δομές οι οποίες ενώνονται σε τρισδιάστατη μορφή με τα κεντρικά τους μέρη να φιλοξενούν αλουμίνιο ή πυρίτιο. Το λίθιο σε αυτή τη φάση βρίσκεται μεταξύ της κοιλότητας των πενταμελών δακτυλίων, που σχηματίζονται από τα επιμέρους τετράεδρα. Τα κανάλια που μοιάζουν με ζεόλιθο και δημιουργούνται από τους πενταμελείς δακτυλίους είναι παράλληλα προς τους άξονες α και β, είναι συγκριτικά μεγαλύτερα και ευθύνονται για την τεράστια ικανότητα ανταλλαγής ιόντων του β-σποδουμένη κατά τη διάρκεια της έψησης.



Εικόνα 14: Κρυσταλλική δομή β-σποδομένη.(Welsch et al., 2015)

Μια ενδιάμεση μετασταθής γ-φάση οποία μετασχηματίζεται στη β-φάση κατά τη συνεχή θέρμανση έχει επίσης αναγνωρισθεί. Έχει εξαγωνική συμμετρία όπου το Si και το Al βρίσκονται στο μέσο των τετραέδρων. Αυτός ο πολυμορφισμός του ορυκτού αρχίζει να εμφανίζεται μεταξύ 700 °C και 900 °C κατά τη διάρκεια της θερμικής διαδικασίας.



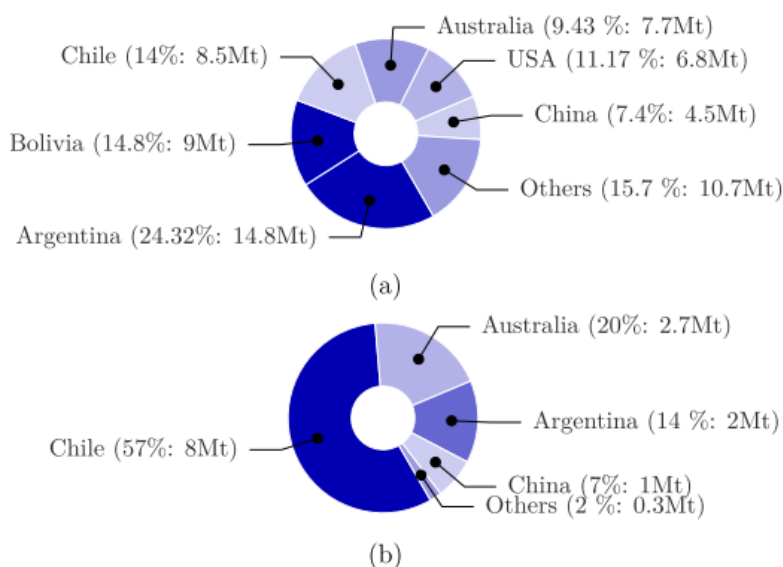
Εικόνα 15: Κρυσταλλική δομή γ-σποδομένη.(Welsch et al., 2015)

3.3 Κοιτάσματα

Η αντίληψη για την ποσότητα του λιθίου στον πλανήτη μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την προσφορά και τη ζήτηση. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, το λίθιο μπορεί να φαίνεται αρκετά σπάνιο, ενώ υπό άλλες συνθήκες μπορεί να εμφανίζεται πιο άφθονο.

Πρόκειται για μια πολύπλοκη κατάσταση που επηρεάζεται από παράγοντες όπως η διαθεσιμότητα των ορυκτών πόρων, η τεχνολογία εξόρυξης και επεξεργασίας, η ζήτηση από διάφορες βιομηχανίες (όπως η κατασκευή μπαταριών), και ακόμα και η γεωπολιτική κατάσταση σε περιοχές όπου συναντώνται αυτοί οι πόροι.

Παρόλα αυτά το λίθιο δεν είναι σπάνιο στοιχείο. Σύμφωνα με το USGS (2019), οι πόροι του λιθίου σήμερα εκτιμώνται σε περίπου 62 εκατομμύρια τόνους που έχει εξαχθεί σε ισοδύναμο ανθρακικό λίθιο. Αυτό το λίθιο μπορεί να εξορυχθεί από διάφορες πηγές, όπως αλυκές (ηπειρωτικές, γεωθερμικές ή συνδεδεμένες με πετρελαιοπηγές), πηγματίτες, ιζηματογενή πετρώματα και αργίλους.

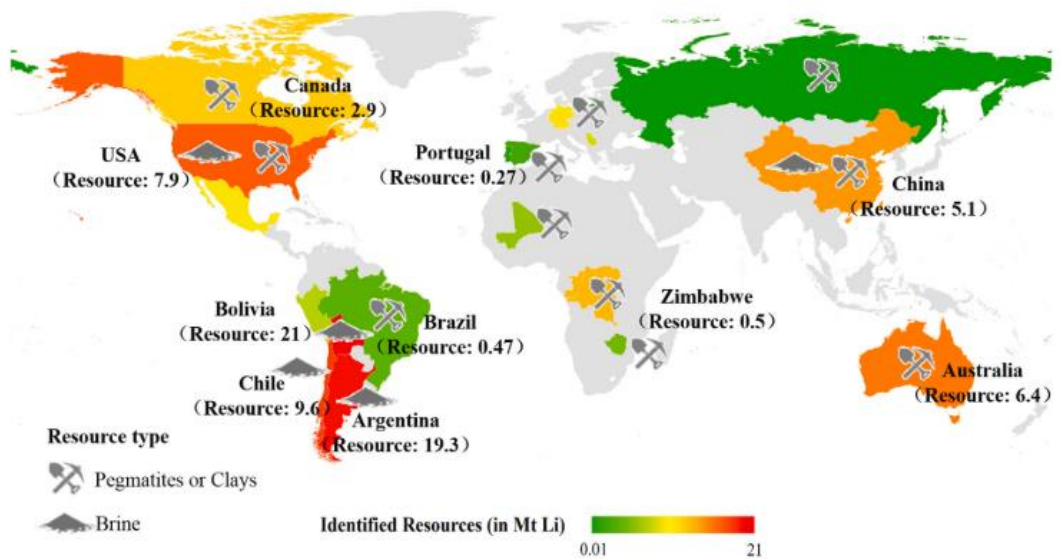


Εικόνα 16: Παγκόσμιες (a) πηγές και (b) αποθέματα λιθίου (USGS, 2019)

Οι περισσότεροι πόροι λιθίου ανήκουν σε κοιτάσματα άλμης που βρίσκονται κυρίως στη Νότια Αμερική (Αργεντινή, Βολιβία και Χιλή). Αυτές οι περιοχές αναφέρονται ως ηπειρωτικές αλυρές ερημικές λεκάνες, γνωστές επίσης ως αλυρές λίμνες, αλυρές πεδιάδες ή σαλάρια.

Τα παγκόσμια αποθέματα λιθίου είναι περίπου 14 εκατομμύρια τόνοι, με το 98% να κατανέμεται μεταξύ Αργεντινής, Αυστραλίας, Χιλής και Κίνας, όπως φαίνεται στην Εικόνα

16. Σύμφωνα με τα στοιχεία του USGS, το 95,8% της παραγωγής λιθίου διαμοιράζεται μεταξύ των ίδιων αυτών χωρών. Το 2018, η παραγωγή λιθίου αυξήθηκε σε περίπου 85.000 τόνους παγκοσμίως, με αύξηση 23% σε σύγκριση με το 2017 και 123% σε σύγκριση με το 2016. Στην Αυστραλία, η παραγωγή αυξήθηκε σε περίπου 51.000 τόνους, με αύξηση 27,5% σε σύγκριση με το 2017 και 264% σε σύγκριση με το 2016. (Karrech et al., 2020)



Εικόνα 17: Τύποι και ποσότητες των παγκόσμιων πόρων λιθίου (Mt) το 2020. (Tabelin et al.,2021)

4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΞΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΙΟΥ

4.1. Άλμη

Η τυπική διαδικασία εξαγωγής λιθίου από άλμη περιλαμβάνει την εξάτμιση και την επακόλουθη καταβύθιση με τη χρήση διάφορων παραγόντων που βοηθούν στο σχηματισμό ιζήματος. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία διαρκεί συνήθως από 12 έως 24 μήνες και απαιτεί μεγάλους χώρους για την αφαίρεση προσμίξεων όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο και κάλιο (Chagnes, 2015). Επιπλέον, η συγκέντρωση του λιθίου στην άλμη μπορεί να επηρεαστεί από τον παράγοντα του κλίματος, επομένως το κλίμα αποτελεί σημαντικό παράγοντα για το κόστος της παραγωγής.

4.2. Ορυκτά

Η παραγωγή λιθίου από ορυκτά απαιτεί συνήθως τρία βασικά στάδια. Αρχικά, ορυκτά που περιέχουν λίθιο εξορύσσονται και εμπλουτίζονται με τη μέθοδο της κατάτμησης και στη συνέχεια, το συμπύκνωμα αυτό υποβάλλεται σε επίπλευση. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η εξαγωγή του λιθίου με πυρομεταλλουργικές μεθόδους. Τέλος το τρίτο και τελευταίο στάδιο είναι η καταβύθιση, κατά την οποία το λίθιο απομονώνεται από τα υδατικά διαλύματα που προκύπτουν από το δεύτερο στάδιο. Αυτή είναι μια σημαντική διαδικασία για την εξαγωγή του λιθίου από ορυκτά.

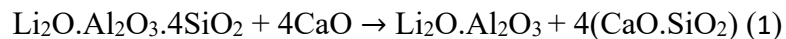
Σποδουμένης

Ο α-σποδουμένης όπως συναντάται στη φύση είναι το πιο άφθονο σε λίθιο ορυκτό και είναι πυρίμαχο. Σχεδόν σε όλες τις τεχνικές εξαγωγής, η πύρωση, ως ένα στάδιο προεπεξεργασίας, με τα κατάλληλα αντιδραστήρια είναι απαραίτητη έτσι ώστε να μετατραπεί σε ένα περισσότερο εκχυλισίμο ορυκτό, τον β-σποδουμένη. Για να εξεταστούν οι διεργασίες εξαγωγής λιθίου από σποδουμένη θα διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες, στις πυρομεταλλουργικές και στις υδρομεταλλουργικές διεργασίες.

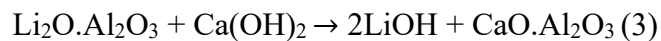
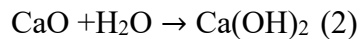
Πυρομεταλλουργικά: Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες περιλαμβάνουν την πύρωση του α- ή β- σποδουμένη με ή χωρίς κατάλληλο αντιδραστήριο προκειμένου να αποσυντεθεί η δομή του ή να ανταλλάξει ιόντα λιθίου με αυτά των αντιδραστηρίων έτσι ώστε να σχηματιστούν υδατοδιαλυτές ενώσεις.

- Προσθήκη CaO

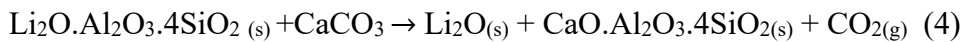
Η πύρωση με CaO ή CaCO₃ (liming process) περιλαμβάνει την καυστικοποίηση του σποδουμένη με αυτά τα αντιδραστήρια πάνω από τους 1000°C. Ύστερα ακολουθεί εκχύλιση με νερό για την διάλυση και ανάκτηση αλάτων λιθίου. Η κατεργασία με οξείδιο του ασβεστίου CaO (lime) οδηγεί στον σχηματισμό αργιλικού λιθίου και πυριτικό ασβέστιο σύμφωνα με την αντίδραση (1)



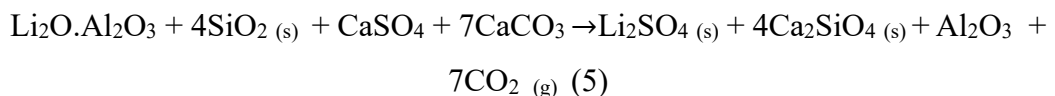
Με την αντίδραση περίσσειας CaO στην διαδικασία της εκχύλισης με νερό και την παραγωγή Ca(OH)₂ κατά την αντίδραση (2), παράγεται LiOH όπως δείχνει η αντίδραση (3) (Zelikman et al., 1966).



Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της κατεργασίας με ανθρακικό ασβέστιο CaCO₃ (limestone) είναι η εξής :



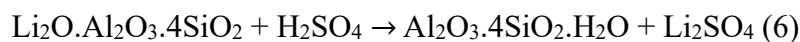
Η προσθήκη γύψου στην τροφοδοσία και η εκχύλιση με χλωριούχο ασβέστιο αντί για νερό αυξάνει την εξαγωγή στο 86% με φρύξη στους 1100°C με ανάκτηση λιθίου ως LiCl (Hayes et al., 1950). Η αντίδραση (5) εξηγεί την φρύξη του σποδουμένη με προσθήκη γύψου και CaCO₃.



- Φρύξη με οξύ

Η φρύξη με οξύ του σποδουμένη είναι αποτελεσματική αφού γίνει πύρωση του μεταλλεύματος σποδουμένη σε θερμοκρασίες πάνω των 1000°C (Salakjani et al., 2019a). Μέσω αυτής της διεργασίας, ο α-σποδουμένης μετατρέπεται σε β-σποδουμένη ο οποίος έχει λιγότερο συμπυκνωμένη δομή και επιτρέπει στα άτομα λιθίου να προσεγγιστούν από το οξύ.

Μείγμα β-σποδομένη και πυκνού θειικού οξέος πυρώνεται σε θερμοκρασία μεταξύ των 200-300° C. Σε αυτή τη περίπτωση, ιόντα υδρογόνου από το θειικό οξύ αντικαθιστούν στη δομή του β-σποδομένη τα ιόντα λιθίου, ενώ το αλουμίνιο και το πυρίτιο παραμένουν στο υπόλειμμα, όπως φαίνεται στην αντίδραση (6).

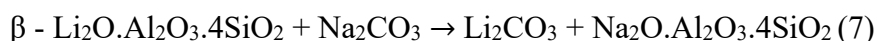


Η θερμοκρασία στην οποία η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η μάζα του δείγματος, το μέγεθος του δείγματος και η κατανομή του μεγέθους, ο τρόπος με τον οποίον τα σωματίδια του δείγματος έχουν κατανεμηθεί και κατά πόσον το μείγμα είναι υπό ανάδευση. Θερμοκρασίες πάνω από τους 225°C έχουν οδηγήσει σε εξαγωγή περισσότερο από 95% ενώ θερμοκρασίες πάνω από τους 300°C στη φρύξη μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την εξαγωγή λιθίου. (Djingheuzian et al., 1957). Επίσης επειδή η αντίδραση (6) είναι εξώθερμη, ήταν απαραίτητο μόνο ένα μικρό διάστημα θέρμανσης.

Φρύξη με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl) έχει και αυτό οδηγήσει σε εξαγωγή λιθίου πάνω από 90% με την παραγωγή χλωριούχου λιθίου. Λόγω δυσκολιών σχετικά με την διαχείριση των ατμών του υδροχλωρίου, αυτή η διεργασία δεν έχει ερευνηθεί αρκετά.

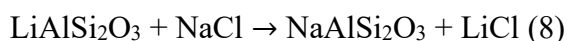
- Προσθήκη αλάτων νατρίου

Η φρύξη του β-σποδομένη με ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 στους 1200°C οδηγεί στην εξαγωγή του λιθίου με την παραγωγή ανθρακικού λιθίου Li_2CO_3 .

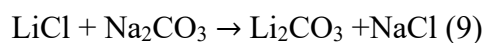


Η θερμοκρασία της αντίδρασης (7) επιλέγεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε τα αντιδραστήρια να παραμείνουν στην στερεή τους κατάσταση κατά την διάρκεια της φρύξης, διαφορετικά το ανθρακικό νάτριο παγιδεύεται στην υγρή κατάσταση επιφέροντας χαμηλή ανάκτηση. (Santos et al., 2019).

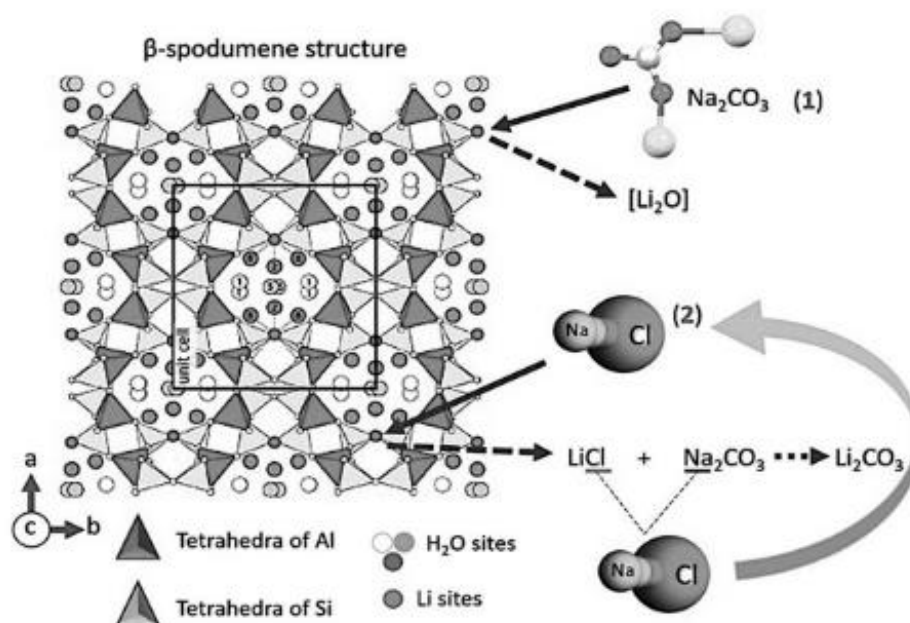
Το μόριο του ανθρακικού νατρίου δεν μπορεί να έχει πρόσβαση σε όλο το λίθιο που βρίσκεται στις ενδιάμεσες θέσεις του β-σποδομένη, καθώς αυτό είναι μεγάλο σε μέγεθος. Έτσι προτείνεται η προσθήκη 5% w/w χλωριούχου νατρίου που είναι μικρότερο για να αποδεσμεύσει τα υπόλοιπα λίθιο στο σποδομένη (αντίδραση 8).



Το χλωριούχο λίθιο που παράγεται από την αντίδραση του σποδουμένη με το χλωριούχο νάτριο μετά αντιδρά με το διαθέσιμο ανθρακικό νάτριο ακολουθώντας την συγκεκριμένη αντίδραση (9) και παράγει ανθρακικό λίθιο.



Η Εικόνα 18 απεικονίζει πως το ανθρακικό νάτριο και το χλωριούχο νάτριο εισβάλλουν στο πλέγμα του β-σποδουμένη.



Εικόνα 18: Ανταλλαγή ιόντων λιθίου με νατρίου από Na₂CO₃ και NaCl σε διαφορετικά σημεία (Santos et al., 2019).

Η μεγαλύτερη εξαγωγή λιθίου που έχει επιτευχθεί με αυτή την διεργασία είναι 71% μετά από 120 λεπτά καυστικοποίησης στους 1200°C

Οι περισσότερες διεργασίες για την εξαγωγή του λιθίου από σποδουμένη απαιτούν την μετατροπή του σποδουμένη σε υψηλές θερμοκρασίες (1000 °C) από α- σε β-. Αυτό το στάδιο μετατροπής απαιτεί υψηλή θερμοκρασία η οποία καταναλώνει σημαντική ποσότητα ενέργειας, κάτι που αυξάνει το κόστος παραγωγής. Επομένως ο στόχος θα πρέπει να βρίσκεται στην μείωση της ενέργειας που απαιτείται στις υψηλές θερμοκρασίες τόσο στο στάδιο της έψησης όσο και στο στάδιο της εκχύλισης.

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΩΤΗΣ ΥΛΗΣ

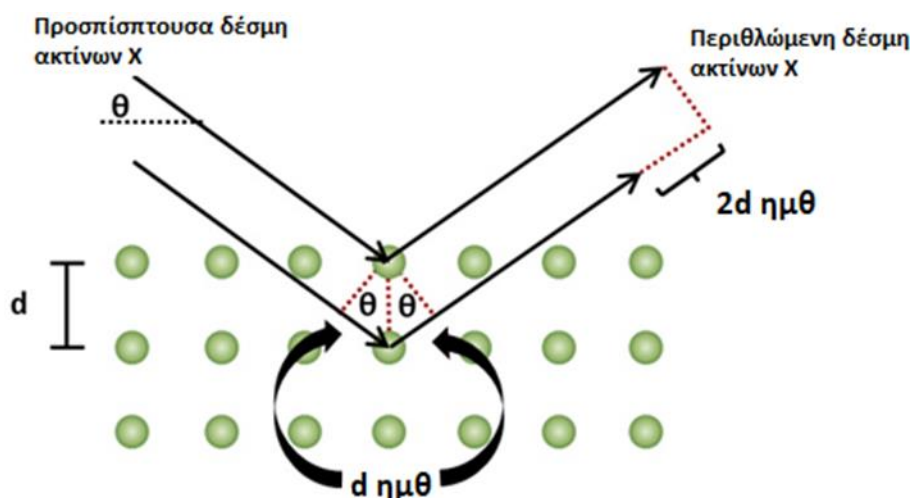
5.1. Ορυκτολογική ανάλυση

Φασματομετρία ακτίνων X

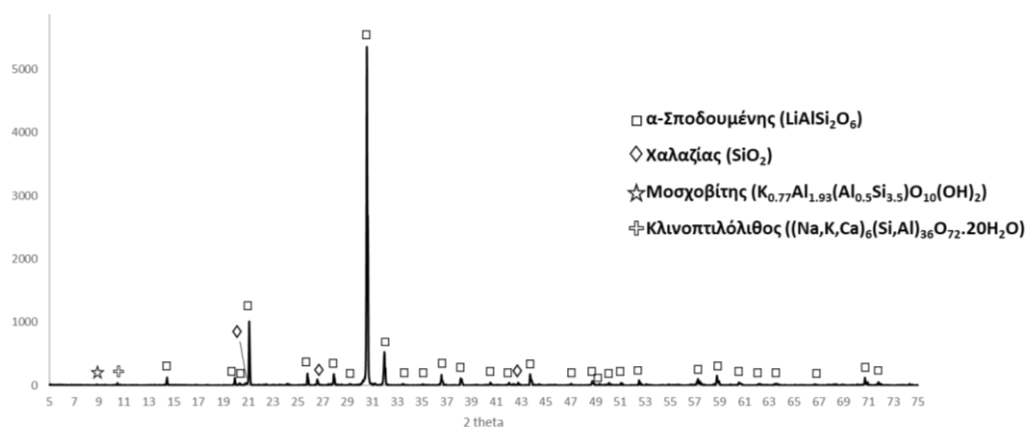
Η Φασματομετρία ακτίνων X βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους κύματος λ επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων που είναι μοναδικά για κάθε μία εξεταζόμενη κρυσταλλική ένωση. Ο προσδιορισμός αυτός γίνεται μέσω της εξέτασης της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας, σε όλες τις γωνίες θ πρόσπτωσης επί της επιφάνειας ενός κρυσταλλικού υλικού μονοχρωματικής ακτινοβολίας και την εφαρμογή του γνωστού τύπου του Bragg ($n \lambda = 2d \eta\mu\theta$), για εκείνες τις γωνίες που παρατηρούνται φαινόμενα περίθλασης (περιθλώμενες ακτίνες σε φάση και σε αντίθετη φάση). Η περίθλαση των ακτίνων X εφαρμόζεται κυρίως στην ποιοτική ανάλυση.



Εικόνα 19: Περιθλασίμετρο ακτίνων X



Εικόνα 20: Αρχή λειτουργίας του XRD [X-ray diffraction \(XRD\) | Anton Paar Wiki \(anton-paar.com\)](https://www.anton-paar.com/wiki/x-ray-diffraction-xrd/)



Εικόνα 21: Ορυκτολογική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη

Το δείγμα του συμπυκνώματος σποδουμένη (72,5% περιεκτικότητα σε σποδουμένη) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική αποτελείται κυρίως από α-σποδουμένη ενώ ανιχνεύεται χαλαζίας καθώς επίσης και τα ορυκτά μοσχοβίτης και κλινοπιλόλιθος (Εικόνα 21).

5.2. Χημική ανάλυση

Η χημική ανάλυση της πρώτης ύλης πραγματοποιήθηκε με υγροχημικές μεθόδους. Πραγματοποιήθηκε σύντηξη του δείγματος με κατάλληλο μίγμα συντηκτικών μέσων ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 και K_2CO_3) και πύρωσή του σε θερμοκρασία 1000°C για 1h. Το τήγμα μεταφέρεται προκειμένου να διαλυτοποιηθεί σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10% κ.β και

θερμαίνεται ήπια μέχρι να διαλυθεί πλήρως το προϊόν της σύντηξης. Στη συνέχεια, μετρήθηκαν τα μέταλλα του στο διάλυμα σε ατομική απορρόφηση.

Ατομική Απορρόφηση (AAS)

Η Ατομική Απορρόφηση (Atomic Absorption Spectrometry) είναι ένας τύπος της φασματοφωτομετρίας που τα χημικά είδη που απορροφούν ακτινοβολία είναι άτομα σε αέρια κατάσταση. Η ακτινοβολία που απορροφάται ανήκει στην ορατή και υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Στην ατομική απορρόφηση η διάσταση των στερεών χημικών ειδών γίνεται με εκνέφωση των υδατικών τους διαλυμάτων, την απομάκρυνση των μορίων του νερού που είναι διαλυμένα τα στερεά και στη συνέχεια με τη χρήση μιας φλόγας ή ενός φούρνου ρυθμίζονται θερμοκρασίες τέτοιες που να υπάρχει παραγωγή κυρίως ατόμων και όχι ιόντων. Το περιβάλλον λοιπόν και η φύση του δείγματος προς ανάλυση παίζει ένα σπουδαίο ρόλο επι του βαθμού ατομοποίησης για την παραγωγή του νέφους ατόμων και κατα συνέπεια επηρεάζει τις ποσοτικές μετρήσεις ειδικά όταν χρησιμοποιούνται καμπύλες βαθμονόμησης με πρότυπα διαλύματα.



Εικόνα 22: Σύστημα οργάνων Ατομικής Απορρόφησης

Τα μέταλλα K και Na που αποτελούσαν συστατικά του συντηκτικού μίγματος δεν μπορούν να προσδιοριστούν στο μεταλλοφόρο διάλυμα μετά τη σύντηξη. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός των μετάλλων αυτών στο στερεό συμπύκνωμα σποδουμένη πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF).

Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Οι ακτίνες X σε αυτή την περίπτωση αλληλεπιδρούν με την ύλη μέσω της εκπομπής ή αλλιώς του φθορισμού. Ο φθορισμός είναι δευτερογενής ακτινοβολία X. Εδώ το δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες X και ξαναεκπέμπει ακτίνες X. Οι εκπεμπόμενες ακτίνες είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος από τις προσπίπτουσες. Ο φθορισμός ακτίνων X δίνει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος προς ανάλυση.



Εικόνα 23: Ανάλυση XRF

Επιπλέον προσδιορίστηκε στο στερεό δείγμα η απώλεια πύρωσης στους 1000°C.

Η χημική ανάλυση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιήθηκε στη διπλωματική εργασία παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα. Αποτελείται κυρίως από πυρίτιο και αλουμίνιο, ενώ το λίθιο προσδιορίστηκε ως οξείδιο του λιθίου σε 6.50%.



Εικόνα 24: Κλίβανος υψηλών θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης.

Πίνακας 3: Χημική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη

Οξείδιο	%
Li₂O	6.50
MgO	0.53
Al₂O₃	30.35
SiO₂	56.82
CaO	1.94
TiO₂	0.14
MnO	0.09
Fe₂O₃	0.86
SnO₂	0.07
Na₂O	0.87
K₂O	0.52
LOI	1.32
Σύνολο	100

5.3. Μορφολογία και μικροδομή

Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και

οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

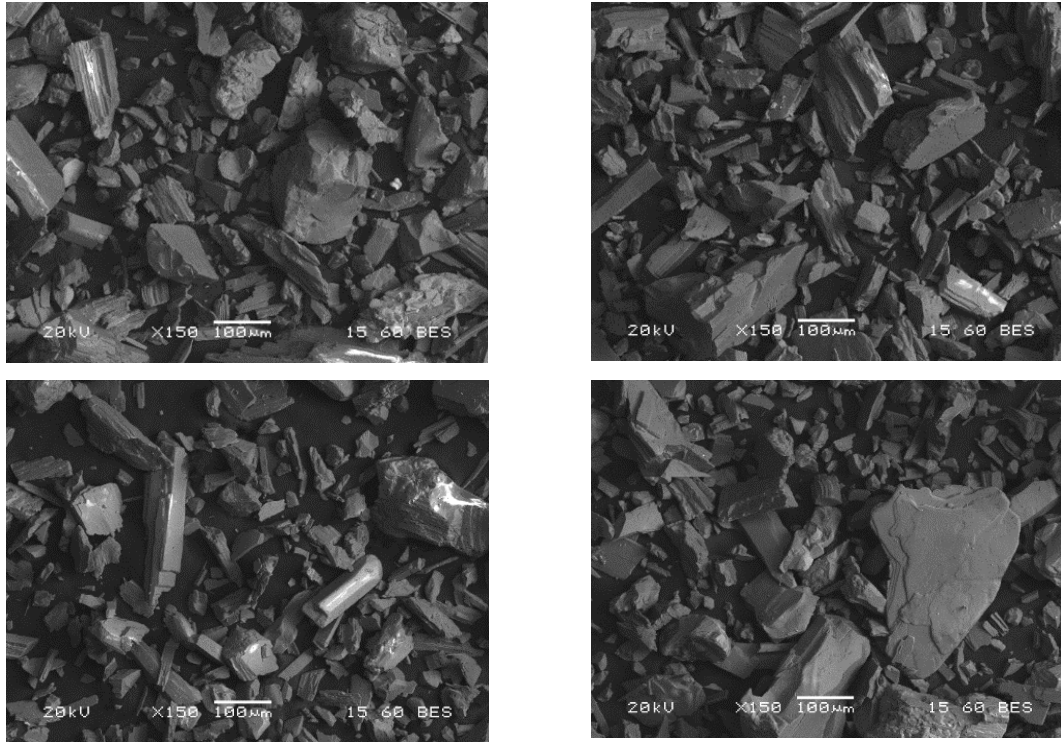


Εικόνα 25: Μικροαναλυτής ακτίνων X (Oxford Inca Energy LN₂ EDS Detector) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol JSM 6380-LV

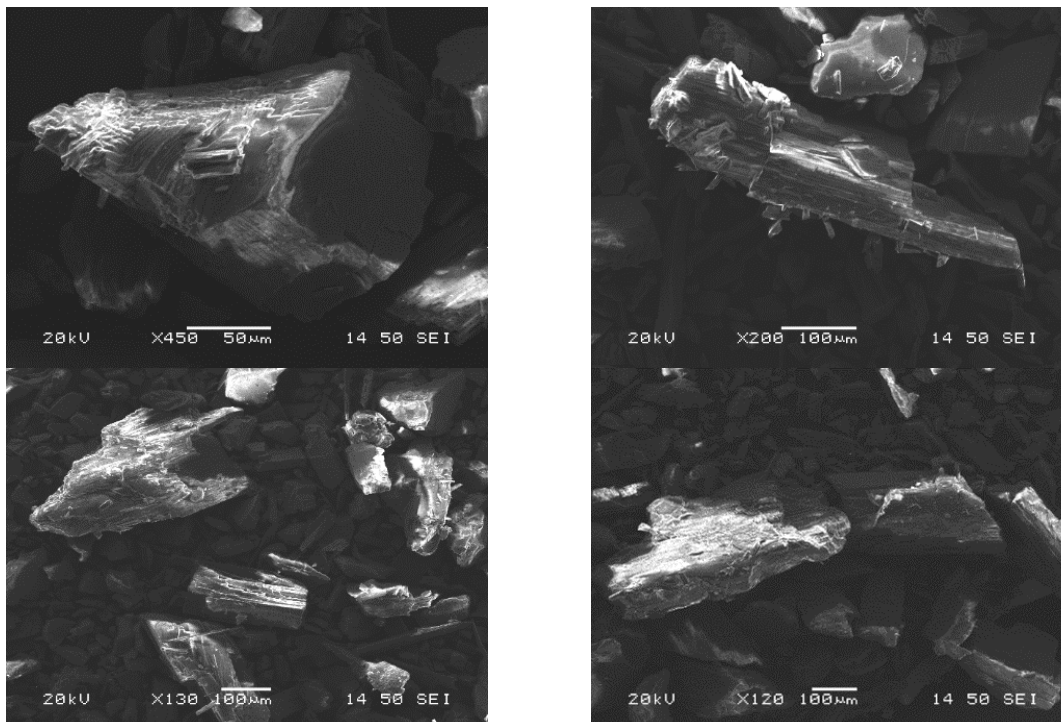
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έδειξε τη μορφολογία των κόκκων του δείγματος. Παρουσιάζονται σωματίδια μεγάλου μεγέθους 100-200 μ m. Κατά κύριο λόγο είναι γωνιώδη ενώ επίσης βρέθηκαν λεπτά φύλλα που αποδίδονται στο μοσχοβίτη.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε σημειακή στοιχειακή ανάλυση. Επειδή το λίθιο δεν ανιχνεύεται, οι κόκκοι που έχουν ατομικό λόγο πυριτίου προς αλουμίνιο ίσο με 2 αποδίδονται στο σποδουμένη. Τα σωματίδια στα οποία ο ατομικός λόγος οξυγόνου προς πυρίτιο ήταν 2, αποδόθηκαν στο χαλαζία. Υπήρχαν σωματίδια με υψηλό κάλιο που αποδίδονται σε μίκα (μοσχοβίτη), ενώ σε όσα ανιχνεύτηκε φωσφόρος, αποδόθηκαν σε ορυκτό απατίτη. Τα σωματίδια στα οποία ανιχνεύτηκε υψηλό νάτριο και ταυτόχρονα ο ατομικός λόγος οξυγόνο προς πυρίτιο ήταν 2.5 αποδόθηκαν στο ανορθόκλαστο. Τέλος, σε

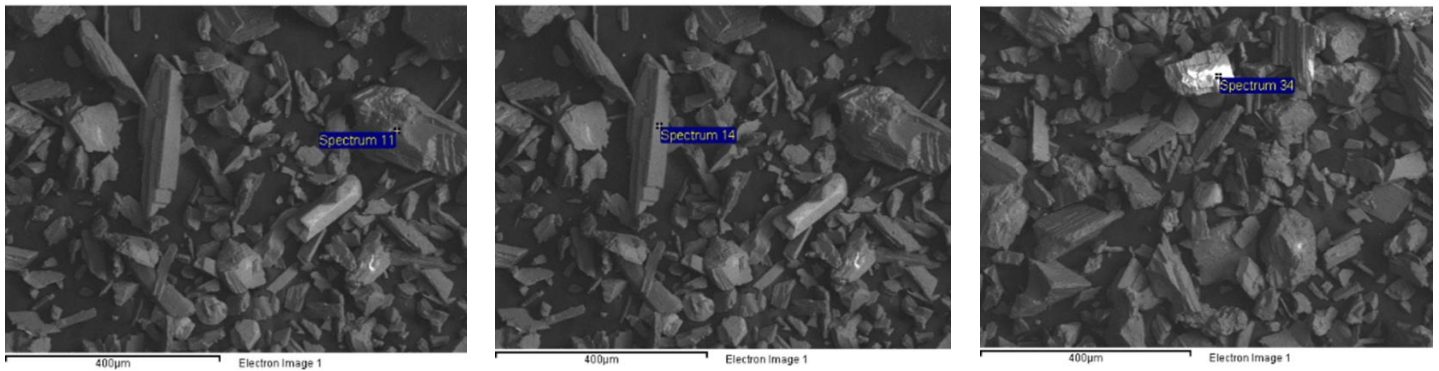
όσα σωματίδια ανιχνεύτηκε σύνθετη σύνθεση που αποτελούνταν από σίδηρο, μαγνήσιο, ασβέστιο, πυρίτιο, αργίλιο και οξυγόνο αποδόθηκαν στην ομάδα των αμφιβόλων.



Εικόνα 26: Εικόνες του συμπυκνώματος σποδουμένη από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (γωνιώδεις κόκκοι μεγάλου μεγέθους).

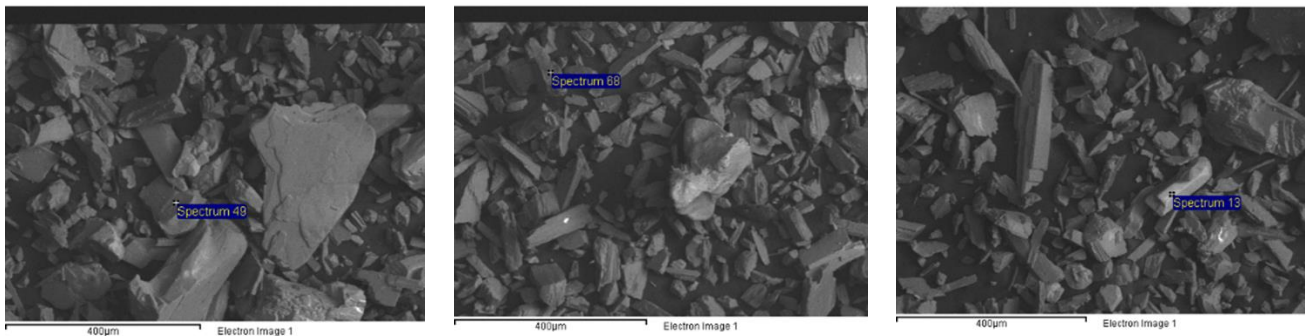


Εικόνα 27: Εικόνες του συμπυκνώματος σποδουμένη από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (φυλλάκια/μικρά πετάλια – μοσχοβίτης).



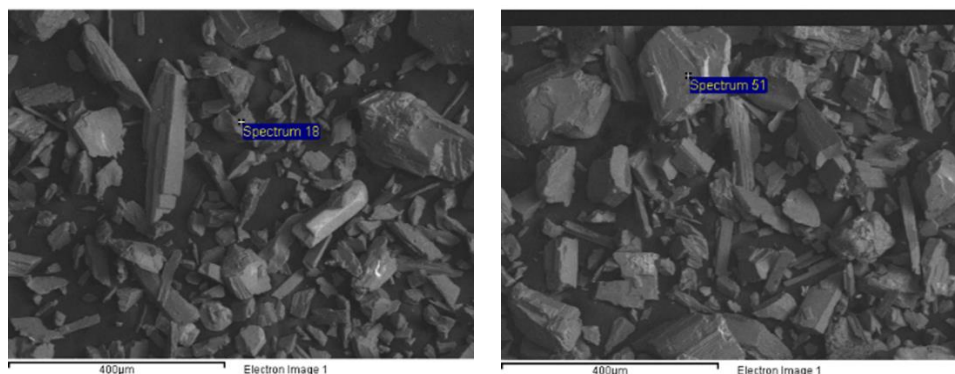
Στοιχείο	Ατομική σύσταση %	Στοιχείο	Ατομική σύσταση %	Στοιχείο	Ατομική σύσταση %
O	53.76	O	66.37	O	67.93
Al	13.88	Al	10.40	Al	10.27
Si	32.36	Si	23.24	Si	21.80

Εικόνα 28: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται στο σποδουμένη.



α)		β)		γ)	
Στοιχείο	Ατομική σύσταση %	Στοιχείο	Ατομική σύσταση %	Στοιχείο	Ατομική σύσταση %
O	66.70	O	66.05	O	61.64
Si	33.30	Al	6.20	P	16.57
		Si	11.38	Ca	21.79
		K	10.43		
		Ca	5.94		

Εικόνα 29: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται σε α) χαλαζία, β) μίκα και γ) απατίτη.



α)		β)	
Στοιχείο	Ατομική σύσταση %	Στοιχείο	Ατομική σύσταση %
O	60.26	O	59.10
Na	6.05	Na	3.75
Al	8.92	Mg	2.58
Si	24.78	Al	7.28
		Si	20.45
		Ca	3.74
		Fe	3.10

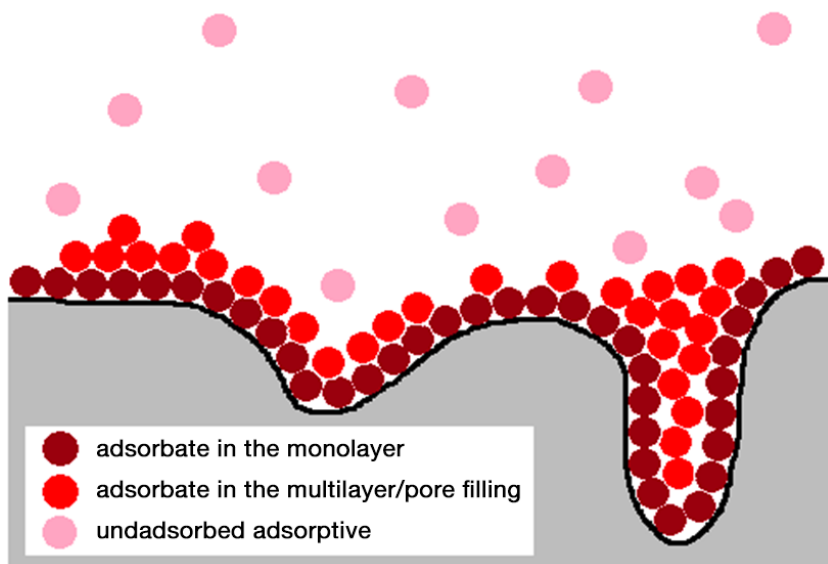
Εικόνα 30: Εικόνες από SEM. Σωματίδια που αποδίδονται σε α) ανορθόκλαστο και β) ομάδα αμφιβόλων

5.4. Πορώδες και ειδική επιφάνεια

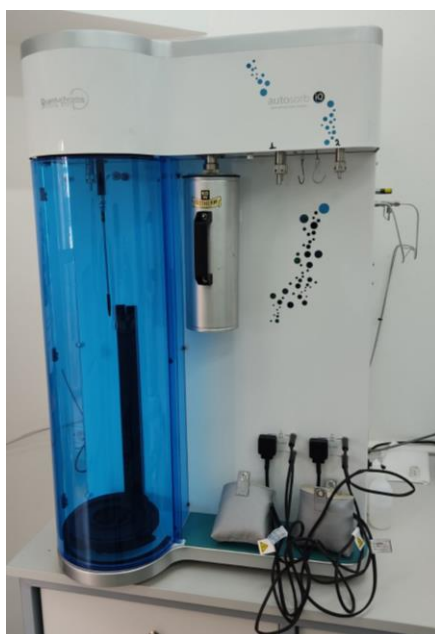
BET

Καθώς ένα σωματίδιο διαιρείται σε μικρότερα σωματίδια, δημιουργούνται πρόσθετες επιφάνειες, αυξάνοντας έτσι την ειδική επιφάνειά του. Ομοίως, όταν δημιουργούνται πόροι στο εσωτερικό του σωματιδίου με κάποιο άλλο φυσικό ή χημικό μέσο, αυξάνεται επίσης η επιφάνεια. Χρησιμοποιώντας τη θεωρία BET, η πραγματική ή ειδική επιφάνεια, συμπεριλαμβανομένων των επιφανειακών ανωμαλιών και των τοιχωμάτων των πόρων, ενός σωματιδίου προσδιορίζεται σε ατομικό επίπεδο με την προσρόφηση ενός μη αντιδραστικού αερίου. Επειδή τα περισσότερα αέρια και στερεά αλληλεπιδρούν ασθενώς, το στερεό υλικό πρέπει να ψυχθεί. Η θερμοκρασία του στερεού δείγματος διατηρείται σταθερή ή υπό ισόθερμες συνθήκες, ενώ αυξάνεται η πίεση ή η συγκέντρωση του προσροφητικού αερίου. Καθώς αυξάνεται η σχετική πίεση, όλο και περισσότερα μόρια προσροφώνται στην επιφάνεια. Ένα λεπτό στρώμα θα καλύψει τελικά ολόκληρη την επιφάνεια (σκούρο κόκκινο

χρώμα στην εικόνα 24) σε ένα ενιαίο ή μονό στρώμα. Ο αριθμός των μορίων αερίου στη μονοστιβάδα καταγράφεται από τον όγκο που προσροφάται. Εφόσον είναι γνωστή η διατομή του προσροφημένου υλικού, μπορεί να υπολογιστεί το εμβαδόν της προσβάσιμης επιφάνειας. Ωστόσο, η προσρόφηση αερίου ως συνάρτηση της πίεσης δεν ακολουθεί μια απλή γραμμική σχέση. Επομένως, για τον υπολογισμό της επιφάνειας πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο: η εξίσωση BET.



Εικόνα 31: Απεικόνιση του σχηματισμού το μονό-στρώματος στη μέθοδο BET <https://wiki.anton-paar.com/ch-de/bet-theorie/>



Εικόνα 32: Όργανο για ανάλυση BET (Quantachrome, Autosorb, iQ)

Στερεοπυκνόμετρο

Το στερεοπυκνόμετρο είναι ένα όργανο ειδικά σχεδιασμένο για τη μέτρηση του όγκου στερεών αντικειμένων. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση της αρχής του Αρχιμήδη για τη μετατόπιση των ρευστών για τον προσδιορισμό του όγκου. Το εκτοπιζόμενο ρευστό είναι ένα αέριο που μπορεί να διεισδύσει στους λεπτότερους πόρους για να διασφαλίσει τη μέγιστη ακρίβεια. Για το λόγο αυτό συνιστάται το ήλιο, καθώς το μικρό ατομικό του μέγεθος εξασφαλίζει διείσδυση σε ρωγμές και πόρους που προσεγγίζουν το ένα Angstrom (10^{-10}m). Η συμπεριφορά του ως ιδανικό αέριο είναι επίσης επιθυμητή. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλα αέρια, όπως το άζωτο, συχνά χωρίς μετρήσιμη διαφορά.

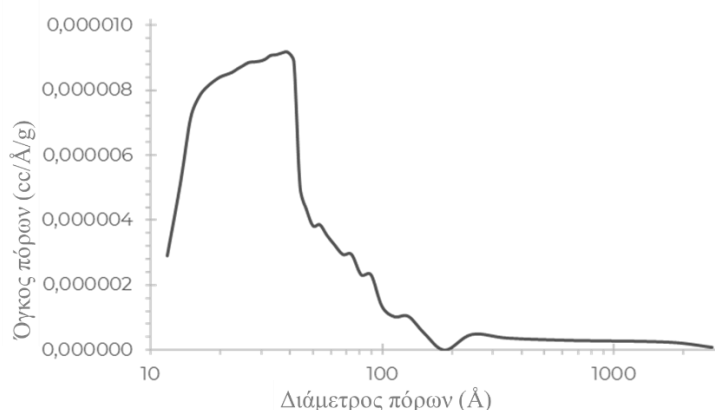


Εικόνα 33: Στερεοπυκνόμετρο (Quantachrome)

Τα αποτελέσματα της μέτρησης BET για το συμπύκνωμα σποδουμένη που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στη διπλωματική εργασία συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Επιπλέον, μετρήθηκε το ειδικό βάρος με χρήση στερεοπυκνόμετρου. Όπως παρουσιάζεται, το δείγμα δεν έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, ούτε και μεγάλο πορώδες. Διαθέτει όμως μεγάλο μέγεθος πόρων.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα μέτρησης BET και ειδικό βάρος για το συμπύκνωμα σποδομένη.

Ειδικό βάρος (g/cm ³)	3.1138
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	0.190
Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	0.091×10 ⁻²
Μέση διάμετρος πόρων (Å)	191



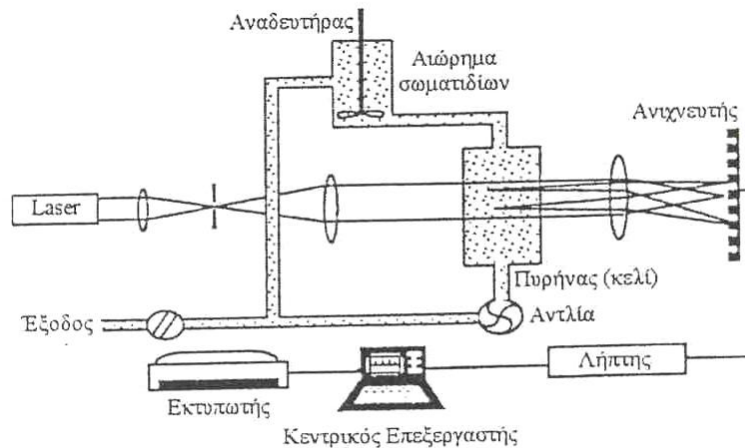
Εικόνα 34: Όγκος πόρων στερεού σε συνάρτηση με το μέγεθος πόρων

5.5. Κοκκομετρική Ανάλυση με χρήση Laser (Laser Particle Analysis)

Η μέθοδος περίθλασης laser (laser diffraction method) ή πιο σωστά η μέθοδος διασκορπισμού ακτίνας laser μικρής γωνίας (Low Angle Laser Light Scattering – LALLS) είναι μία οπτική μέθοδος μέτρησης κατανομής μεγέθους σωματιδίων που στηρίζεται στη τεχνική σκέδασης του φωτός σε σωματίδια.

Περιγραφή της βασικής συσκευής.

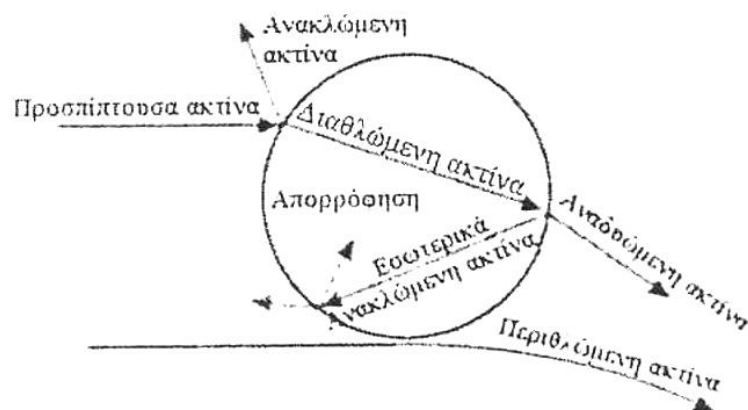
Η βασική συσκευή αποτελείται από έναν αναλυτή που περιέχει μία οπτική εγκατάσταση και στην οποία βρίσκονται μία χαμηλής ισχύος ορατού μήκους κύματος δέσμη laser (He-Ne, $\lambda=0,63\mu$) και μία σειρά φωτοανιχνευτών (16-32), από ένα σύστημα κατάλληλης προετοιμασίας του προς ανάλυση δείγματος (αντλία, αναδευτήρας, ακροφύσιο παροχής υπερήχων) και μεταφοράς του μέσω της δέσμης laser και από έναν λήπτη και έναν ενισχυτή/αναλογηφιακό μετατροπέα που είναι συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή και μία οθόνη. Η βασική συσκευή όπως περιγράφεται απεικονίζεται στην Εικόνα 35.



Εικόνα 35: Βασική συσκευή LALLS.

Περιγραφή της λειτουργίας των συσκευών LALLS.

Όταν μία ακτίνα φωτός πέσει επάνω σε ένα σωματίδιο, τότε κάποια ποσότητα φωτός απορροφάται, κάποια διαθλάται, κάποια παθαίνει περίθλαση και κάποια εκπέμπεται (Εικόνα 36), με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα παρεμβατικά φαινόμενα που συνεπάγονται τη δημιουργία ιχνών (αποτυπωμάτων) διασκορπισμού με χαρακτηριστικά μέγιστα και ελάχιστα έντασης. Προκειμένου να περιγράψουμε πλήρως το ίχνος διασκορπισμού, είναι απαραίτητο να υποθέσουμε ότι τα σωματίδια είναι οπτικά ομογενή και σφαιρικά και ότι βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις στο δείγμα.



Εικόνα 36: Πορεία φωτός κατά την πρόσπτωσή του πάνω σε σωματίδιο.

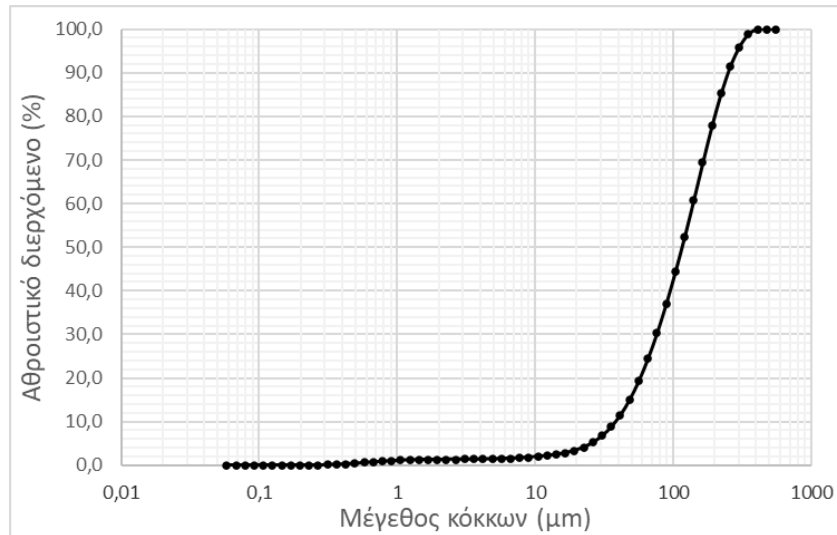
Το ίχνος διασκορπισμού αποδίδεται στην άγνωστη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με βάση το μοντέλο Fraunhofer και τη θεωρία Mie. Το κύριο χαρακτηριστικό αυτών των θεωριών είναι ότι αν γνωρίζουμε το μέγεθος του σωματιδίου, καθώς και κάποιες άλλες λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή του, μπορούμε με ακρίβεια να προβλέψουμε τον τρόπο με τον οποίον θα διασκορπίσει την ακτίνα φωτός που πέφτει πάνω σε αυτό.

Η Laser particle analysis στηρίζεται στις προαναφερόμενες θεωρίες για να υπολογίσει το μέγεθος των σωματιδίων. Το ακριβές αποτύπωμα διασκορπισμού του φωτός μίας ευθυγραμμισμένης δέσμης laser που συλλέγεται στο εστιακό πεδίο των φακών συλλογής μίας LALLAS συσκευής αποδίδεται μέσω των προαναφερόμενων θεωριών σε ένα συγκεκριμένο μέγεθος σωματιδίων καθώς κάθε μέγεθος σωματιδίου έχει το δικό του χαρακτηριστικό αποτύπωμα διασκορπισμού.



Εικόνα 37: Κοκκομετρικός Αναλυτής με χρήση Laser (Malvern Mastersizer)

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5 και την Εικόνα 38, το δείγμα είναι αρκετά λεπτόκοκκο, οπότε δεν απαιτείται περαιτέρω λειοτρίβηση ώστε να αυξηθεί η ενεργή του επιφάνεια.



Εικόνα 38: Κοκκομετρική ανάλυση συμπυκνώματος σποδουμένη.

Πίνακας 5: Στατιστικά στοιχεία κατανομής μεγέθους σωματιδίων του συμπυκνώματος σποδουμένη.

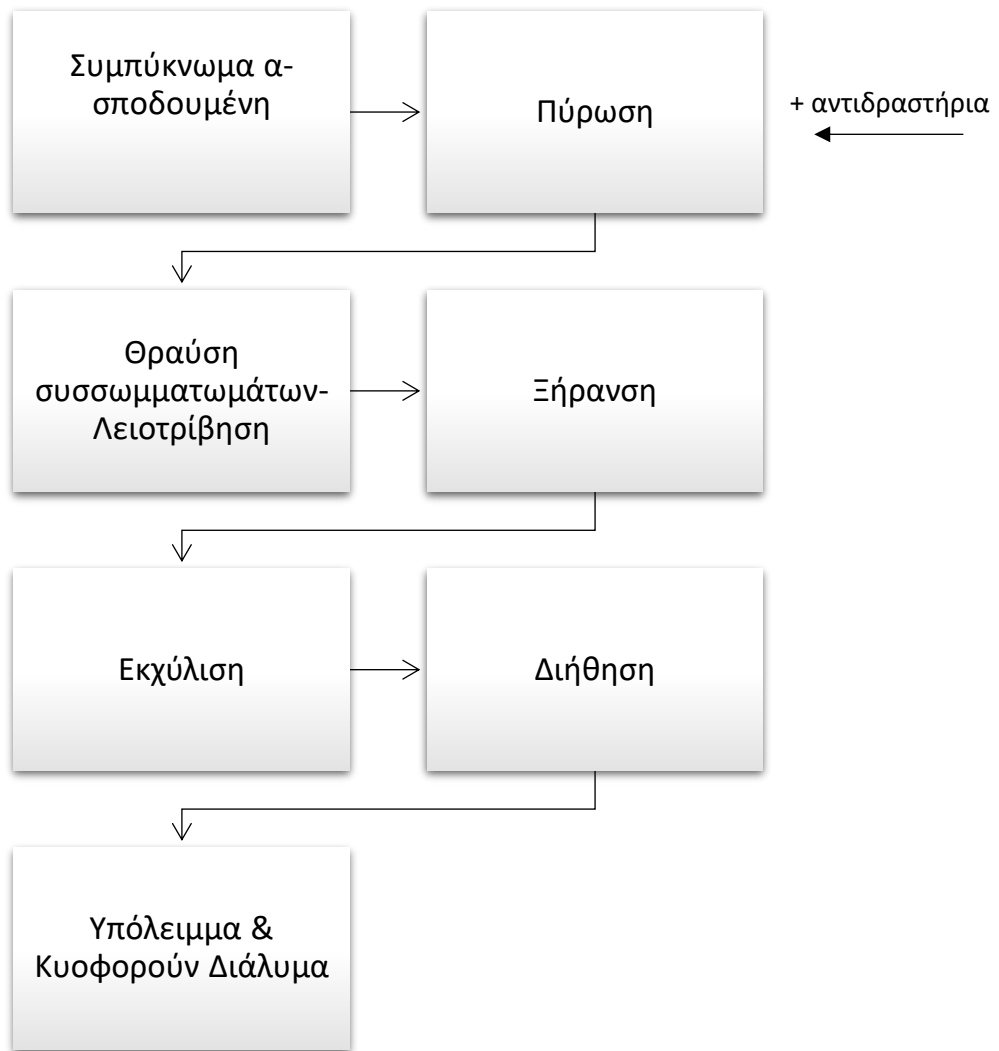
Μέση διάμετρος	D (v, 0.1)	D (v, 0.5)	D (v, 0.9)
Μέγεθος κόκκων (μm)	38.16	115.63	249.22

6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Η εξαγωγή του περιεχόμενου λιθίου από συμπύκνωμα σποδουμένη επιλέχθηκε να γίνει μέσω πυρομεταλλουργικής επεξεργασίας. Το μέταλλευμα του σποδουμένη προέρχεται από τις περιοχές Wolfsberg και St Gertraud της Αυστρίας και παράχθηκε από την εταιρία European Lithium Wolfsberg Project (ECM). Το συμπύκνωμα παράχθηκε στις εγκαταστάσεις της εταιρίας ANZAPLAN της Γερμανίας.

Η διεργασία περιελάμβανε θραύση, άλεση ώστε το 80% του μεγέθους των σωματιδίων του δείγματος να είναι μικρότερο από 200 μm (κατανομή μεγέθους σωματιδίων d 80 περίπου 200 μm). Η διαδικασία απομάκρυνσης της ιλύος, που μπορεί να επικαλύψει τις επιφάνειες των ορυκτών και να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας επίπλευσης, περιελάμβανε τη χρήση δύο τεχνολογιών: ενός πυκνωτή ελασμάτων και υδροκυκλώνων. Για τον καθαρισμό των ορυκτών επιφανειών και την απομάκρυνση τυχόν υπολειμματικών ουσιών (ιλύς και αντιδραστήρια) από τα προηγούμενα στάδια της διαδικασίας, πραγματοποιήθηκε υδροαυτοκαθαρισμός μέσω τριβής υψηλής πυκνότητας με τη χρήση υδροξειδίου του νατρίου για τη ρύθμιση του pH σε αλκαλικό επίπεδο. Μέθοδοι μαγνητικού διαχωρισμού χαμηλής έντασης (WLIMS) και υψηλής έντασης (WHIMS) χρησιμοποιήθηκαν για τη μείωση της περιεκτικότητας του σιδήρου στο μέταλλευμα.

Προκειμένου να εξεταστούν οι βέλτιστες συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πύρωσης και εκχύλισης. Το διάγραμμα ροής της βασικής διεργασίας που επιλέχθηκε να εξετασθεί είναι το εξής:



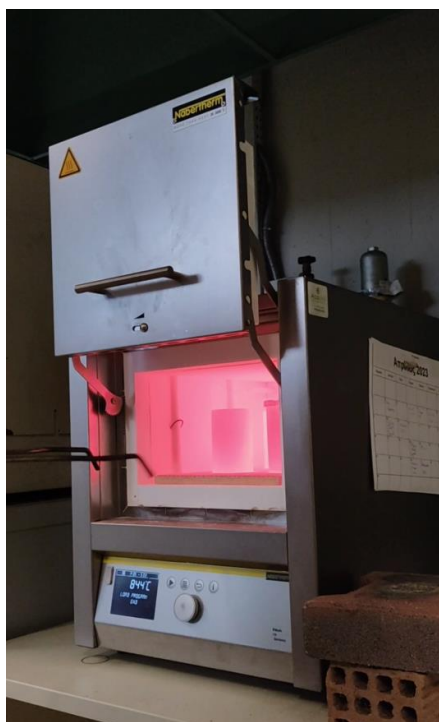
Εικόνα 39: Διάγραμμα πειραματικού σχεδιασμού

Η προσέγγιση αυτή περιλαμβάνει εξαγωγή λιθίου απευθείας από α-σποδουμένη αποφεύγοντας το ενεργοβόρο στάδιο της πύρωσης για την μετατροπή του α-σποδουμένη σε β-σποδουμένη. Επιπλέον, το στάδιο της εκχύλισης πραγματοποιείται σε πολύ πιο ήπιες συνθήκες σε σύγκριση με τη συμβατική μέθοδο.

6.1. Πύρωση

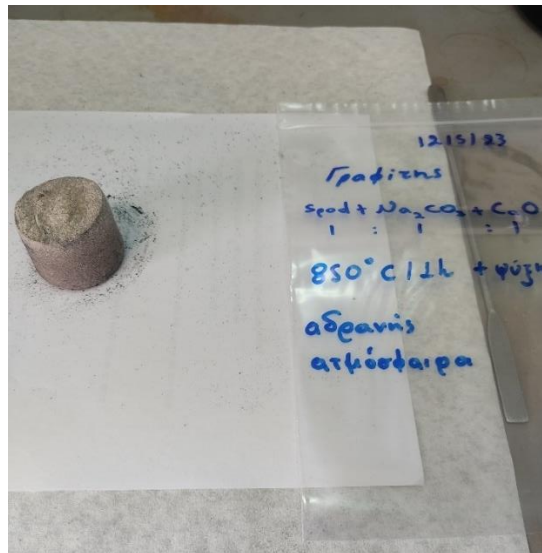
Το δείγμα σποδουμένη αναμειγνύεται με τα προσθετικά που έχουν επιλεγεί και τοποθετείται σε χωνευτήρια γραφίτη. Ακολουθεί πύρωση σε φούρνο με αντιστάσεις (Εικόνα 40).

Σε χωνευτήρια γραφίτη ζυγίζονται και τοποθετούνται 70 γραμμάρια μίγματος συμπυκνώματος σποδουμένη και προσθετικού σε διαφορετικές αναλογίες ανάλογα με την παράμετρο που μελετάται. Τοποθετούνται 4 χωνευτήρια με μία μικρή απόσταση μεταξύ τους και προστίθεται αέριο αργό για να μην καταναλωθούν γρήγορα τα χωνευτήρια. Ο φούρνος ρυθμίζεται με πρόγραμμα ώστε σε διάστημα 2 ωρών η θερμοκρασία ανεβαίνει στους 850 °C. Τα χωνευτήρια μένουν σε αυτή τη θερμοκρασία για 1 ώρα. Μετά την πύρωση τα χωνευτήρια αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου ή μέσα στον φούρνο για 8 ώρες.



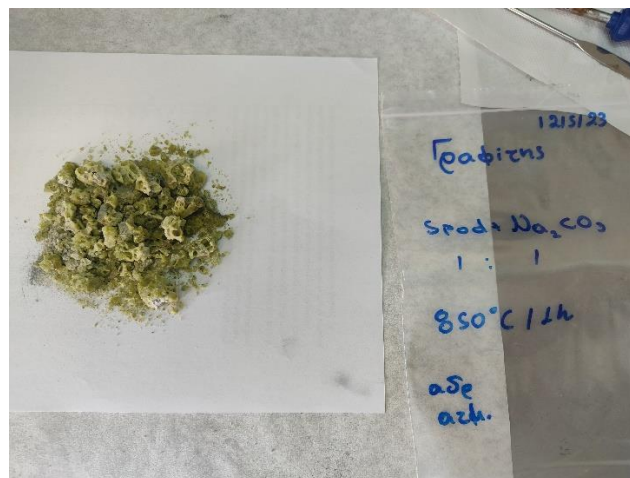
Εικόνα 40: Πύρωση σε φούρνο με αντιστάσεις (Nabertherm)

Παρατηρείται ότι τα προϊόντα της πύρωσης που είχαν ως αντιδραστήρια τα Na_2CO_3 και CaO αφαιρέθηκαν από τα χωνευτήρια με ευκολία σχηματίζοντας μια μάζα που είχε το σχήμα του χωνευτηρίου (Εικόνα 41).



Εικόνα 41: Μείγμα σποδουμένη, ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου μετά από πύρωση.

Από την άλλη μεριά τα προϊόντα της πύρωσης που είχαν ως αντιδραστήριο το Na_2CO_3 σχημάτισαν μια άμορφη σκληρή μάζα η οποία κόλλησε στα τοιχώματα του χωνευτηρίου (Εικόνα 42).



Εικόνα 42: Μείγμα σποδουμένη και ανθρακικού νατρίου μετά από πύρωση.



Εικόνα 43: Δείγμα μετά από θραύση με σιαγώνες.

Ακολούθησε θραύση των δειγμάτων σε θραυστήρα σιαγόνων σε μέγεθος <math><4\text{mm}</math>.



Εικόνα 44: Θραυστήρας σιαγόνων (Retsch).

Στη συνέχεια, για τη σωστή προετοιμασία του δείγματος για το πείραμα της εκχύλισης τα δείγματα σποδουμένη λειοτριβήθηκαν σε σφαιρόμυλο προκειμένου να θραυστούν τα συσσωματώματα που προέκυψαν μετά την πύρωση.



Εικόνα 45: Σφαιρόμυλος με αχάτη

6.2. Εκχύλιση

Για την εκχύλιση και την εξαγωγή του λιθίου από τα μείγματα σποδουμένη, επιλέχθηκε η εκχύλιση με εκχυλιστικό μέσο υδατικό διάλυμα θειικό οξέος 1.5 M ή το νερό. Κατά την εκχύλιση αυτή το λίθιο απομακρύνεται από τον σποδουμένη και μεταφέρεται στο κυοφορούν διάλυμα της εκχύλισης.

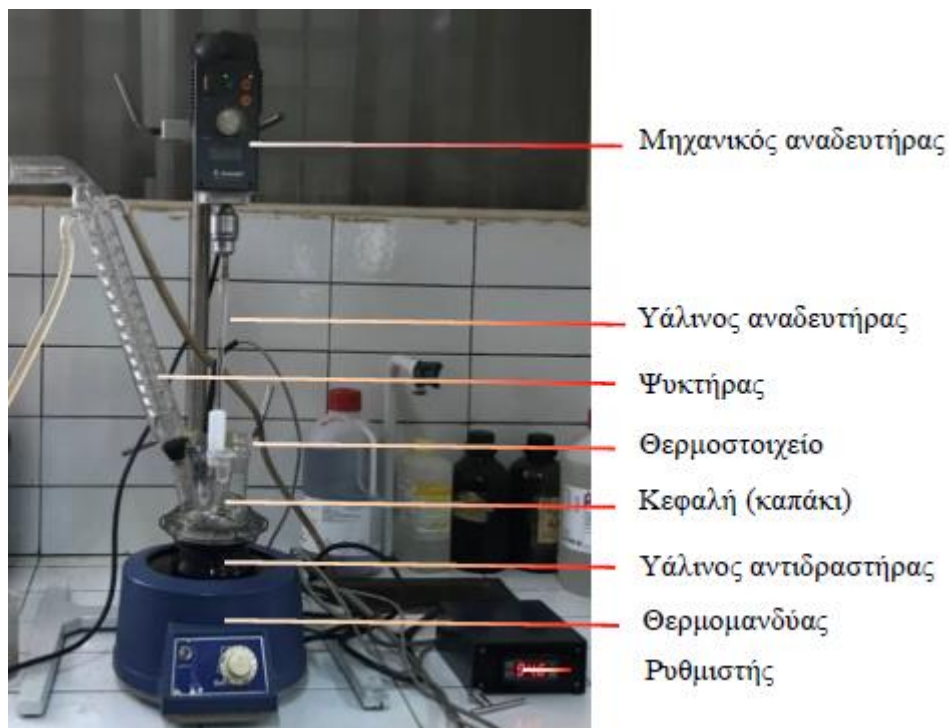
Για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές μεταβάλλοντας ορισμένες κύριες παραμέτρους, όπως οι αναλογίες των υλικών στη διεργασία της πύρωσης, ο χρόνος ψύξης των υλικών, η θερμοκρασία και ο χρόνος της εκχύλισης και το εκχυλιστικό μέσο. Η ξήρανση της πάστας μετά μετά την εκχύλιση έγινε σε κλίβανο ξήρανσης στους 100°C.



Εικόνα 46: Κλίβανος ξήρανσης (Mettmert).

6.3.Συσκευή εκχύλισης

Για τις δοκιμές εκχύλισης, χρησιμοποιήθηκε γυάλινος θερμαινόμενος σφαιρικός αντιδραστήρας χωρητικότητας 500 mL με ανεξάρτητη κεφαλή με 4 οπές και γυάλινο αναδευτήρα, ο οποίος υποβαλλόταν σε μηχανική ανάδευση με ρυθμό 500 rpm. Ο αναδευτήρας είχε πάχος άξονα ανάδευσης 8mm, μήκος άξονα 40cm, και προπέλα ανάδευσης 5cm.



Εικόνα 47: Συσκευή εκχύλισης και βοηθητικός εξοπλισμός.

Οι δύο από τις τέσσερις οπές του αντιδραστήρα συνδέονται με κάποιο εξάρτημα απαραίτητο για την ολοκλήρωση της διεργασίας εκχύλισης. Συγκεκριμένα, στην πρώτη οπή συνδέεται υάλινος ψυκτήρας με σπειροειδή σωλήνα, για ψύξη των υδρατμών που προκύπτουν από τον θερμό πολφό, στη δεύτερη οπή συνδέεται το θερμοστοιχείο για τη διαρκή μέτρηση και έλεγχο της θερμοκρασίας σε σταθερή προεπιλεγμένη τιμή, από την τρίτη, η οποία παραμένει κενή, γίνεται η προσθήκη στερεού και η λήψη δειγμάτων πολφού, και τέλος η τέταρτη οπή παραμένει συνεχώς κλειστή. Ο αντιδραστήρας είναι τοποθετημένος σε θερμομανδύα που θερμαίνεται αυτόματα όταν η θερμοκρασία του περιεχομένου πολφού του αντιδραστήρα μειώνεται κάτω από την επιθυμητή τιμή, μετά από αντίστοιχη εντολή του θερμοστοιχείου στη μονάδα ελέγχου (controller).

Όλες οι εργαστηριακές δοκιμές διεξήχθησαν σε κλειστό απαγωγό, για την προστασία από τυχόν ατμούς αερίων κυρίως του οξέος H_2SO_4 που μπορεί να παραχθούν.

6.4. Πειραματική Διαδικασία

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης με θειικό οξύ 1,5M (H_2SO_4) και με νερό. Για να παραχθεί υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 1,5 M υπολογίστηκε η αρχική μοριακότητα κατ'όγκο (molarity) του πυκνού θειικού οξέος (95.0-98.0%, του οίκου Honeywell Fluka).

Έπειτα σε ογκομετρική φιάλη των 2 L έγινε η κατάλληλη αραιώση για την παρασκευή του αντιδραστηρίου.



Εικόνα 48: Παρασκευή εκχυλιστικού μέσου (θειικό οξύ).

Για το διάλυμα της εκχύλισης, αρχικά ζυγίζονται 15 γραμμάρια πυρωμένου μίγματος σποδουμένη και προσθετικών, ενώ παράλληλα με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου τοποθετούνται 250 mL θειικού οξέος 1,5 M στο σφαιρικό υάλινο αντιδραστήρα. Ύστερα αφού συνδεθεί όλη η διάταξη (θερμοστοιχείο, controller, σπειρωτός ψυκτήρας, αναδευτήρας και θερμομανδύας) ρυθμίζεται η θερμοκρασία στην επιθυμητή θερμοκρασία εκχύλισης και λίγο πριν 3°C - 4°C φθάσει σε αυτή (καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη και με την προσθήκη των υλικών η θερμοκρασία ανεβαίνει) προστίθεται με ένα πλαστικό χωνί το ήδη ζυγισμένο μίγμα σποδουμένη. Τέλος προστίθενται με πλαστικό σιφώνι άλλα 50 mL θειικού οξέος στα τοιχώματα του υάλινου αντιδραστήρα καθώς τα υλικά είχαν την τάση να κολλάνε πάνω σε αυτά.



Εικόνα 49: Εκχύλιση μίγματος σποδουμένη με Na_2CO_3 σε σφαιρικό αντιδραστήρα, με ανάδευση και ταυτόχρονη θέρμανση.

Η χρονική στιγμή προσθήκης του μίγματος του συμπυκνώματος στον αντιδραστήρα και η ταυτόχρονη επίτευξη της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή αποτελεί το σημείο έναρξης του κινητικού πειράματος της εκχύλισης που ολοκληρώνεται μετά από 5 ώρες. Δείγματα πολφού των 5ml λαμβάνονταν, με χρήση σιφωνίου με την είσοδο του δείγματος στον αντιδραστήρα (0h) καθώς επίσης και ανά 1 ώρα μέχρι το χρονικό διάστημα των 5 ωρών. Το δείγμα που λήφθηκε σε κάθε έναν από τους 6 χρόνους διηθήθηκε επί τόπου με μεμβράνη μικροδιήθησης διαμέτρου 45 mm και πορώδους 0,45 μm . Για κάθε ένα δείγμα που συλλέχθηκε (6 σε κάθε πείραμα) μετά την επιτόπου διήθηση με χρήση αντλίας κενού, έγινε αραιώση με προσθήκη απιονισμένου H_2O , για την επίτευξη αραιώσεων 1:10 1:100 και 1:1000 έπειτα με οξίνιση νιτρικού οξέος (συντηρητικό για την χημική ανάλυση) και μέτρηση τους με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας της ατομικής απορρόφησης (AAS).



Εικόνα 50: Σύστημα διήθησης υπό κενό.

7. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης λιθίου μετά το κάθε πείραμα εξαγωγής του λιθίου με πύρωση και ανάκτησης με εκχύλιση του συμπυκνώματος σποδομένη.

Αν και ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη του λιθίου, επιπλέον όμως έχουν μελετηθεί και τα υπόλοιπα μέταλλα που είτε βρίσκονται στη σύσταση του συμπυκνώματος σποδομένη, είτε εισάγονται στο σύστημα μέσω των αντιδραστηρίων. Τα μέταλλα αυτά είναι το αλουμίνιο, πυρίτιο, κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρος και μαγγάνιο. Η μέτρηση της συγκέντρωσης των προσμίξεων πραγματοποιήθηκε στο τέλος της κάθε εκχύλισης, στο δείγμα των 5 ωρών. Τα μέταλλα έχουν μετρηθεί στην ατομική απορρόφηση και έχουν συγκριθεί με τις προδιαγραφές για τα όρια των προσμίξεων των μπαταριών λιθίου (Fastmarkets, 2020).

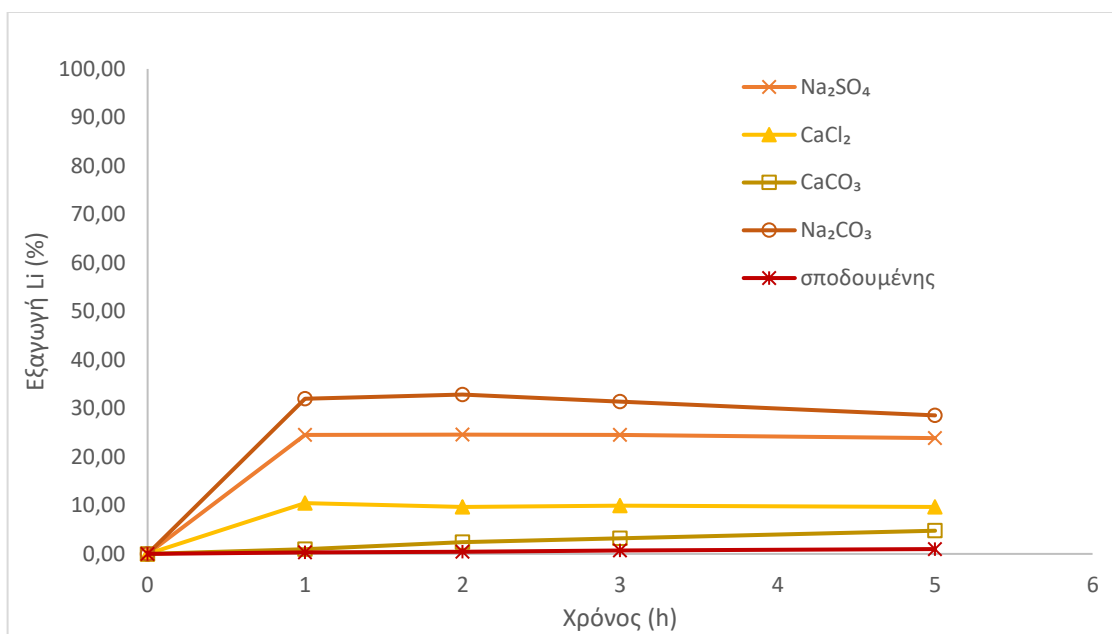
7.1 Μελέτη επίδρασης διαφορετικών προσθετικών

Μελετήθηκαν διαφορετικοί τύποι προσθετικών στο στάδιο της πύρωσης. Εξετάστηκαν τέσσερα αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας >99%. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν τα: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 και CaCO_3 . Παρασκευάστηκαν μίγματα σποδομένη με το κάθε προσθετικό σε αναλογία μαζών 1:1. Επιπλέον για κάθε αντιδραστήριο, παρασκευάστηκε και ένα μίγμα με CaO και σποδομένη σε αναλογία μαζών 1:1:1.

Τα μίγματα πυρώθηκαν στους 850°C για 1 ώρα. Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα χωνευτήρια βγήκαν από τον φούρνο και αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα μίγματα εκχυλίστηκαν με H_2O στους 90°C για 5h. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες και στα σχήματα που ακολουθούν.

Πίνακας 6: Μελέτη επίδρασης προσθετικών στο στάδιο της πύρωσης.

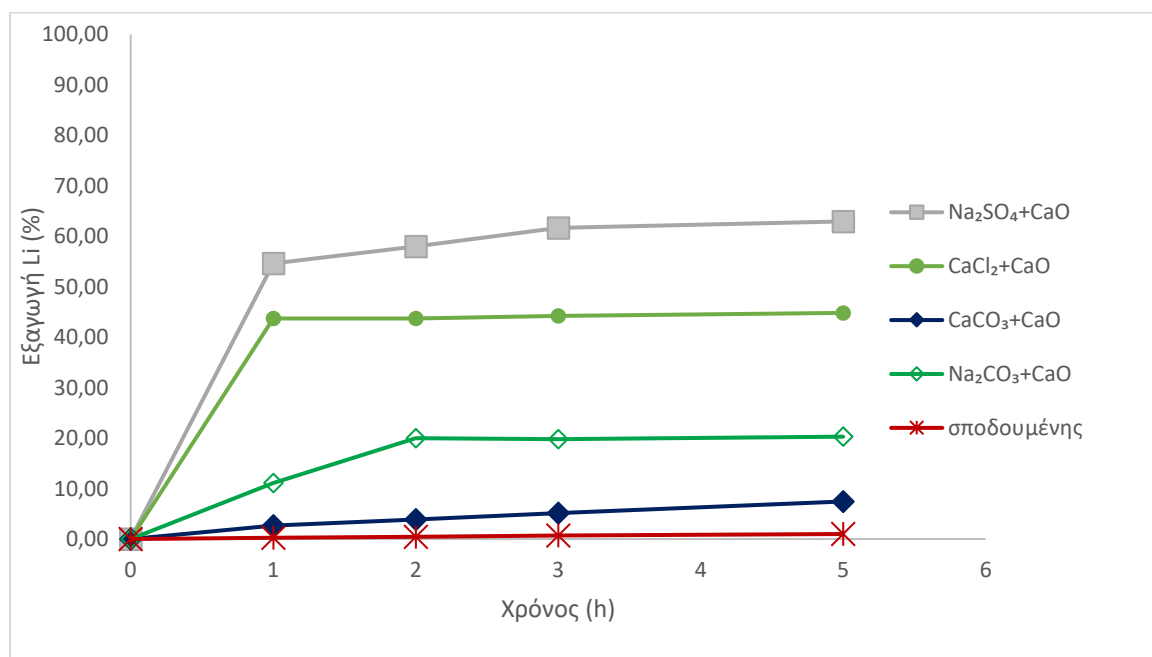
Χρόνος (h)	Na ₂ SO ₄		CaCl ₂		CaCO ₃		Na ₂ CO ₃		Συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	203,4	24,51	97,4	10,47	9,41	0,97	302,9	32,00	4,27	0,28
2	204,1	24,59	89,8	9,65	23,57	2,42	310,9	32,86	6,86	0,45
3	203,7	24,54	92,3	9,92	31,38	3,23	296,8	31,37	10,64	0,70
5	198,3	23,89	90,2	9,69	46,47	4,78	270,4	28,57	14,99	0,99



Σχήμα 1: Μελέτη επίδρασης προσθετικών (πύρωση στους 850°C).

Πίνακας 7: Μελέτη μιγμάτων προσθετικών με οξείδιο του ασβεστίου.

Χρόνος (h)	Μίγμα Na ₂ SO ₄ και CaO		Μίγμα CaCl ₂ και CaO		Μίγμα CaCO ₃ και CaO		Μίγμα Na ₂ CO ₃ και CaO		Συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	288,1	54,65	237,2	43,69	16,63	2,66	52,7	11,08	4,27	0,28
2	305,8	58,01	237,4	43,73	24,32	3,89	95,2	20,01	6,86	0,45
3	325,1	61,67	240	44,21	32,08	5,13	94,3	19,82	10,64	0,70
5	331,8	62,94	243,3	44,81	46,69	7,44	96,5	20,28	14,99	0,99



Σχήμα 2: Μελέτη επίδρασης μιγμάτων προσθετικών με οξείδιο του ασβεστίου.

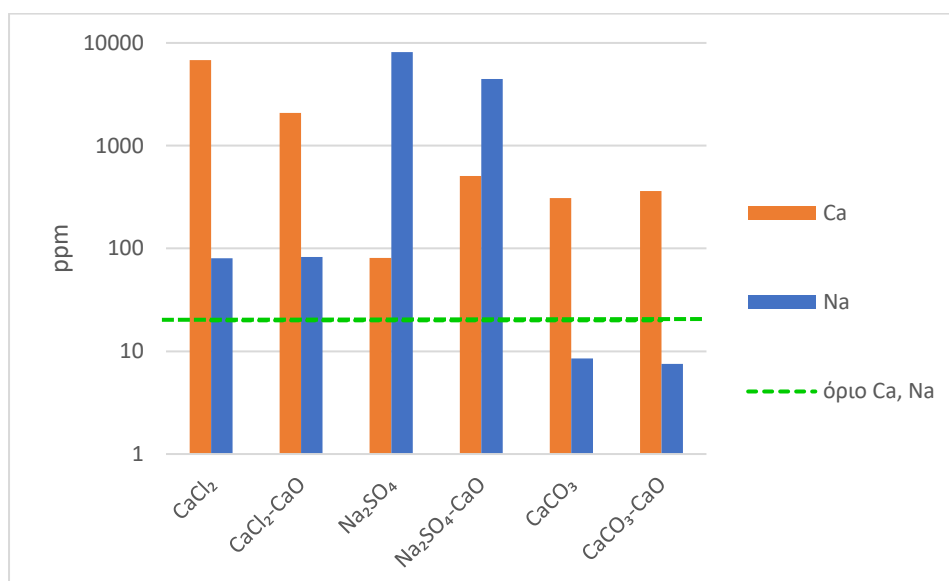
Η προσθήκη του Na₂CO₃ στο στάδιο της πύρωσης παρουσιάζει τη βέλτιστη εξαγωγή λιθίου της τάξης του 32% σε σύγκριση με τα διαφορετικά προσθετικά. Ικανοποιητική εξαγωγή λιθίου παρουσιάζεται μετά την εκχύλιση των πυρωμένων μιγμάτων με Na₂SO₄ και CaCl₂ που όμως περιέχουν και CaO. Πιο συγκεκριμένα, το μίγμα με Na₂SO₄ και CaO έδωσε την υψηλότερη εξαγωγή λιθίου, της τάξης του 63%. Φαίνεται ότι η προσθήκη του CaO στα συγκεκριμένα προσθετικά, ευνοεί την εξαγωγή του λιθίου από το σποδουμένη. Αντίθετα, η

προσθήκη CaCO_3 είτε ως έχει, είτε παρουσία CaO δεν ωφελεί σημαντικά την εξαγωγή λιθίου.

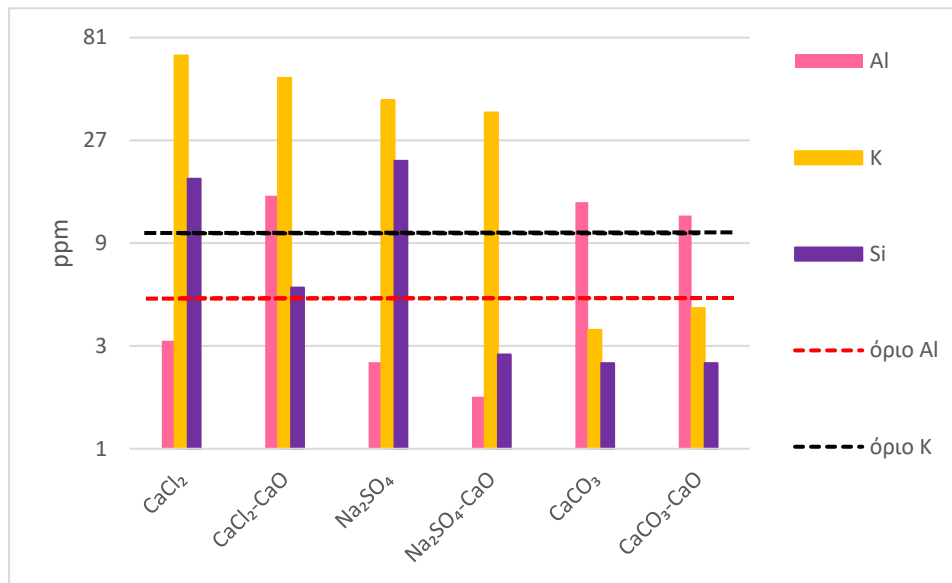
Στην περίπτωση της μελέτης των διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης, οι εκχυλίσεις έχουν γίνει με νερό στους 90°C . Όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα, το μέταλλο που αποτελεί συστατικό του αντιδραστηρίου, εντοπίζεται και στα διαλύματα μετά την εκχύλιση, ειδικά στην περίπτωση των ευδιάλυτων ενώσεων (χλωριούχο ασβέστιο και θειικό νάτριο). Αν και τα όρια για τα διαλύματα που τροφοδοτούνται σε κυκλώματα παραγωγής μπαταριών είναι πολύ αυστηρά γιατί αφορούν την τελική ποιότητα των μπαταριών και παρόλο που μετά το στάδιο της εκχύλισης ακολουθούν τα στάδια καθαρισμού του διαλύματος και ανάκτησης λιθίου, τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά.

Πίνακας 8: Μέταλλα που εκχυλίζονται κατά τη χρήση διαφορετικών προσθετικών.

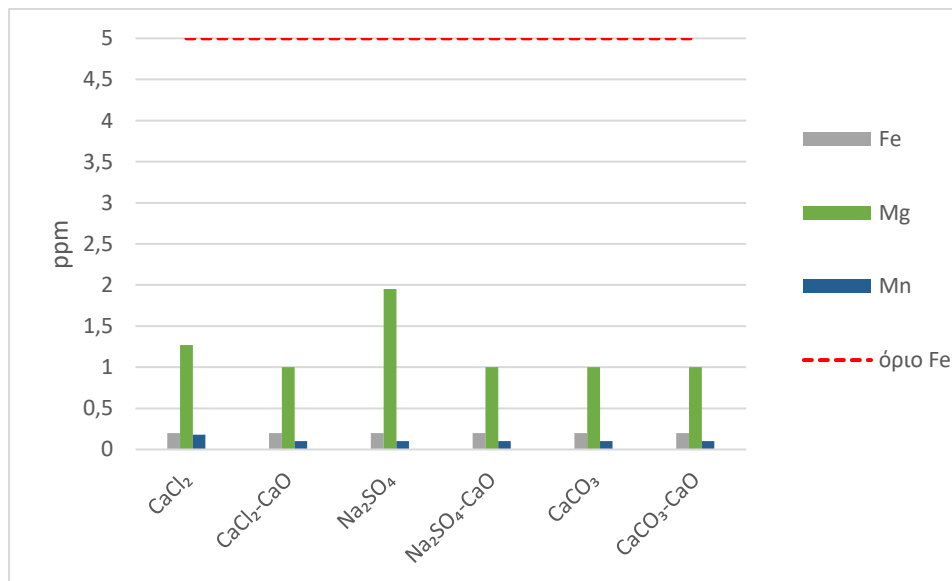
Είδος Προσθετικού	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
CaCl_2	3,17	6790	<0.2	67	80,4	1,27	0,18	17,93
$\text{CaCl}_2\text{-CaO}$	14,97	2080	<0.2	52,6	82,4	<1	<0.1	5,6
Na_2SO_4	2,52	80,85	<0.2	41,6	8130	1,95	<0.1	21,67
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$	1,74	508,7	<0.2	36,4	4470	<1	<0.1	2,74
CaCO_3	13,97	308,7	<0.2	3,56	8,53	<1	<0.1	<2.5
$\text{CaCO}_3\text{-CaO}$	12,09	362,2	<0.2	4,5	7,51	<1	<0.1	<2.5



Σχήμα 3: Συγκέντρωση Ca και Na κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων.



Σχήμα 4: Συγκέντρωση Al, K, Si κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης.



Σχήμα 5: Συγκέντρωση Fe, Mg και Mn κατά τη χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης.

7.2. Μελέτη προσθετικού Na_2CO_3

Η προκαταρκτική μελέτη των αντιδραστηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσθετικά στο στάδιο της πύρωσης έδειξε ότι η καλύτερη εξαγωγή λιθίου επιτεύχθηκε με τη χρήση ανθρακικού νατρίου. Πρόκειται για ένα κοινό και φτηνό αντιδραστήριο που ενδυνάμει θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή σχετικά καθαρού ανθρακικού λιθίου (Fosu, A. Y., et al., 2020). Για λόγους τεχνικο-οικονομικούς δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη του ανθρακικού νατρίου.

Τα μίγματα που παρασκευάστηκαν ήταν σε αναλογία μαζών συμπυκνώματος σποδουμένη προς ανθρακικό νάτριο 1:1. Επιπλέον μελετήθηκε και η ταυτόχρονη προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου σε αναλογία προς το συμπύκνωμα σποδουμένη 1:1, επίσης. Η πύρωση έγινε στους 850°C για 1 ώρα. Δύο διαφορετικοί χρόνοι ψύξης των μιγμάτων μετά την πύρωση εξετάστηκαν. Στην πρώτη περίπτωση, της γρήγορης ψύξης, τα μίγματα απομακρύνθηκαν από το φούρνο αμέσως μετά το τέλος της πύρωσης και αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου 1 ώρα. Στη δεύτερη περίπτωση, της αργής ψύξης, τα μίγματα παρέμειναν εντός του φούρνου μετά τη διαδικασία της πύρωσης και ψύχθηκαν σε 8 ώρες.

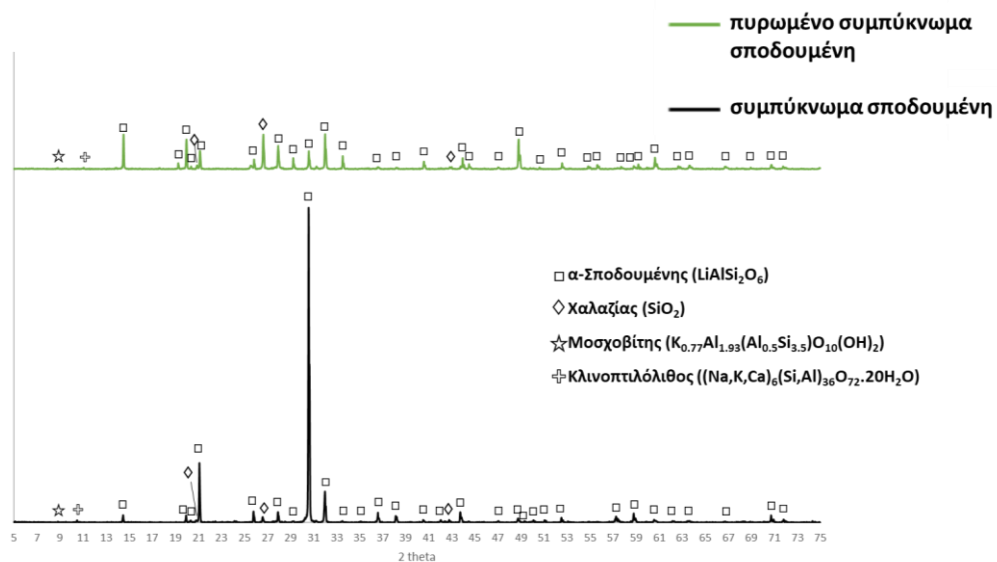
7.2.1 Δομή προϊόντων πύρωσης

Η δομή των υλικών μετά την πύρωση διερευνήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X. Οι ορυκτολογικές φάσεις που εντοπίστηκαν παρουσιάζονται αναλυτικά στα Σχήμα 6 Σχήμα 7. Ο σποδουμένης υπάρχει στη φύση στη σταθερή α-μονοκλινή μορφή (εξαιρετικά συμπαγής κρυσταλλική δομή), από την οποία το λίθιο είναι δύσκολο να εκχυλιστεί χωρίς προεπεξεργασία. Κατά τη διάρκεια της συμβατικής θερμικής επεξεργασίας ($1000-1100^\circ\text{C}$), υπάρχει μετατόπιση του Al^{3+} στον α-σποδουμένη, που οδηγεί σε κρυσταλλική δομή β-σποδουμένη με σχετικά μεγαλύτερο κρυσταλλικό όγκο. Ο μετασχηματισμός αυτός αυξάνει την κινητικότητα των ατόμων λιθίου, τα οποία στη συνέχεια καθίστανται εύκολα προσβάσιμα και επομένως εκχυλίσσιμα. Πρόσφατα, ανακαλύφθηκε μια ενδιάμεση μετασταθής φάση γ- κατά την πύρωση. Επομένως, η ακολουθία του μετασχηματισμού φάσης μετά την πύρωση είναι η εξής: α→γ→β- σποδουμένης..(Fosu et al., 2020)

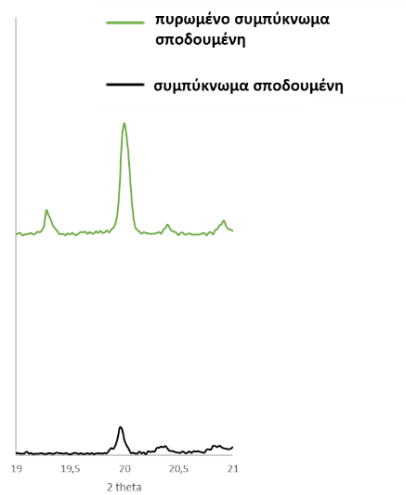
Από τα φάσματα XRD του συμπυκνώματος α-σποδουμένη πριν και μετά την πύρωση (Σχήμα 6) φαίνεται ότι μετά την πύρωση, παρόλο που η κύρια κορυφή του α-σποδουμένη στο 2θ των $30,5^\circ$ μειώθηκε, όλες οι κορυφές που αποδίδονται στον α-σποδουμένη

εξακολουθούν να ανιχνεύονται. Το φάσμα δεν εμφανίζει άμορφο υπόβαθρο ή σημαντική διεύρυνση των κορυφών, γεγονός που αποκαλύπτει ότι δεν έχει συμβεί ο μετασχηματισμός του α-σποδουμένη που οδηγεί σε β-σποδουμένη. Οι μειωμένες εντάσεις στο πυρωμένο δείγμα αποκαλύπτουν χαμηλότερη κρυσταλλικότητα. (Abdullah et al., 2019)

Το XRD για το πυρωμένο δείγμα α-σποδουμένη παρουσιάζει επίσης διεύρυνση της κορυφής στο 2θ των $19,99^\circ$, η οποία αποτελεί ένδειξη εσωτερικής τάσης που υποδηλώνει τη μερική ανακρυστάλλωση του σποδουμένη με τη μορφή γ-σποδουμένη. (Salakjani et al., 2016). Η πιο προφανής απόδειξη του σχηματισμού του γ-σποδουμένη είναι η κορυφή που βρίσκεται στις $19,5^\circ$ μετά τη θέρμανση, καθώς πρόκειται για την ισχυρότερη κορυφή του γ-σποδουμένη, η οποία δεν επικαλύπτεται με τις κορυφές των άλλων φάσεων (α- και β-) (Peltosaari et al., 2015)

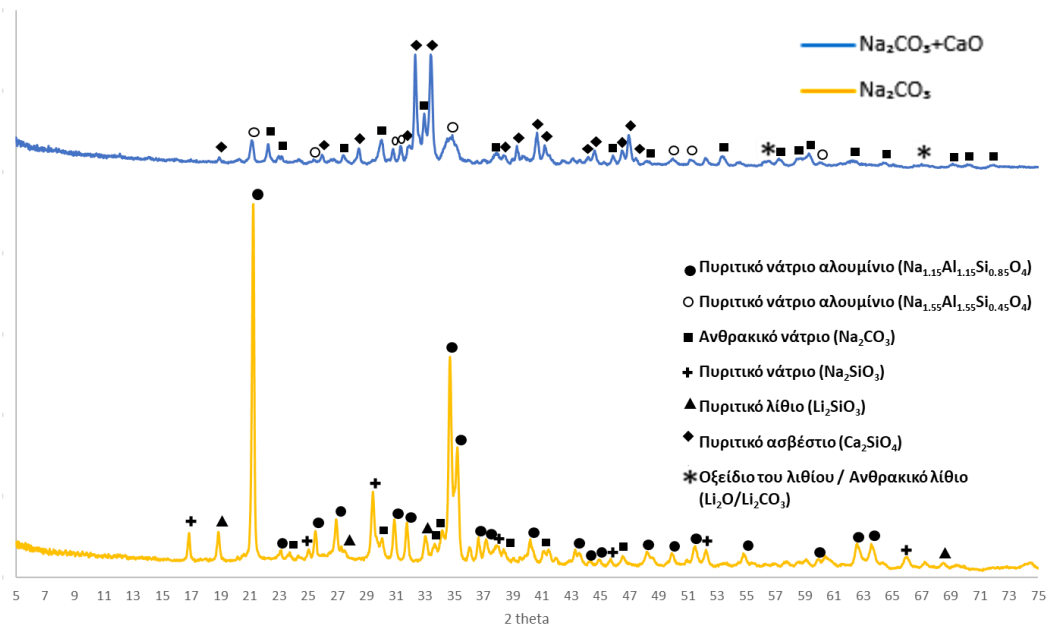


(α)



(β)

Σχήμα 6: Ορυκτολογική ανάλυση του ακατέργαστου και πυρωμένου συμπυκνώματος σποδουμένη: (α) 2θ: 5-75 και (β) 2θ: 19-21.



Σχήμα 7: Ορυκτολογική ανάλυση πυρωμένων μιγμάτων συμπυκνώματος σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο καθώς και με ανθρακικό νάτριο και οξειδίο του ασβεστίου.

Στο Σχήμα 7. παρουσιάζονται τα φάσματα XRD των πυρωμένων μιγμάτων συμπυκνώματος σποδουμένη με πρόσθετα ανθρακικό νάτριο και οξειδίο του ασβεστίου. Αποδεικνύεται ότι στην περίπτωση προσθήκης Na_2CO_3 , μετά την πύρωση παράγεται Li_2SiO_3 - αυτό το σύνθετο υλικό είναι αδιάλυτο στο νερό αλλά διαλυτό σε οξύ. Η κυρίαρχη φάση του πυρωμένου προϊόντος του σποδουμένη με Na_2CO_3 είναι το πυριτικό νάτριο αργίλιο

($\text{Na}_{1.15}\text{Al}_{1.15}\text{Si}_{0.85}\text{O}_4$), ενώ ανιχνεύθηκε και το Na_2CO_3 που δεν αντέδρασε. Στα μείγματα σποδομένη- Na_2CO_3 - CaO το λίθιο ανιχνεύεται σε μείγμα δύο φάσεων: $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$. Οι κυρίαρχες φάσεις των πυρωμένων προϊόντων είναι: ένας διαφορετικός τύπος πυριτικού αργιλίου νατρίου ($\text{Na}_{1.55}\text{Al}_{1.55}\text{Si}_{0.45}\text{O}_4$) και πυριτικό ασβέστιο. Ανιχνεύθηκε επίσης το Na_2CO_3 που δεν αντέδρασε.

7.2.2 Εκχύλιση με θειικό οξύ

Αρχικά μελετήθηκε ως εκχυλιστικό μέσο το υδατικό διάλυμα θειικού οξέος 1,5M. Δύο διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης εξετάστηκαν, η υψηλή στους 90°C και η χαμηλή στους 40°C .

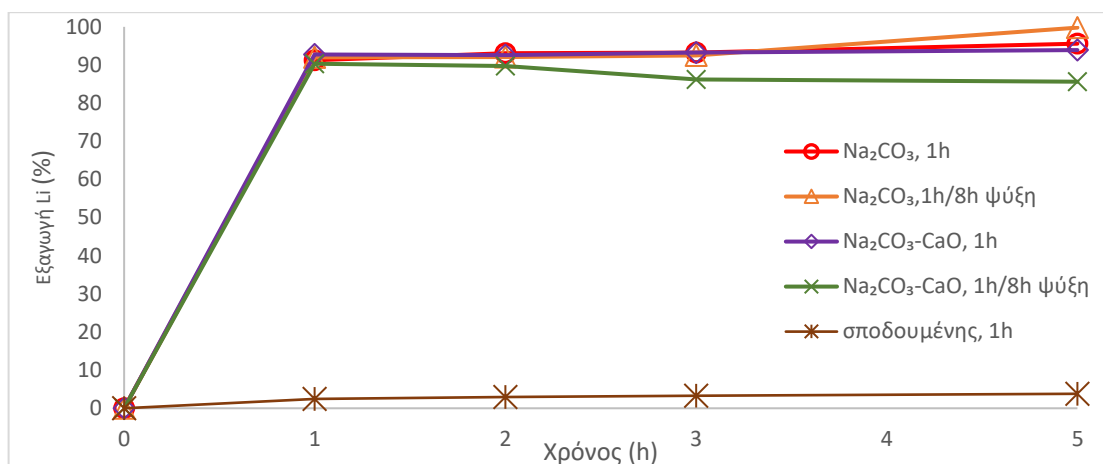
Επίδραση θερμοκρασίας εκχύλισης και χρόνου παραμονής

➤ 90°C

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής του λιθίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αλλά και των προσθετικών στο διάλυμα της εκχύλισης χρησιμοποιώντας θειικό οξύ στους 90°C δίνονται στο επόμενο σχήμα και στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 9: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδομένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με θειικό οξύ στους 90°C .

Χρόνος (h)	Na_2CO_3 1h		Na_2CO_3 1h / 8h ψύξη		Na_2CO_3 - CaO 1h		Na_2CO_3 - CaO 1h / 8h ψύξη		Συμπύκνωμα σποδομένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00
1	740	91,28	870	91,98	544	92,72	482	90,33	36,85	2,44
2	755	93,13	871	92,08	543	92,55	479	89,77	45,14	2,99
3	756	93,25	875	92,51	547	93,23	460	86,21	49,25	3,26
5	775	95,59	944	99,80	551	93,91	457	85,65	57,4	3,80



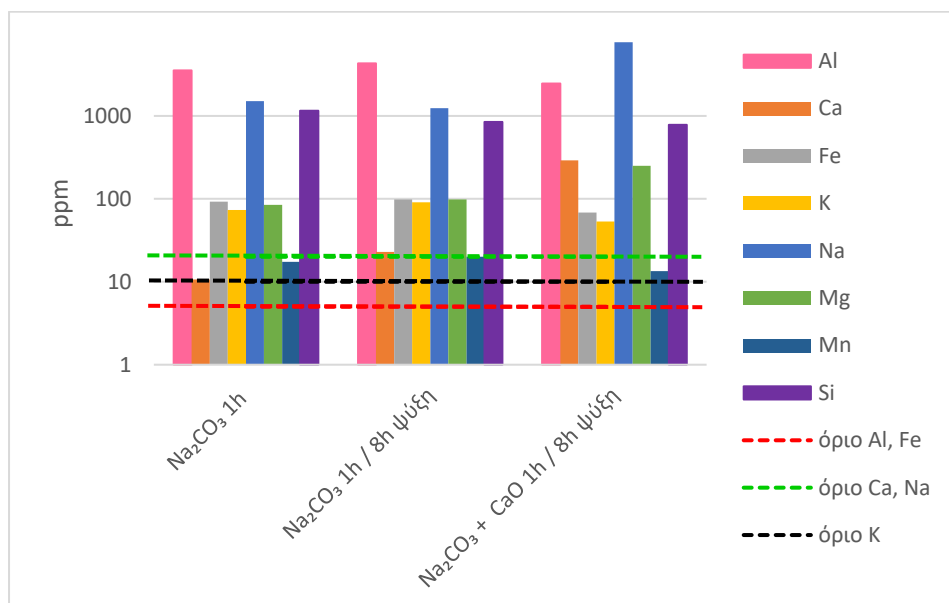
Σχήμα 8: % εξαγωγή λιθίου έπειτα από εκχύλιση με οξύ στους 90°C μίγματος πυρωμένου συμπυκνώματος σποδουμένη με προσθήκη ανθρακικού νατρίου με και χωρίς οξειδίο του ασβεστίου.

Είναι εμφανές ότι η εξαγωγή λιθίου από σποδουμένη μετά από πύρωση χωρίς τη χρήση προσθετικών αντιδραστηρίων είναι πάρα πολύ χαμηλή, ίση με 3,8% ακόμη και σε έντονες συνθήκες (εκχύλιση με πυκνό οξύ 1,5 M στους 90°C). Όπως φαίνεται στο σχήμα η εξαγωγή του λιθίου αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης κυρίως την πρώτη ώρα της κατεργασίας. Στην συνέχεια μόνο στο μίγμα σποδουμένη και Na₂CO₃, όταν ακολουθεί οκτάωρη ψύξη παρατηρείται αύξηση της εκχυλισιμότητας του λιθίου. Η προσθήκη του ανθρακικού νατρίου (Na₂CO₃) στο στάδιο της πύρωσης δεν καθιστά την εξαγωγή του λιθίου μόνο εφικτή αλλά και ικανή να φτάσει υψηλές αποδόσεις που κυμαίνονται από 83% μέχρι 99.8%. Η προσθήκη CaO στην πύρωση δεν φαίνεται να ωφελεί την εξαγωγή λιθίου. Η βέλτιστη εξαγωγή με την προσθήκη CaO είναι 93%.

Τα υπόλοιπα μέταλλα που περιέχονται στο εκχύλισμα πλην του λιθίου, μετρήθηκαν μετά από πέντε ώρες κατεργασίας με θειικό οξύ στους 90°C και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 10.). Η πύρωση είχε διάρκεια 1 ώρας ενώ η ψύξη γινόταν είτε άμεσα, είτε με αργό ρυθμό μέσα στο φούρνο με διάρκεια 8 ωρών. Στο μίγμα που περιείχε προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξειδίο του ασβεστίου και υποβλήθηκε σε αργή ψύξη παρουσιάζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση νατρίου και ασβεστίου, ενώ εντός προδιαγραφών είναι η συγκέντρωση του ασβεστίου στο διάλυμα που προέκυψε μετά από εκχύλιση του μίγματος μόνο με Na₂CO₃ και με γρήγορη ψύξη μίας ώρας.

Πίνακας 10: Συγκέντρωση μετάλλων (ppm) στο τελικό διάλυμα της εκχύλισης με θειικό οξύ στους 90°C από πύρωση.

Δείγμα	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
Na ₂ CO ₃ 1h	3540	10,62	92,49	73,7	1503	84,3	17,37	1150
Na ₂ CO ₃ 1h / 8h ψύξη	4310	22,86	98,14	91	1242	98,6	20,06	842,8
Na ₂ CO ₃ + CaO 1h / 8h ψύξη	2450	290	68,58	53,5	7770	250	13,44	783,7



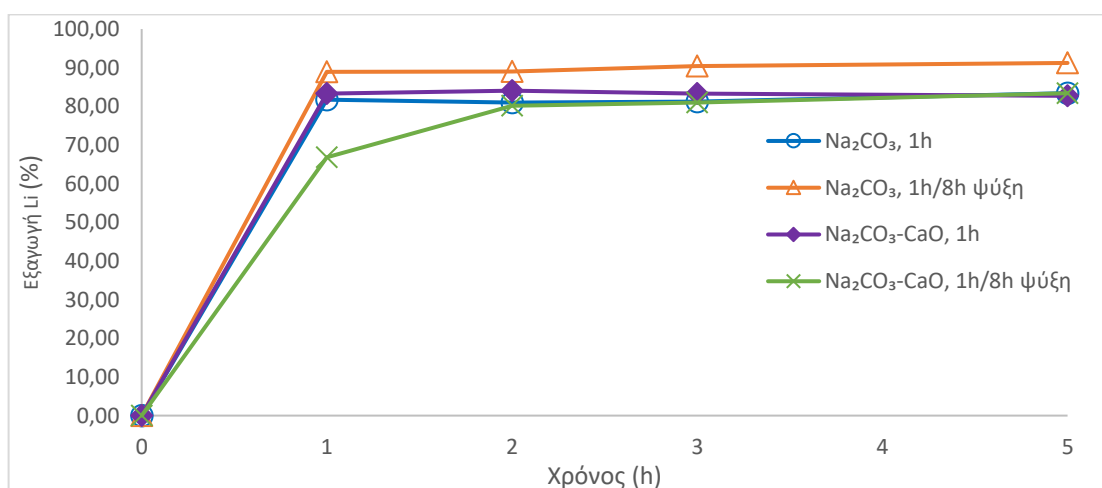
Σχήμα 9: Συγκέντρωση μετάλλων (ppm) στο τελικό διάλυμα της εκχύλισης. Επίδραση του χρόνου ψύξης στο στάδιο της πύρωσης.

➤ 40°C

Όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε στους 40°C, η μέγιστη εξαγωγή του λιθίου που επιτεύχθηκε ήταν 83,4%. με CaO και 92% χωρίς CaO (Σχήμα 10).

Πίνακας 11: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδουμένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με θειικό οξύ στους 40°C.

Χρόνος (h)	Na ₂ CO ₃ 1h		Na ₂ CO ₃ 1h / 8h ψύξη		Na ₂ CO ₃ - CaO 1h		Na ₂ CO ₃ - CaO 1h / 8h ψύξη		Συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή ή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0
1	773	81,72	841	88,91	489	83,34	392	66,80	28,69	1,9
2	766	81,00	841,9	89,00	493,2	84,06	470,3	80,14	37,75	2,5
3	768	81,19	855	90,39	489	83,34	475,3	81,00	40,77	2,7
5	789	83,41	863	91,23	485,4	82,73	489,4	83,40	43,78	2,9



Σχήμα 10: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με προσθήκη ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου χρησιμοποιώντας θειικό οξύ στους 40°C.

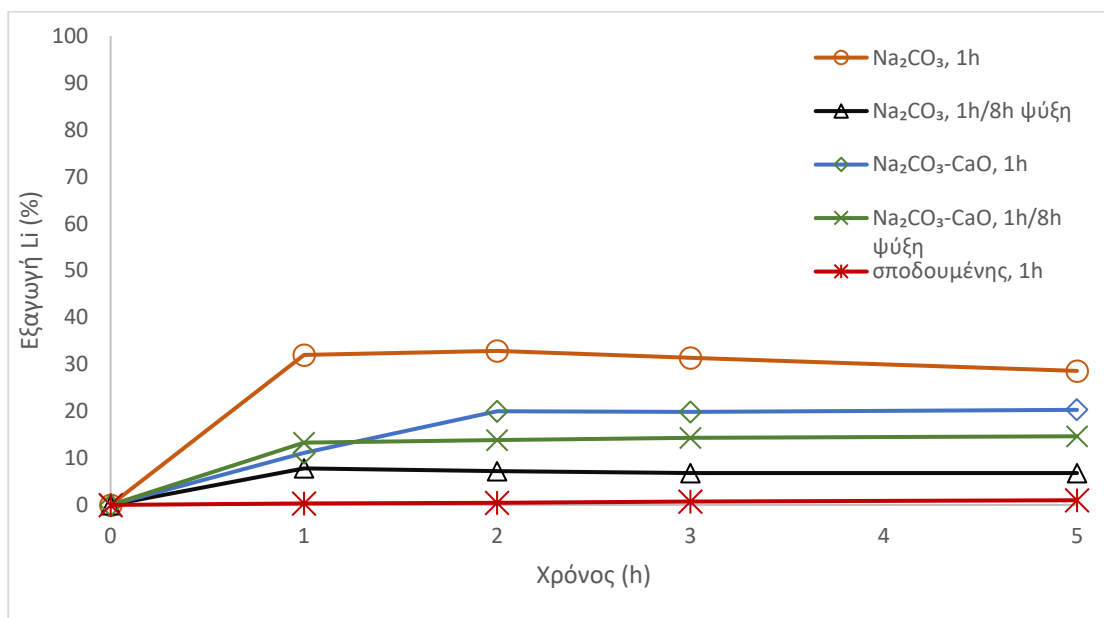
Τα αποτελέσματα της εκχύλισης δείχνουν ότι το ποσοστό εκχύλισης λιθίου που επιτεύχθηκε κατά την εκχύλιση στους 90°C όταν προστίθεται CaO στο στάδιο της πύρωσης είναι ίσο με το ποσοστό εκχύλισης λιθίου που επιτυγχάνεται στους 40°C όταν χρησιμοποιείται μόνο Na₂CO₃ ως πρόσθετο κατά την πύρωση.

7.2.3 Εκχύλιση με νερό

Στον Πίνακα 12 και στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα συμπυκνώματος σποδουμένη με χρήση πρόσθετου ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με νερό στους 90°C.

Πίνακας 12: Εξαγωγή λιθίου από πυρωμένα μίγματα σποδουμένη με προσθετικό ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου μετά από εκχύλιση με νερό στους 90°C.

Χρόνος (h)	Na ₂ CO ₃ 1h		Na ₂ CO ₃ 1h / 8h ψύξη		Na ₂ CO ₃ - CaO 1h		Na ₂ CO ₃ - CaO 1h / 8h ψύξη		Συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0
1	302,9	32,00	73,7	7,79	52,7	11,08	77,9	13,28	4,27	0,28
2	310,9	32,86	68,5	7,24	95,2	20,01	81,1	13,82	6,86	0,45
3	296,8	31,37	64,4	6,81	94,3	19,82	83,8	14,28	10,64	0,70
5	270,4	28,57	64,4	6,81	96,5	20,28	85,9	14,64	14,99	0,99



Σχήμα 11: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με προσθήκη αντιδραστηρίων χρησιμοποιώντας νερό στους 90°C.

Η χρήση του νερού ως εκχυλιστικό μέσο δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η χρήση Na₂CO₃ κατά την πύρωση ενισχύει την εξαγωγή λιθίου από 1%, που είναι η εξαγωγή του λιθίου του πυρωμένου σποδουμένη χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων, σε 28%.

7.3. Μελέτη επίδρασης αύξησης προσθετικού Na_2CO_3

Έγιναν πειράματα προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της αύξησης του προσθετικού Na_2CO_3 στο στάδιο της πύρωσης. Παρασκευάστηκαν μίγματα του Na_2CO_3 με σποδουμένη σε αναλογία μαζών ορυκτό:προσθετικό 1:2. Επίσης, μελετήθηκαν τα αντίστοιχα μίγματα με CaO σε αναλογία μαζών σποδουμένη προς CaO 1:1.

7.3.1 Εκχύλιση με H_2SO_4

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εκχύλισης των πυρωμένων μιγμάτων με H_2SO_4 στους 40°C . Η υψηλή θερμοκρασία εκχύλισης με θειικό οξύ δεν μελετάται, καθώς τα πρώτα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά, εφόσον η εξαγωγή του λιθίου έφτασε το 99,8%. Έτσι, επιλέχθηκε να συνεχιστεί η μελέτη της εκχύλισης σε πιο ήπιες συνθήκες.

Ο διπλασιασμός του προσθετικού Na_2CO_3 στο στάδιο της πύρωσης δεν έχει σημαντική επίδραση σε σύγκριση με το μίγμα με αναλογία προσθετικού προς ορυκτό 1:1. Ωστόσο, ο διπλασιασμός του Na_2CO_3 με προσθήκη CaO αυξάνει την εξαγωγή του λιθίου από 83% σε 87%.

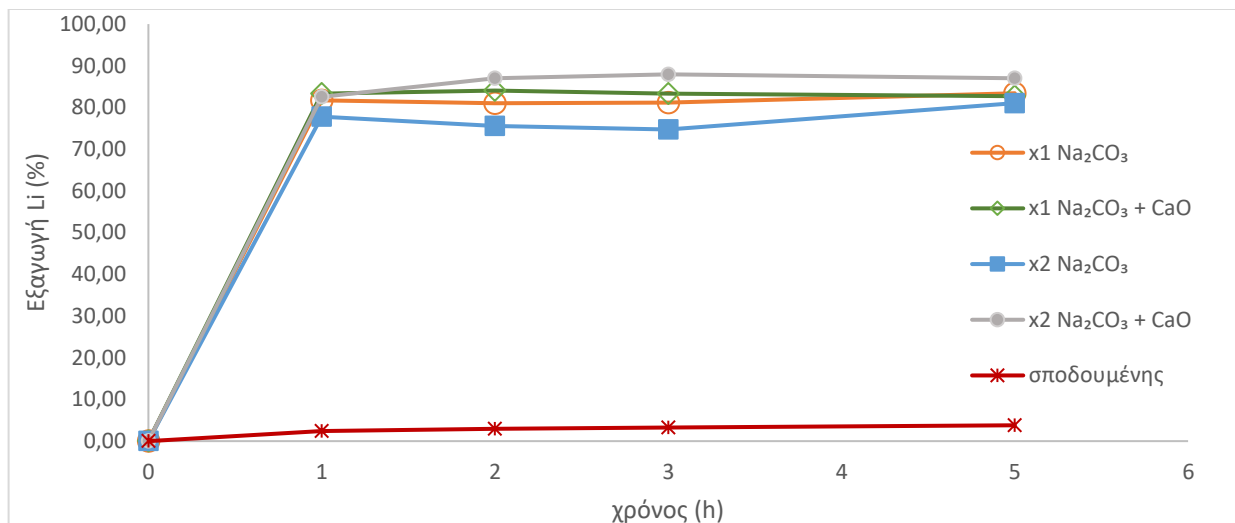
Πίνακας 13: Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη, Na_2CO_3 , CaO σε διαφορετικές αναλογίες.

Συνθήκες εκχύλισης: $T = 40^\circ\text{C}$, $E.M = \text{H}_2\text{SO}_4$

Χρόνος (h)	Αναλογία Na_2CO_3 : συμπύκνωμα σποδουμένη									
	1:1		1:1 Προσθήκη CaO		2:1		2:1 Προσθήκη CaO		συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	773	81,72	489	83,44	520,1	77,83	354,2	82,52	28,69	1,9
2	766,2	81,00	493,2	84,06	504,9	75,56	373,6	87,04	37,75	2,5
3	768	81,19	489	83,34	499,4	74,73	377,5	87,95	40,77	2,7
5	789	83,41	485,4	82,73	541,6	81,05	373,4	87,00	43,78	2,9

Η εξαγωγή του λιθίου στις συγκεκριμένες συνθήκες φτάνει το μέγιστο ποσοστό (87%), με προσθήκη Na_2CO_3 και CaO , όταν το ανθρακικό νάτριο βρίσκεται σε διπλάσια αναλογία στο μείγμα σποδουμένη σε σχέση με τα άλλα υλικά. Το πείραμα δείχνει να φτάνει σε μέγιστη

εξαγωγή λιθίου στις 3 ώρες. Επομένως συνάγεται ότι, ακόμα και σε ήπιες θερμοκρασίες η εξαγωγή λιθίου σε αρκετά μεγάλα ποσοστά είναι εφικτή με εκχύλιση σε θειικό οξύ.



Σχήμα 12: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο μίγμα σποδουμένη σε αναλογία μαζών σποδουμένης: προσθετικό 1:2, με ή χωρίς οξείδιο του ασβεστίου. Εκχύλιση με θειικό οξύ στους 40°C

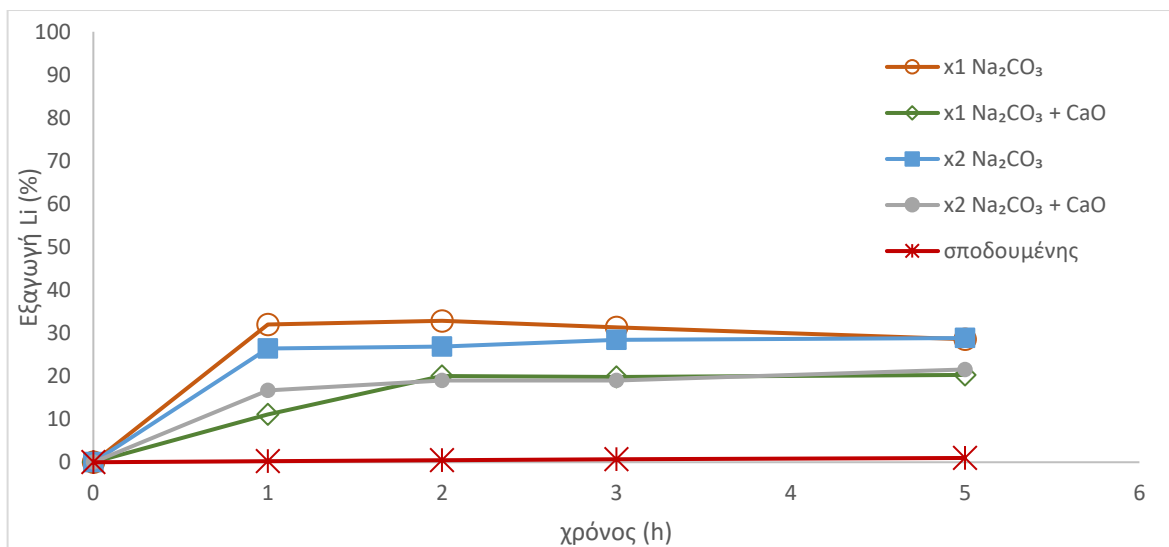
7.3.2 Εκχύλιση με H₂O

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 13 ο διπλασιασμός του προσθετικού Na₂CO₃ στο στάδιο της πύρωσης δεν έχει επίδραση συγκριτικά με το μίγμα 1:1 όταν το εκχυλιστικό μέσο είναι το νερό. Ο διπλασιασμός του ανθρακικού νατρίου στην πύρωση με προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου, δεν ευνοεί την εξαγωγή του λιθίου καθώς παρατηρείται πως τα ποσοστά εξαγωγής λιθίου είναι χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά που επιτυγχάνονται από τα μίγματα μόνο με ανθρακικό νάτριο. Σε γενικές γραμμές η εκχύλιση με νερό ως εκχυλιστικό μέσο και τον διπλασιασμό του ανθρακικού νατρίου στη πύρωση δεν διαφοροποιεί σημαντικά την εξαγωγή του λιθίου συγκριτικά με τις άλλες δοκιμές, αντιθέτως παρουσιάζει χαμηλή απόδοση.

Πίνακας 14: Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη, Na₂CO₃, CaO σε διαφορετικές αναλογίες.

Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M= H₂O

Χρόνος (h)	Αναλογία Na ₂ CO ₃ : συμπύκνωμα σποδουμένη									
	1:1		1:1 Προσθήκη CaO		2:1		2:1 Προσθήκη CaO		συμπύκνωμα σποδουμένη	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	302,9	32	52,7	11,08	176,6	26,43	71,5	16,66	4,27	0,28
2	310,9	32,85	95,2	20,01	179,6	26,88	81,4	18,97	6,86	0,45
3	296,8	31,36	94,3	19,82	189,8	28,4	81,53	19,00	10,64	0,70
5	270,4	28,57	96,5	20,28	192,8	28,85	92,47	21,55	14,99	0,99



Σχήμα 13: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη σε αναλογία μαζών σποδουμένη: προσθετικό 1:2 χρησιμοποιώντας νερό στους 90°C με ή χωρίς οξείδιο του ασβεστίου

Παρατηρείται ότι η εξαγωγή λιθίου αυξάνει με τον χρόνο αντίδρασης μέχρι το πέρας των 2 ωρών. Έπειτα δεν υπάρχουν μεγάλες αλλαγές αλλά οι εξαγωγές παραμένουν χαμηλές φτάνοντας σε τιμές περίπου 29%. Η προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου στο μίγμα της πύρωσης δεν βελτιώνει την τελική εξαγωγή.

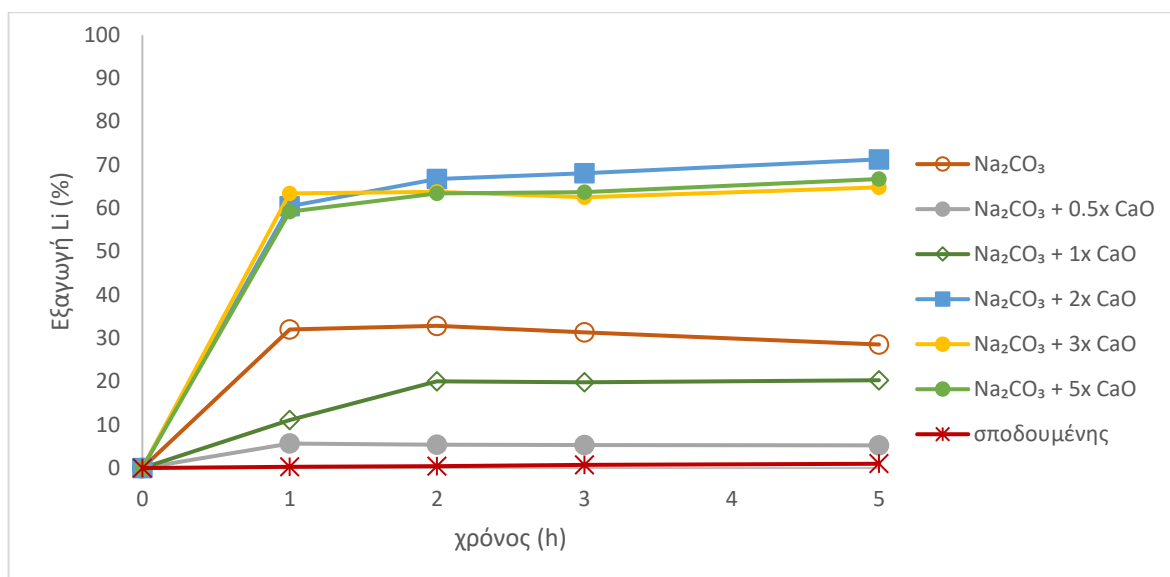
7.4. Μελέτη επίδρασης αναλογίας σποδουμένη:CaO

Με στόχο την βελτιστοποίηση της κατεργασίας σε ήπιες συνθήκες, παρασκευάστηκαν μίγματα του σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο και οξείδιο του ασβεστίου. Το δεύτερο αυτό προσθετικό αυξανόταν σε αναλογία με το συμπύκνωμα σποδουμένη από 0,5:1 έως και 5:1, ενώ η αναλογία του ανθρακικού νατρίου προς το συμπύκνωμα σποδουμένη ήταν σταθερή 1:1. Τα μίγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη εκχυλίστηκαν με νερό στους 90°C.

Τα αποτελέσματα της εξαγωγής λιθίου σε συνάρτηση με το χρόνο παρουσιάζονται στο Σχήμα 14. Παρατηρείται πως η παρουσία του οξειδίου του ασβεστίου επιδρά αρνητικά από την αναλογία CaO:σποδουμένη 0.5 έως και 1, ενώ θετική επίδραση έχει το CaO υψηλότερες αναλογίες, με βέλτιστη συνθήκη τη διπλάσια ποσότητα οξειδίου του ασβεστίου σε σχέση με το σποδουμένη και το ανθρακικό νάτριο.

Πίνακας 15. Εξαγωγή λιθίου από μίγματα σποδουμένη και CaO. Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M.= H₂O

		Αναλογία CaO : συμπύκνωμα σποδουμένη													
Χρόνος (h)	Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃		Na ₂ CO ₃		συμπύκνωμα σποδουμένη		
	Na ₂ CO ₃		Προσθήκη CaO 0,5:1		Προσθήκη CaO 1:1		Προσθήκη CaO 2:1		Προσθήκη CaO 3:1		Προσθήκη CaO 5:1				
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1	302,9	32	41,76	5,65	52,7	11,08	264,7	60,51	207	63,40	140,3	59,24	4,27	0,28	
2	310,9	32,85	39,93	5,41	95,2	20,01	292,1	66,77	208,3	63,80	150,3	63,46	6,86	0,45	
3	296,8	31,36	39,17	5,30	94,3	19,82	298,0	68,12	204,2	62,54	150,7	63,76	10,64	0,70	
5	270,4	28,57	38,5	5,21	96,5	20,28	311,9	71,30	211,7	64,84	158,1	63,75	14,99	0,99	



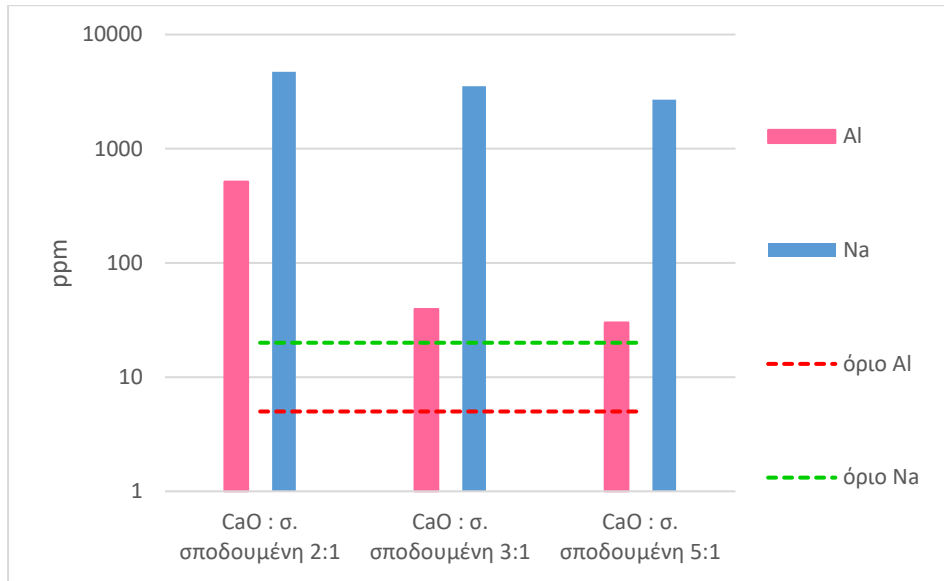
Σχήμα 14: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο για διαφορετικές αναλογίες σποδουμένη:CaO. Εκχυλιστικό μέσο το νερό στους 90°C.

Η εξαγωγή λιθίου ακόμα και σε ήπιες συνθήκες δηλαδή σε εκχύλιση με νερό φτάνει σε ικανοποιητικά επίπεδα με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου, σε ποσοστά της τάξης του 71 %. Παρόλα αυτά με την συνεχή αύξηση του CaO οι αποδόσεις της εξαγωγής μειώνονται.

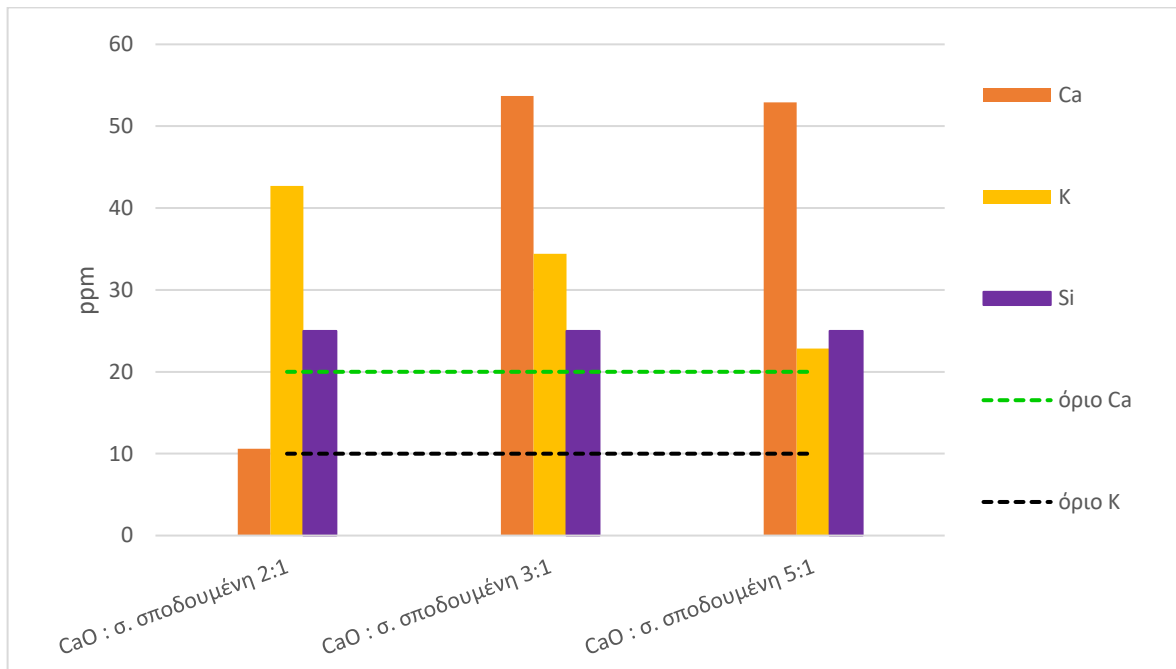
Κατά τη μελέτη της επίδρασης της αύξησης του προσθετικού CaO στο στάδιο της πύρωσης μελετήθηκαν και τα υπόλοιπα μέταλλα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήμα 15 Σχήμα 16 Σχήμα 17. Όπως παρουσιάζεται, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του CaO, μειώνεται δραστικά η ποσότητα του νατρίου και αλουμινίου που εκχυλίζεται. Έτσι, στην περίπτωση που χρειαζόταν να μειωθεί η περιεκτικότητα του τελικού διαλύματος σε αλουμίνιο και νάτριο, υπάρχει εναλλακτική μέθοδος εξαγωγής λιθίου με νερό, αυξάνοντας την ποσότητα του οξειδίου του ασβεστίου στο στάδιο της πύρωσης. Επιπλέον, με τον ίδιο τρόπο θα μειωνόταν και η περιεκτικότητα σε κάλιο.

Πίνακας 16: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.

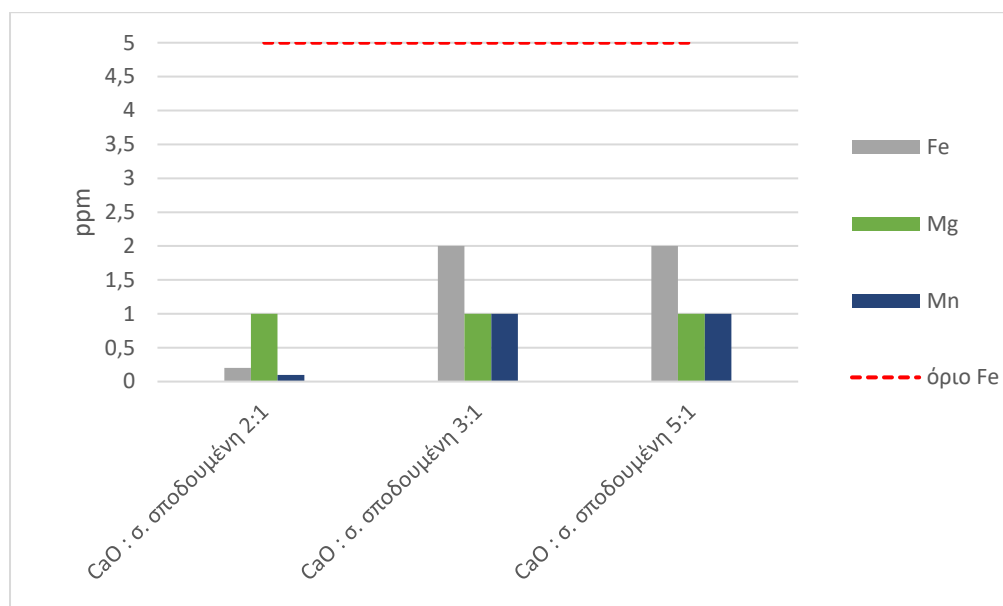
Δείγμα	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
Na ₂ CO ₃ + 2x CaO	515,7	10,62	<0,2	42,7	4710	<1	<0,1	<25
Na ₂ CO ₃ + 3x CaO	39,47	53,71	<2	34,4	3520	<1	<1	<25
Na ₂ CO ₃ + 5x CaO	30,02	52,9	<2	22,84	2690	<1	<1	<25



Σχήμα 15: Συγκέντρωση Al και Na σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.



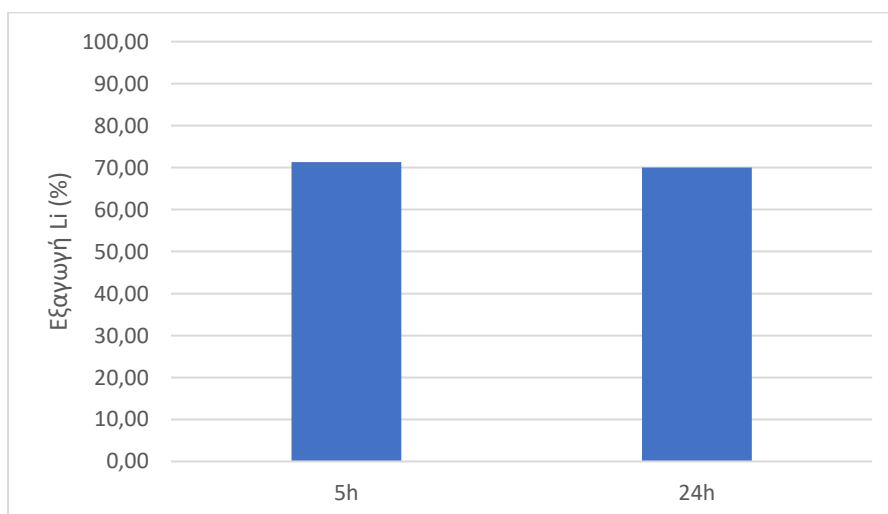
Σχήμα 16: Συγκέντρωση Ca, K και Si σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.



Σχήμα 17: Συγκέντρωση Fe, Mg και Mn σε σχέση με την αύξηση του προσθετικού οξειδίου του ασβεστίου.

7.5. Μελέτη επίδρασης χρόνου εκχύλισης

Πραγματοποιήθηκε πείραμα με σκοπό τη μελέτη του χρόνου εκχύλισης και πώς επιδρά στην εξαγωγή του λιθίου από το συμπύκνωμα σποδουμένη. Συγκεκριμένα, το βέλτιστο αποτέλεσμα που προέκυψε από την εκχύλιση σε νερό με το διπλάσιο οξύ του ασβεστίου παρουσία ανθρακικού νατρίου, επαναλήφθηκε για χρόνο παραμονής 24h. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα η αύξηση του χρόνου εκχύλισης δεν επιδρά στην εξαγωγή του λιθίου.

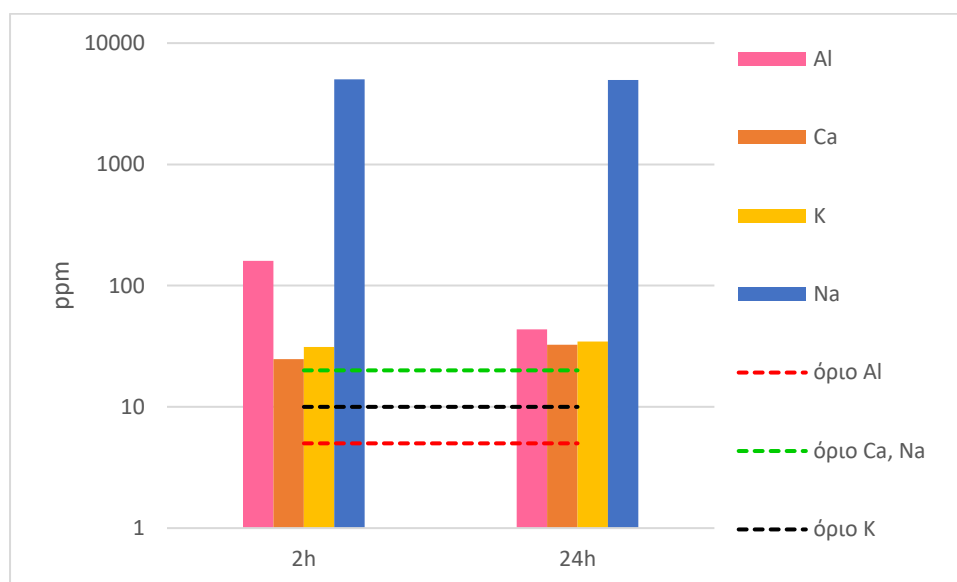


Σχήμα 18: Επίδραση χρόνου εκχύλισης στην εξαγωγή του λιθίου.

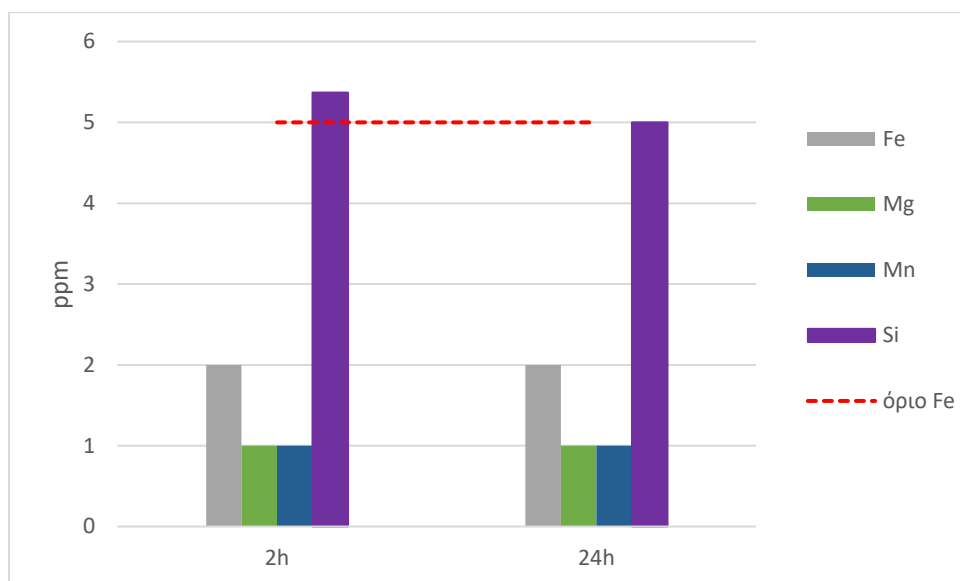
Η μελέτη των υπολοίπων μετάλλων έδειξε ότι με την πάροδο του χρόνου εκχύλισης το αλουμίνιο, το νάτριο και το πυρίτιο περιορίζονται στο διάλυμα.

Πίνακας 17: Συγκέντρωση μετάλλων κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης.

Δείγμα	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
2h	159,8	24,72	<2	31,1	5040	<1	<1	5,37
24h	43,49	32,48	<2	34,6	4970	<1	<1	<5



Σχήμα 19: Συγκέντρωση μετάλλων Al, Ca, K και Na κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης.



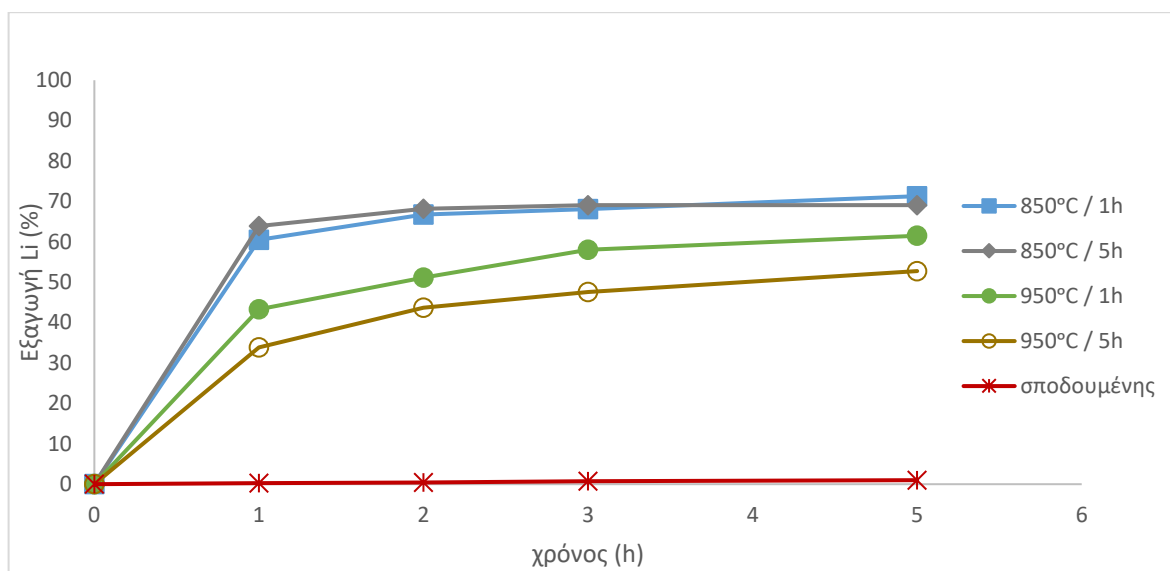
Σχήμα 20: Συγκέντρωση μετάλλων Fe, Mg, Mn και Si κατά την αύξηση του χρόνου εκχύλισης

7.6. Μελέτη συνθηκών πύρωσης

Με βάση τα αποτελέσματα όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 14 (διπλάσια αναλογία οξειδίου του ασβεστίου προς σποδουμένη και ανθρακικό νάτριο) έγιναν διάφορες δοκιμές για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πύρωσης. Η αναλογία μαζών σποδουμένη και των προσθετικών ανθρακικού νατρίου και οξειδίου του ασβεστίου ήταν 1:1:2 αντίστοιχα. Οι δοκιμές αυτές αφορούν την θερμοκρασία και τον χρόνο πύρωσης.

Πίνακας 18: Εξεταζόμενος Παράγοντας: Συνθήκες Πύρωσης: Χρόνος και Θερμοκρασία, Συνθήκες εκχύλισης: T= 90°C, E.M.= H₂O

Χρόνος (h)	850°C / 1h		850°C / 5h		950°C / 1h		950°C / 5h		Σποδουμένης	
	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή	ppm	% εξαγωγή
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	264,7	60,51	279,5	63,87	190,8	43,31	148,7	33,84	4,27	0,28
2	292,1	66,77	298,3	68,16	225,4	51,17	191,8	43,65	6,86	0,45
3	298,0	68,12	302,3	69,08	255,6	58,02	209	47,56	10,64	0,70
5	311,9	71,30	302,4	69,08	270,9	61,50	231,8	52,75	14,99	0,99



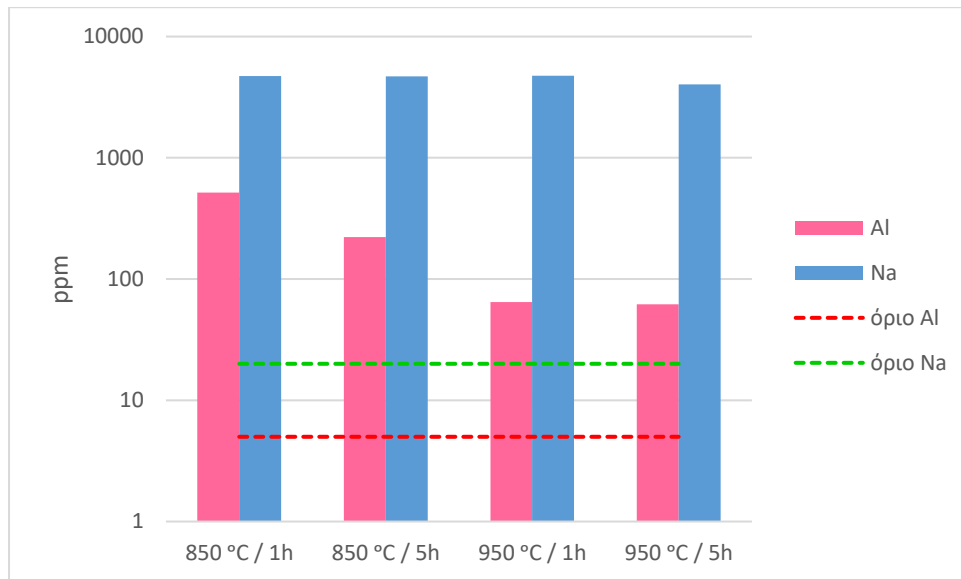
Σχήμα 21: % εξαγωγή λιθίου από πυρωμένο σποδουμένη για διαφορετικούς χρόνους και θερμοκρασίες πύρωσης μετά την εκχύλιση με νερό στους 90°C.

Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι λιγότερο εντατικές συνθήκες πύρωσης είναι και ταυτόχρονα οι πιο αποδοτικές, με μέγιστη εξαγωγή λιθίου 71% σε θερμοκρασίες πύρωσης 850°C. Οι αποδόσεις είναι ικανοποιητικές και οι συνθήκες που επικρατούν στο συγκεκριμένο πείραμα καθιστούν τη διεργασία αυτή ιδιαίτερα ελκυστική από περιβαλλοντική σκοπιά, καθώς τόσο η πύρωση όσο και η εκχύλιση γίνονται με πολύ ήπιες μεθόδους.

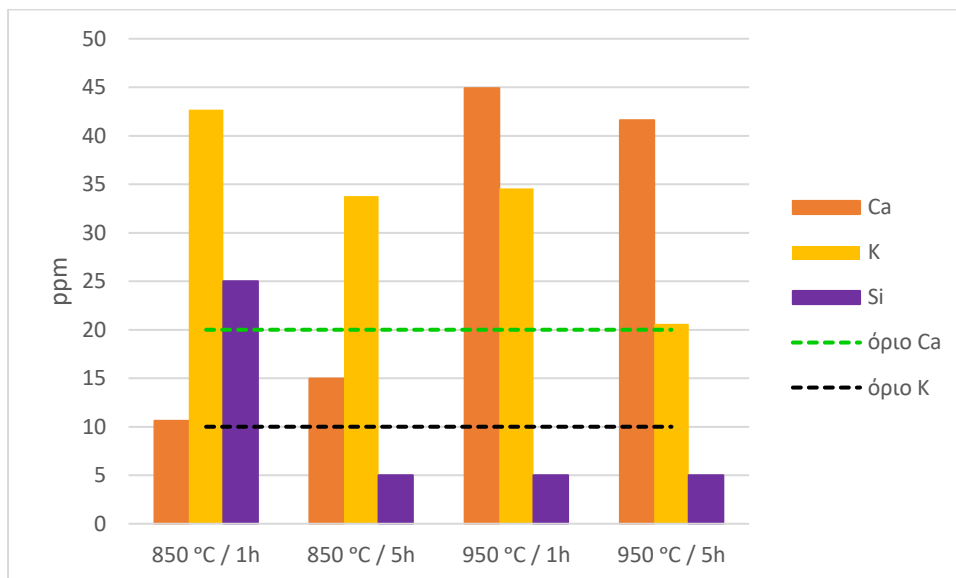
Επιπλέον μελετήθηκαν τα διαφορετικά μέταλλα. Όπως παρουσιάζεται, ενώ το αργίλιο έχει υψηλή περιεκτικότητα στο διάλυμα όταν η πύρωση πραγματοποιείται στους 850°C για 1 ώρα, εντούτοις μπορεί να μειωθεί δραστικά εάν η θερμοκρασία αυξηθεί κατά 100°C (από τους 850°C στους 950°C). Η μείωση είναι της τάξης του 87%.

Πίνακας 19: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.

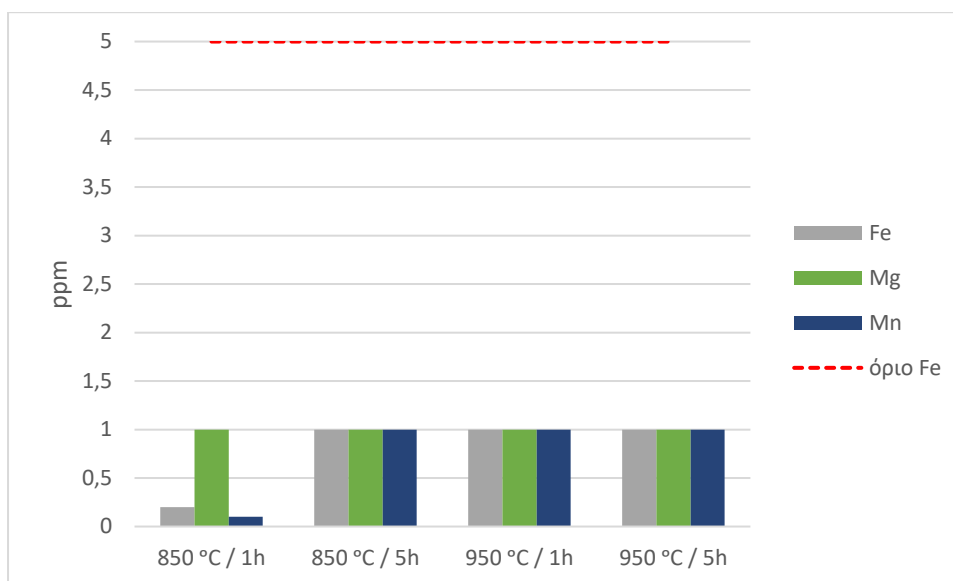
Δείγμα	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
850 °C / 1h	515,7	10,62	<0,2	42,7	4710	<1	<0,1	<25
850 °C / 5h	222,1	14,97	<1	33,77	4700	<1	<1	<5
950 °C / 1h	64,71	44,91	<1	34,56	4750	<1	<1	<5
950 °C / 5h	61,97	41,6	<1	20,61	4020	<1	<1	<5



Σχήμα 22: Συγκέντρωση μετάλλων Al και Na κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.



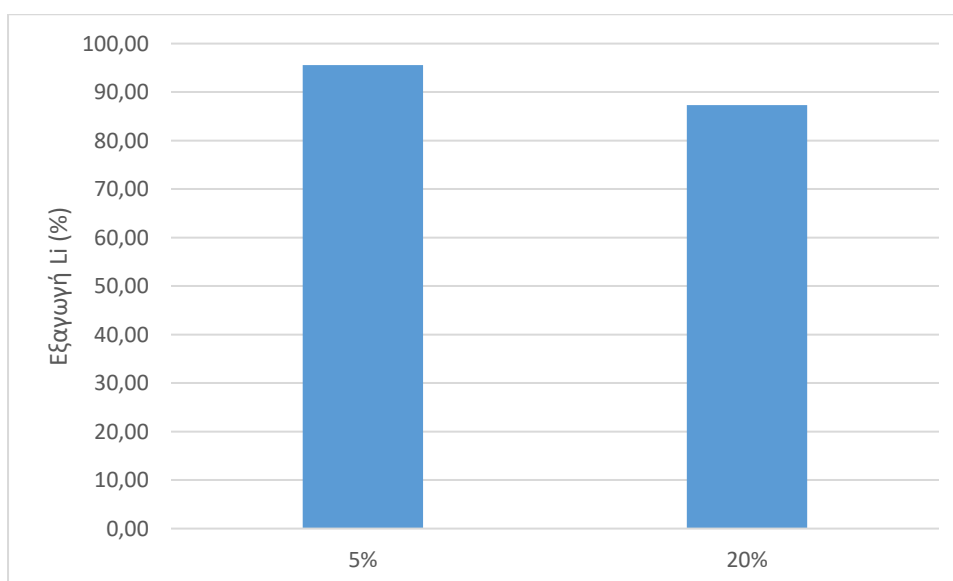
Σχήμα 23: Συγκέντρωση μετάλλων Ca, K και Si κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.



Σχήμα 24: Συγκέντρωση μετάλλων Fe, Mg και Mn κατά την αλλαγή συνθηκών στο στάδιο της πύρωσης.

7.7. Βελτιστοποίηση με αύξηση πυκνότητας πολφού

Στο μίγμα με αναλογία μαζών συμπυκνώματος σποδουμένη προς ανθρακικό νάτριο 1:1 πραγματοποιήθηκε αύξηση της πυκνότητας πολφού εκχύλισης από 5% σε 20%. Ο στόχος ήταν η μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας της μεθόδου εξαγωγής λιθίου σε θειικό οξύ. Όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα, η εξαγωγή λιθίου ήταν πρακτικά σταθερή, παραμένοντας στα ίδια υψηλά επίπεδα.



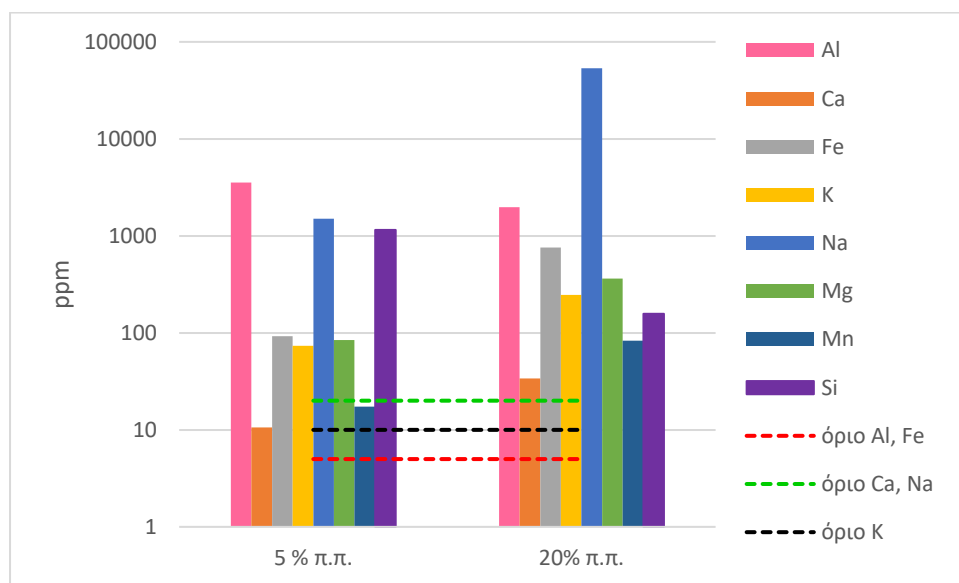
Σχήμα 25: Επίδραση αύξησης πυκνότητας πολφού στην εξαγωγή λιθίου με θειικό οξύ σε συνθήκες αναλογίας μαζών συμπυκνώματος σποδουμένη προς ανθρακικό νάτριο 1:1.

Στο στάδιο της μελέτης της επίδρασης πολφού κατά την εκχύλιση, έγινε ταυτόχρονη μελέτη των υπολοίπων μετάλλων πλην του λιθίου. Τα μίγματα περιείχαν μόνο ανθρακικό νάτριο ως προσθετικό κατά το στάδιο της πύρωσης, ενώ οι εκχυλίσεις έγιναν με θειικό οξύ στους 90°C.

Παρόλο που η ποσότητα του νατρίου αυξήθηκε στο διάλυμα, όπως ήταν αναμενόμενο, η περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και πυρίτιο περιορίστηκε σημαντικά. Έτσι επιτυγχάνεται μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας του λιθίου με ταυτόχρονη μείωση του αλουμινίου και του πυριτίου στο διάλυμα.

Πίνακας 20: Εκχύλιση μετάλλων κατά την αύξηση της πυκνότητας πολφού.

Δείγμα	Al	Ca	Fe	K	Na	Mg	Mn	Si
	(ppm)							
5%	3540	10,62	92,49	73,7	1503	84,3	17,37	1150
20%	1970	33,84	761,1	245,5	53650	364	83,05	157,8



Σχήμα 26: Μελέτη εκχύλισης μετάλλων κατά την αύξηση της πυκνότητας πολφού.

8. ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΤΕΧΝΙΚΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ

ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Προκειμένου να γίνει μία πρώτη προσέγγιση της οικονομικότητας της μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ενέργειας στα βασικά στάδια της μελέτης: στην πύρωση και στην εκχύλιση.

Πίνακας 21: Μετρήσεις ενέργειας

Στάδιο διεργασίας	Κατανάλωση ενέργειας (kWh)
Πύρωση	0,512
Εκχύλιση	0,182

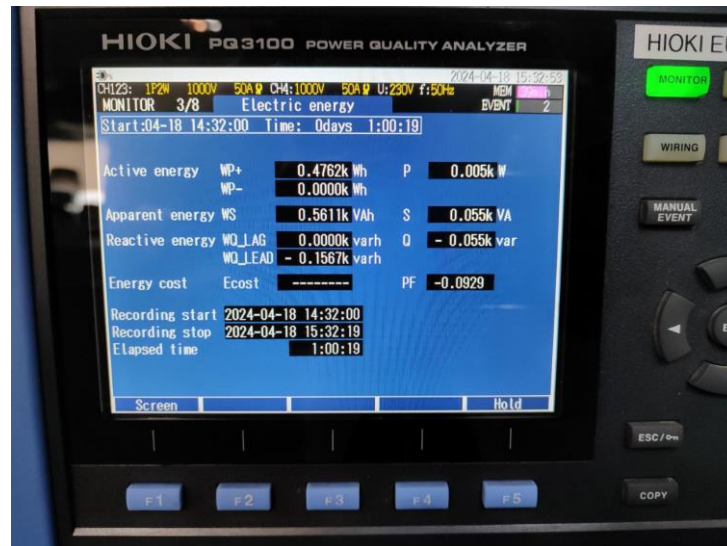
8.1. Κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της πύρωσης

Η μέτρηση της ενέργειας κατά την πύρωση έγινε όταν ο φούρνος αντιστάσεων ήταν σε πλήρη φόρτωση με 8 χωνευτήρια γραφίτη. Το καθένα από αυτά περιείχε μίγμα συμπυκνώματος σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο σε αναλογία μαζών 1:1. Το βάρος του μίγματος σε κάθε χωνευτήριο ήταν 75 g. Οπότε, συνολικά το βάρος του σποδουμένη στην πύρωση ήταν 300 g. Οι συνθήκες της πύρωσης ήταν 850°C για 1h. Η κατανάλωση ενέργειας που μετρήθηκε ήταν 0,512 kWh. Δεδομένου ότι ο όγκος του φούρνου πληρώθηκε κατά προσέγγιση στο 50%, υπολογίζεται ότι η ενέργεια που απαιτήθηκε πραγματικά για την πύρωση των χωνευτηρίων είναι 0,256 kWh. Έτσι, για την πύρωση ενός τόννου συμπυκνώματος σποδουμένη η κατανάλωση ενέργειας είναι 853,33 kWh.

8.2. Κατανάλωση ενέργειας στο στάδιο της εκχύλισης

Η κατανάλωση της ενέργειας μετρήθηκε στο στάδιο της εκχύλισης του πυρωμένου μίγματος συμπυκνώματος σποδουμένη με ανθρακικό νάτριο σε αναλογία μαζών 1:1. Χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας 1L, ο οποίος είχε ποσοστό πλήρωσης 60%. Η πυκνότητα του πολφού ήταν 20%. Το συμπύκνωμα σποδουμένη που περιέχονταν στον αντιδραστήρα ήταν 75,17g. Το εκχυλιστικό μέσο ήταν το θειικό οξύ και η θερμοκρασία εκχύλισης ήταν 90 °C. Ο χρόνος της εκχύλισης ήταν 5h. Η κατανάλωση ενέργειας που μετρήθηκε ήταν 0,182 kWh. Δεδομένου ότι στη βιομηχανική πρακτική θα υπήρχαν ρεύματα που θα

ανακυκλώνονταν κατ'αντιρροή σε ποσοστό τουλάχιστον 30%, θεωρούμε ότι η πραγματική κατανάλωση ενέργειας είναι της τάξης του 0,127 kWh. Έτσι, υπολογίζεται ότι για την εκχύλιση ενός τόννου συμπυκνώματος σποδουμένη υπό αυτές τις συνθήκες, απαιτούνται 1694,85 kWh.



Εικόνα 51: Μέτρηση κατανάλωσης ενέργειας κατά την πύρωση.



Εικόνα 52: Μέτρηση κατανάλωσης ενέργειας κατά την εκχύλιση.

8.3. Σύγκριση με συμβατική μέθοδο

Η κατανάλωση της ενέργειας στα δύο αυτά βασικά στάδια της πειραματικής διαδικασίας είναι αθροιστικά 2,55 MWh. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η ενέργεια που καταναλώνεται συνολικά κατά την εφαρμογή της συμβατικής μεθόδου εξαγωγής λιθίου από συμπύκνωμα σποδουμένη με πύρωση στους 1100 °C και θειωτική φρύξη στους 250 °C είναι 23,36 MWh. (Gao, T et al.,2023)

Δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση των εργαστηριακών με τα βιβλιογραφικά βιομηχανικά δεδομένα, καθώς η κατανάλωση ενέργειας που καταγράφεται στη βιβλιογραφία αφορά το σύνολο όλων των σταδίων της επεξεργασίας του συμπυκνώματος, ενώ οι εργαστηριακές μετρήσεις αφορούν τα κύρια στάδια της κατεργασίας δηλαδή την εξαγωγή του λιθίου με πύρωση και την ανάκτηση του λιθίου με εκχύλιση. Εντούτοις αποτυπώνεται το γεγονός ότι η κατανάλωση της ενέργειας στο βασικό κορμό της διεργασίας δηλαδή την πυρομεταλλουργική κατεργασία που είναι και η πιο ενεργοβόρα είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Εφόσον η μέθοδος μεταφερθεί σε βιομηχανική κλίμακα και γίνουν οι απαραίτητες βελτιώσεις, αναμένεται η κατανάλωση της ενέργειας να περιοριστεί στο 80% της υπολογιζόμενης δηλαδή στις 0,51 MWh ανά τόνο συμπυκνώματος σποδουμένη τιμή ιδιαίτερα χαμηλή σχέση με τις 23,36 MWh που είναι η κατανάλωση της συμβατικής μεθόδου. Συμπερασματικά, η νέα μέθοδος παρουσιάζει ενδείξεις προς δραστική εξοικονόμηση ενέργειας κατά τη βιομηχανική εφαρμογή της.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε η μελέτη εξαγωγής λιθίου από α-σποδουμένη σε δύο στάδια: πύρωση με προσθετικά και εκχύλιση με διάλυμα θειικού οξέος. Η χρήση του ανθρακικού νατρίου ως προσθετικού στο στάδιο της πύρωσης επέτρεψε την ανάπτυξη μιας διεργασίας εξαγωγής του λιθίου από α-σποδουμένη στους 850°C, θερμοκρασία σημαντικά μειωμένη σε σύγκριση με τη συμβατική τεχνολογία που λαμβάνει χώρα στους 1100°C, ενώ εξαλείφεται πλήρως το στάδιο της θειωτικής φρύξης στους 300°C. Η διεργασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ υψηλή εξαγωγή λιθίου από τον α-σποδουμένη της τάξης του 99,8% όταν την πύρωση ακολουθήσει εκχύλιση με θειικό οξύ στους 90°C.

Αναλυτικά, τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη παρουσιάζονται ακολούθως.

Χαρακτηρισμός πρώτης ύλης

1. Το συμπύκνωμα σποδουμένη αποτελείται από τα ορυκτά: α-σποδουμένη, χαλαζία, μοσχοβίτη και κλινοπιλόλιθο. Από την χημική του ανάλυση προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε οξείδιο του λιθίου ίση με 6,50%. Τα οξείδια του πυριτίου και αλουμινίου κυριαρχούν στη χημική του σύσταση. Πρόκειται για ένα λεπτομερές υλικό όπου το 90% των κόκκων έχουν μέγεθος κάτω από 249μm. Δεν απαιτήθηκε επιπλέον λειοτρίβηση προκειμένου να αυξηθεί η ενεργή του επιφάνεια.
2. Το δείγμα δεν έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια, ούτε και μεγάλο πορώδες. Διαθέτει όμως μεγάλο μέγεθος πόρων της τάξης των 191 Å. Η μελέτη της μορφολογίας των κόκκων του δείγματος με ηλεκτρονική μικροσκοπία κατέδειξε σωματίδια μεγάλου μεγέθους 100-200μm. Κατά κύριο λόγο είναι γωνιώδη ενώ επίσης βρέθηκαν λεπτά φύλλα μοσχοβίτη. Με στοιχειακή ανάλυση αναγνωρίστηκαν σωματίδια σποδουμένη, χαλαζία, μίκας, απατίτη, ανορθόκλαστου και αμφιβόλων.

Θερμική κατεργασία συμπυκνώματος σποδουμένη με διαφορετικά προσθετικά

1. Στην περίπτωση της μελέτης των διαφορετικών αντιδραστηρίων στο στάδιο της πύρωσης, η ανάκτηση των μετάλλων έγινε με εκχυλίσεις σε νερό στους 90°C. Η προσθήκη του Na₂CO₃ στο στάδιο της πύρωσης παρουσιάζει τη βέλτιστη εξαγωγή λιθίου της τάξης του 32% σε σύγκριση με τα διαφορετικά προσθετικά που

μελετήθηκαν. Ικανοποιητική εξαγωγή λιθίου παρουσιάζεται μετά την εκχύλιση των πυρωμένων μινεμάτων με Na_2SO_4 και CaCl_2 που όμως περιέχουν και CaO . Πιο συγκεκριμένα, το μίγμα με Na_2SO_4 και CaO έδωσε την υψηλότερη εξαγωγή λιθίου, της τάξης του 63%.

Θερμική κατεργασία μινεμάτων σποδουμένη με Na_2CO_3 και CaO

Η μελέτη της κατεργασίας του συμπυκνώματος σποδουμένη σε δύο στάδια, της πύρωσης και εκχύλισης, έδειξε ότι:

1. Από τα φάσματα XRD του συμπυκνώματος α-σποδουμένη όλες οι κορυφές που αποδίδονται στον α-σποδουμένη εξακολουθούν να ανιχνεύονται, ενώ υπάρχουν σοβαρές ενδείξεις για την μερική ανακρυστάλλωση του σποδουμένη με τη μορφή γ-σποδουμένη (διεύρυνση της κορυφής στο 2θ των $19,99^\circ$). Στην περίπτωση προσθήκης Na_2CO_3 , μετά την πύρωση παράγεται Li_2SiO_3 ενώ στα μείγματα σποδουμένη- Na_2CO_3 - CaO το λίθιο ανιχνεύεται σε μίγμα δύο φάσεων: $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{CO}_3$.

Εκχύλιση με θειικό οξύ

2. Η εξαγωγή λιθίου από σποδουμένη μετά από πύρωση και **εκχύλιση με θειικό οξύ στους 90°C** χωρίς τη χρήση προσθετικών αντιδραστηρίων είναι πάρα πολύ χαμηλή, ίση με 3,8%. Η προσθήκη του ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) στο στάδιο της πύρωσης στις ίδιες συνθήκες εκχύλισης, δεν καθιστά την εξαγωγή του λιθίου μόνο εφικτή αλλά και ικανή να φτάσει υψηλές αποδόσεις που κυμαίνονται από 83% μέχρι 99.8%. Η βέλτιστη εξαγωγή όταν στο μίγμα προστεθεί και CaO είναι 93%.
3. Σε περίπτωση που η **θερμοκρασία εκχύλισης με θειικό οξύ είναι 40°C** , τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται όταν η αναλογία σποδουμένη: Na_2CO_3 : CaO είναι 1:2:1 οπότε η ανάκτηση του λιθίου φθάνει το 87%.
4. Η **αύξηση της πυκνότητας πολφού εκχύλισης** από 5% σε 20% οδηγεί σε μεγιστοποίηση της παραγωγικότητας της μεθόδου εξαγωγής λιθίου σε θειικό οξύ, καθώς το ποσοστό εξαγωγής λιθίου όταν η πυκνότητα πολφού ήταν 20% δεν μεταβλήθηκε και παρέμεινε στα ίδια υψηλά επίπεδα (87,3%) που καταγράφηκαν και όταν η πυκνότητα πολφού ήταν 5%.

Εκχύλιση με νερό

5. Η χρήση του **νερού** ως εκχυλιστικό μέσο στο στάδιο που ακολουθεί την πύρωση δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η χρήση Na_2CO_3 κατά την πύρωση ενισχύει την εξαγωγή λιθίου από 1%, που είναι στην περίπτωση του α-σποδουμένη χωρίς την προσθήκη αντιδραστηρίων, σε 28% με την προσθήκη Na_2CO_3 σε αναλογία προς το συμπύκνωμα σποδουμένη 1:1.
6. Η εξαγωγή λιθίου ακόμα και σε ήπιες συνθήκες δηλαδή σε εκχύλιση με νερό φτάνει σε ικανοποιητικά επίπεδα με την προσθήκη οξειδίου του ασβεστίου, σε ποσοστά της τάξης του 71 % όταν η αναλογία σποδουμένη: Na_2CO_3 :CaO είναι 1:1:2. Παρόλα αυτά με την συνεχή αύξηση του CaO οι αποδόσεις της εξαγωγής μειώνονται.
7. Η μελέτη των υπολοίπων μετάλλων πλην του λιθίου έδειξε ότι υπάρχουν δυνατότητες τροποποίησης της μεθόδου κατεργασίας του συμπυκνώματος σποδουμένη προκειμένου να μεταβληθούν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στο τελικό διάλυμα εκχύλισης, εάν αυτό απαιτείται.

Κατανάλωση ενέργειας – σύγκριση με συμβατική μέθοδο

1. Η νέα μέθοδος παρουσιάζει ενδείξεις προς δραστική εξοικονόμηση ενέργειας κατά τη βιομηχανική εφαρμογή της, καθώς η κατανάλωση της ενέργειας στο βασικό κορμό της διεργασίας, δηλαδή την πυρομεταλλουργική κατεργασία που είναι και η πιο ενεργοβόρα, είναι ιδιαίτερα χαμηλή (2,55 MWh).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdullah, A. A., Oskierski, H. C., Altarawneh, M., Senanayake, G., Lumpkin, G., & Dlugogorski, B. Z. (2019). Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. In *Minerals Engineering* (Vol. 140). Elsevier Ltd. <https>
2. Abdullah A. A. (2018). *Thermal Treatment of Spodumene (LiAlSi₂O₆) for Lithium Extraction*.
3. Barros, R.; Menuge, J.F. The Origin of Spodumene Pegmatites Associated with the Leinster Granite in Southeast Ireland. *Can. Mineral.*2016,54, 847–862
4. Cerný, P.; Ercit, T.S. The classification of granitic pegmatites revisited.*Can. Mineral.*2005,43, 2005–2026.
5. Christmann, P.; Gloaguen, E.; Labbé, J.-F.; Melleton, J.; Piantone, P. Global Lithium Resources and Sustainability Issues. In *Lithium Process Chemistry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2015; pp. 1–40. ISBN 9780128014172.
6. D’Andrada, J.B. Der eigenschaften und kennzeichen einiger neuen fossilien aus Schweden und Norwegen nebst einigen chemischen bemerkungen ueber dieselben. *Allgemeines J. Chem.*1800,4, 28–39.
7. Deng, D. (2015). Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges. In *Energy Science and Engineering* (Vol. 3, Issue 5). John Wiley and Sons Ltd.
8. Dessemond, C., Lajoie-Leroux, F., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J. F. (2019). Spodumene: The lithium market, resources and processes. In *Minerals* (Vol. 9, Issue 6). MDPI AG.
9. Djingheuzian, L. E. 1957. Metallurgy developments in recovery of some of less common metals in Canada. Symposium of extrication and refining of the rare metals, London Institute of Mining and Metallurgy, London, UK, 75–81.
10. Fabritius. (2015). $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering*,82: 54-60.
11. Fosu, A. Y., Kanari, N., Bartier, D., Hodge, H., Vaughan, J., & Chagnes, A. (2021). Physico-chemical characteristics of spodumene concentrate and its thermal transformations. In *Materials*. MDPI.
12. Fosu, A. Y., Kanari, N., Vaughan, J., & Chagnes, A. (2020). Literature review and thermodynamic modelling of roasting processes for lithium extraction from spodumene. In *Metals* (Vol. 10, Issue 10). MDPI AG.

13. Gao, T. ming, Fan, N., Chen, W., & Dai, T. (2023). Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost. In *China Geology* (Vol. 6, Issue 1, pp. 137–153).
14. Hayes, E. T., F. P. Williams, and W. M. Sternberg. 1950. Production of lithium chloride from spodumene. U.S Patent No. 2533246.
15. Jahns, R.H.; Tuttle, O.F. Layered Pegmatite-Aplite Intrusives; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA, USA, 1963; pp. 78–92.
16. Karrech, A., Azadi, M. R., Elchalakani, M., Shahin, M. A., & Seibi, A. C. (2020). A review on methods for liberating lithium from pegmatities. In *Minerals Engineering* (Vol. 145). Elsevier Ltd.
17. London, D. Pegmatites. *Can. Mineral.* 2008, 10, 18
18. Maliachova, K., Doukas, N., Tsakiri, D., Samouhos, M., Sakellariou, L., Douni, I., Taxiarchou, M., & Paspaliaris, I. (2023). *Li Extraction from α-Spodumene Concentrate via Carbonizing Calcination*. MDPI AG.
19. Meng, F.; McNeice, J.; Zadeh, S.S.; Ghahreman, A. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2019, 1–19.
20. Peltosaari, O.; Tanskanen, P.; Heikkinen, E.-P.; Fabritius, T. $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Miner. Eng.* **2015**, 82, 54–60.
21. Pillot, C. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2015–2025. In *Avicenne Energy, Proceedings of the 18th International Meeting on Lithium Batteries*; Chicago, IL, USA, 19–24 June 2016, ENSAM: Paris, France, 2016
22. Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A. N (2016). Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating. *Minerals Engineering*, 98: 71-79.
23. Salakjani, N. K., P. Singh, and A. N. Nikoloski. 2019a. Production of lithium - A literature review part 1: Pre-treatment of Spodumene. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. Article in Press.
24. Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2021). Production of Lithium –A Literature Review. Part 2. Extraction from Spodumene. In *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (Vol. 42, Issue 4). Bellwether Publishing, Ltd.

25. Santos, L. L. D., R. M. D. Nascimento, and S. B. C. Pergher. 2019. Beta-spodumene: Na₂CO₃: NaCl system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt. *Chemical Engineering Research and Design* 147:338–45.
26. Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. In *Journal of Power Sources* (Vol. 195, Issue 9).
27. Stewart, D.B. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. *Am. Mineral.* 1978,63, 970–980.
28. Sugyeong Lee. (2018). *Extraction of Lithium from Spodumene by Alkali Fusion*.
29. Swanson, S.E. Mineralogy of Spodumene Pegmatites and Related Rocks in the Tin-Spodumene Belt of North Carolina and South Carolina, USA. *Can. Mineral.* 2012,50, 1589–1608
30. Talens Peiró, L., Villalba Méndez, G., & Ayres, R. U. (2013). Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. In *JOM* (Vol. 65, Issue 8).
31. Tarascon, J. M. (2010). Is lithium the new gold? In *Nature Chemistry* (Vol. 2, Issue 6).
32. Tayali, N.E. and Bates, C. J., Particle sizing techniques in multi-phase flows: A review, *Flow. Meas. And Instrumentation*, Vol.1, pp.77-105, 1990)
33. Trueman, D.L.; Cerný, P. Exploration for rare-element granitic pegmatites. In *Short Course Granitic Pegmatites in Science and Industry*; Mineralogical Association of Canada: Québec, QC, Canada, 1982; Volume 8, pp. 463–494.
34. USGS (2018). U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
35. Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Appl. Energy* 110,252–266
36. Welsch, A., Murawski, D., Prekajski, M., Vulic, P., Kremenovic, A., 2015. Ionic conductivity in single-crystal LiAlSi₂O₆: Influence of structure on lithium mobility. *Phys. Chem. Miner.* 42, 413–420.
37. W.van Schalkwijk, B. Scrosati (Eds.), *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum, Boston, 2004.
38. Yoshino, A. 2012. The Birth of the Lithium-Ion Battery *Angew. Chem. Int. Edit.* 51:5798–5800
39. Zelikman, A. N., Krein, O. E., & Samsonov, G. v. (1964). *Metallurgy Of Rare Metals*.
40. Zhao, H., Wang, Y., & Cheng, H. (2023). Recent advances in lithium extraction from lithium-bearing clay minerals. In *Hydrometallurgy* (Vol. 217). Elsevier B.V.

41. Ziemann,S.,Weil,M.,Schebek,L.,2012.Tracingthefateoflithium–
thedevelopmentofamaterial flow model. Resour. Conserv.Recycl. 63, 26–34
42. Κουή Μ.,Λυμπεροπούλου Θ.,Εργαστηριακός Οδηγός,Ηλεκτρονικο μικροσκόπιο
σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων -X
43. Μεγαλούδη Κ.,Εργασία, Δ. Εξαγωγή αντιμονίου από συμπυκνώματα γαληνίτη
Ολυμπιάδας
44. Πασπαλιάρης Ι.,Παπασιώπη Ν.,Ξενίδης Α., Αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών.,
Εργαστηριακές ασκήσεις (Ι. Πασπαλιάρης, Ν. Παπασιώπη, Α. Ξενίδης, Αθήνα 2003)