



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ & ΥΑΛΟΥ**

## **Παραγωγή Πορωδών Κεραμικών Υλικών από Πυριτικά Τέλματα Επίπλευσης**



**Διπλωματική Εργασία**  
**Χρυσούλα – Πηγή Β. Γουρδομιχάλη**

Εξεταστική επιτροπή:

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας, (Επιβλέπων)

Καθηγητής Μιχαήλ Γαλετάκης

Δρ. Άννα Κρητικάκη, ΕΔΙΠ

Χανιά

Μάιος, 2025

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής εργασίας και δεν προσβάλλει κάθε μορφής πνευματικά δικαιώματα τρίτων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον. Η έγκριση της παρούσας διπλωματικής εργασίας από το Πολυτεχνείο Κρήτης δεν σημαίνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα.

(Νόμος 5343/1932, άρθρο 202)

## Πρόλογος

Η εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών & Υαλού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, με επιβλέποντα Καθηγητή τον κ. Κομνίτσα Κωσταντίνο.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η παραγωγή πορωδών κεραμικών από βιομηχανικά πυριτικά τέλματα. Η αξιοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων για την παραγωγή κεραμικών αποτελεί σε αρκετές περιπτώσεις πιθανή επιλογή, σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας και της βιωσιμότητας. Η παραγωγή κεραμικών επιλέχθηκε λόγω των αποτελεσματικών χρήσεων τους στην αντικατάσταση διαφόρων συμβατικών κατασκευαστικών προϊόντων, όπως μονωτικά τούβλα, κεραμίδια για θερμομονωτικά πάνελς και ελαφριά αδρανή για σκυρόδεμα.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κομνίτσα Κωσταντίνο για την ανάθεση του θέματος, την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα, αλλά και την άψογη συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια διεξαγωγής της.

Ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Κρητικάκη Άννα για την εξαιρετική συνεργασία και την υποστηριξή της από την πρώτη στιγμή, τόσο κατά την εκτέλεση των πειραμάτων, όσο και την συγγραφή της παρούσας εργασίας. Η καθοδήγησή της επιτέλεσε σημαντικό ρόλο στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας λόγω της ενθάρρυνσης και της ψυχολογικής υποστήριξης που μου προσέφερε απλόχερα, αλλά και της μεταλαμπάδευσης των πολύτιμων γνώσεών της σε όλο το φάσμα της έρευνας αυτής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Μιχαήλ Γαλετάκη για την συμμετοχή του ως μέλους της τριμελούς επιτροπής και κυρίως για τα εποικοδομητικά σχόλια και παρατηρήσεις του.

Να ευχαριστήσω θερμά επίσης τον κ. Μαυριγιαννάκη Στέλιο για την βοήθεια του στην διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο της Μηχανικής Πετρωμάτων της σχολής ΜΗΧΟΠ, τον Δρ. Στρατάκη Αντώνη για τις αναλύσεις με XRD, τον Υπ. Διδασκ. Λυγεράκη Φίλιππο της σχολής ΧΗΜΗΠΕΡ για τις μετρήσεις θερμικής αγωγιμότητας, την Χημικό μέλος ΕΔΙΠ Χαμηλάκη Ελίνα και την Αν. Καθηγήτρια Πεντάρη Δέσποινα για τις αναλύσεις με FTIR και Ατομικής Απορρόφησης και τον Δρ. Μπάρτζα Γεώργιο από το ΕΜΠ που πραγματοποίησε τις αναλύσεις SEM.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς την Υπ. Διδασκ. Δήμητρα Βάθη και την Δρ. Καρμάλη Βασιλική, ΕΔΙΠ, που μοιράστηκαν μαζί μου τις γνώσεις τους και προσέφεραν την σημαντική υποστήριξη τους.

Καταληκτικά, έχω την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου που ήταν και είναι δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια, περιβάλλοντάς με αγάπη και παρότρυνση κάθε μου βήμα, καθώς και τους φίλους μου για την εμπύχωση και την ανιδιοτελή τους αφοσίωση.

## Περίληψη

Η αξιοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων για την παραγωγή κεραμικών αποτελεί σε αρκετές περιπτώσεις πιθανή επιλογή σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας. Στην παρούσα πειραματική μελέτη, πορώδη κεραμικά παράχθηκαν με ανάμειξη πυριτικών τελμάτων εμπλουτισμού από το ορυχείο Kevitsa της Φινλανδίας, με δύο διαφορετικούς παράγοντες σχηματισμού πόρων, ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και φωσφορικό ασβέστιο ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικά ποσοστά από 0-12%. Διερευνήθηκε επίσης η επίδραση των συστάσεων των δύο ειδών μιγμάτων και η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στο πορώδες, την πυκνότητα, την υδατοαπορροφητικότητα, την αντοχή σε θλίψη και τη θερμική αγωγιμότητα των παραγόμενων πορωδών κεραμικών. Τα μείγματα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας την τεχνική επεξεργασίας σκόνης και πιέστηκαν μονοαξονικά (40 MPa) σε κυβικές μήτρες ( $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ ). Όλα τα δείγματα πυρώθηκαν στους 900 °C, 950 °C, 1000 °C και 1020 °C αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη  $\text{CaCO}_3$  οδήγησε σε αισθητή αύξηση του πορώδους και της υδατοαπορροφητικότητας με τις τιμές τους να κυμαίνονται από 28% έως 51% και 12.5% έως 38.6% αντίστοιχα, ενώ η πυκνότητα μειώθηκε από  $2.16 \text{ g/cm}^3$  σε  $1.29 \text{ g/cm}^3$ . Το  $\text{CaCO}_3$  δρα ως παράγοντας σχηματισμού πόρων και αντιδρά με τα πυριτικά τέλματα προκαλώντας την απελευθέρωση αερίου ( $\text{CO}_2$ ) και την ανάπτυξη μεγαλύτερων πόρων, με αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές πορώδους και απορρόφησης νερού. Η προσθήκη  $\text{CaCO}_3$  μείωσε επίσης τις τιμές θερμικής αγωγιμότητας, από  $0.64 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  σε  $0.48 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , καθώς σχηματίστηκαν περισσότεροι πόροι κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Επιπλέον, η προσθήκη  $\text{CaCO}_3$  μείωσε τη δομική ακεραιότητα και την μονοαξονική αντοχή σε θλίψη, από 6 MPa σε 2 MPa, των παραγόμενων κεραμικών ακόμη όταν χρησιμοποιήθηκε υψηλότερη θερμοκρασία (1020 °C).

Από την άλλη, η προσθήκη  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  οδήγησε σε μικρή αύξηση τόσο του πορώδους όσο και της υδατοαπορροφητικότητας, από 28.4 % σε 31.9 % και από 13 % σε 14 % αντίστοιχα. Η πυκνότητα παρέμεινε πρακτικά ανεπηρέαστη ( $2.1 \text{ gr/cm}^3$ ). Η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε με την αύξηση του ποσοστού προσθήκης  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , από  $0.26 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  σε  $0.32 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , λόγω του γεγονότος ότι η ανάπτυξη και η πύκνωση των κόκκων προωθήθηκαν κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, με αποτέλεσμα την δημιουργία πιο συνεκτικής δομής. Η αντοχή σε θλίψη αυξήθηκε σημαντικά από 5 MPa σε 15.6 MPa.

Με βάση τα αποτελέσματα των φυσικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων, συμπεραίνεται ότι τα παραγόμενα κεραμικά είναι κατάλληλα για διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές όπως μονωτικά τούβλα, κεραμίδια για θερμομονωτικά πάνελ και ελαφριά αδρανή για σκυρόδεμα.

Η έκπλυση δυνητικά επικίνδυνων στοιχείων (potentially hazardous elements, PHEs) από τα πορώδη κεραμικά διερευνήθηκε με τη χρήση δοκιμών τοξικότητας TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) (US EPA, 1992) και EN 12457-2 (CEN, 2002) με τα αποτελέσματα να δείχνουν ότι τα παραγόμενα κεραμικά δεν παρουσιάζουν τοξικότητα. Διάφορες αναλυτικές τεχνικές, όπως περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD) φασματοσκοπία υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform infrared

spectroscopy, FTIR) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον χαρακτηρισμό των πρώτων υλών και των παραγόμενων κεραμικών.

**Λέξεις κλειδιά:** Πορώδη κεραμικά, πυριτικά τέλματα, ανθρακικό ασβέστιο, φωσφορικό ασβέστιο

## Abstract

The valorization of industrial wastes for the production of ceramics is in several cases a feasible option and in line with the principles of circular economy. In the present experimental study, porous ceramics were produced by mixing silicate tailings from Kevitsa mine, Finland, with two different pore forming agents namely calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and calcium phosphate ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ): five different addition %, varying from 0-12 % were used. The effect of binary mixture compositions and calcination temperature on porosity, water absorption density, compressive strength and thermal conductivity of the produced porous ceramics was also investigated. The binary mixtures were prepared using the powder processing technique and uniaxially pressed (40 MPa) into cubic specimens (5 cm edge). All specimens were calcined at 900 °C, 950 °C, 1000 °C and 1020 °C respectively.

The results indicated that the addition of  $\text{CaCO}_3$  resulted in a noticeable increase of porosity and water absorption ranging from 28% to 51%, and 12.5% to 38.6 % respectively, while density decreased from 2.16 g/cm<sup>3</sup> to 1.29 g/cm<sup>3</sup>.  $\text{CaCO}_3$  acts as flux and reacts with the silicate tailings, promoting the release of gas ( $\text{CO}_2$ ) and the development of larger pores, resulting in higher values of porosity and water absorption. The addition of  $\text{CaCO}_3$  also lowered thermal conductivity values, from 0.64 W/m·K to 0.48 W/m·K, as more pores were formed during sintering. Furthermore, the addition of  $\text{CaCO}_3$  reduced structural integrity and compressive strength (from 6 MPa to 2MPa) of the produced ceramics even when higher temperature was used (1020 °C).

On the other hand, the addition of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  led to a slight increase of both porosity and water absorption, from 28.4 % to 31.9 % and from 13% to 14% respectively. Density remained practically unaffected (2.1 gr/cm<sup>3</sup>). Thermal conductivity increased with increased % of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  addition, from 0.26 W/m·K to 0.32 W/m·K, due to the fact that grain growth and densification were promoted during sintering, resulting to a more porous structure. The compressive strength increased significantly from 5 MPa to 15.6 MPa.

Based on the results of the physical, mechanical and thermal properties, it is deduced that the produced ceramics are suitable for several construction applications such as insulating bricks, roof tiles for thermal insulation panels and lightweight aggregates for concrete.

The leaching of potentially hazardous elements (PHEs) from porous ceramics was also investigated with the use of Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) and EN 12457-2 tests and the results indicate that the produced ceramics exhibit no toxicity. Several analytical techniques namely X-ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM) were also used for the characterisation of raw materials and the produced ceramics.

Key words: Porous ceramics, silicate tailings, calcium carbonate, calcium phosphate

## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	iii
Περίληψη .....	iv
Abstract .....	vi
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ .....	3
2.1 Κεραμικά.....	3
2.2 Κατάταξη κεραμικών .....	3
2.3 Πορώδη κεραμικά .....	5
2.4 Μέγεθος πόρων .....	5
2.5 Παράγοντες τήξης .....	6
2.6 Πρόσθετα υλικά δημιουργίας πορώδους δομής .....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	9
3.1 Πρώτες ύλες .....	9
3.1.1 Πυριτικά τέλματα (Kevitsa, Φινλανδίας).....	9
3.1.2 Πρόσθετα υλικά .....	10
3.2 Παρασκευή κεραμικών .....	10
3.2.1 Αναμείξεις πρώτων υλών .....	10
3.2.2 Παραγωγή δοκιμίων.....	11
3.2.3 Παραγωγή κεραμικών .....	12
3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	13
3.3.1 Πορώδες – Πυκνότητα – Υδατοαπορροφητικότητα .....	13
3.3.2 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.....	14
3.3.3 Θερμική αγωγιμότητα .....	16
3.3.4 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων X - XRD.....	17
3.3.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier - FTIR .....	17
3.3.6 Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM .....	18
3.3.7 Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας.....	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	21
4.1 Χαρακτηρισμός πυριτικών τελμάτων .....	21
4.1.1 Χημική ανάλυση .....	21
4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD.....	21
4.1.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR.....	22
4.2 Χαρακτηρισμός των κεραμικών.....	23
4.2.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας και των πρόσθετων υλικών.....	24
4.2.2 Η επίδραση της προσθήκης $\text{CaCO}_3$ στις φυσικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών.....	24
4.2.3 Η επίδραση της προσθήκης $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στις φυσικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών ...	27
4.2.4 Επίδραση της προσθήκης $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στην αντοχή σε μονοαξονική θλίψη .....	30
4.2.5 Επίδραση της χρήσης των κεραμικών με την προσθήκη $\text{CaCO}_3$ και $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στον κατασκευαστικό τομέα.....	31
4.2.6 Θερμική αγωγιμότητα .....	33

4.2.7 Ορυκτολογικές αναλύσεις – XRD.....	35
4.2.8 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR.....	37
4.2.9 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM .....	40
4.3 Μελέτη τοξικότητας πορώδων κεραμικών.....	42
4.3.1 Ποιότητα υγρών έκπλυσης της δοκιμής EN 12457-2 .....	42
4.3.2 Ποιότητα υγρών έκπλυσης της δοκιμής TCLP .....	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	47
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	52

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας .....	10
Σχήμα 3.2: Τυπική καμπύλη μονοαξονικής θλίψης, διαχωρίζοντας την ελαστική περιοχή από την περιοχή θραύσης του δοκιμίου και UCS την μέγιστη τιμή τάσης. ....	16
Σχήμα 4.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD των πυριτικών τελμάτων (KST), (1-Κλινόχλωρο ( $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ ), 2-Βιοτίτης ( $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ ), 3-Τρεμολίτης ( $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ), 4-Λιζαρδίτης ( $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$ ), 5-Φορστερίτης ( $Mg_2SiO_4$ ), 6-Διοψίδιος, ( $CaMgO_6Si_2$ ), 7-Αλβίτης ( $NaAlSi_3O_8$ ), 8-Πυρίτης ( $FeS_2$ ), 9-Μαγνητίτης ( $Fe_3O_4$ )). ....	22
Σχήμα 4.2: Φάσμα FTIR των πυριτικών τελμάτων (KST). ....	23
Σχήμα 4.3: Τιμές πυκνότητας κεραμικών 1 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.....	25
Σχήμα 4.4: Τιμές πορώδους κεραμικών 1 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.....	26
Σχήμα 4.5: Συσχετισμός μεταξύ υδατοαπορροφητικότητας και πορώδους.....	27
Σχήμα 4.6: Τιμές υδατοαπορροφητικότητας κεραμικών 1 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες. ..... <b>Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.</b>	
Σχήμα 4.7: Τιμές πυκνότητας κεραμικών 2 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.....	28
Σχήμα 4.8: Τιμές πορώδους κεραμικών 2 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.....	29
Σχήμα 4.9: Τιμές υδατοαπορροφητικότητας κεραμικών 2 <sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.....	29
Σχήμα 4.10: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του διαφορετικού % προσθήκης $Ca_3(PO_4)_2$ στην αντοχή των πορώδων κεραμικών. ....	31
Σχήμα 4.11: Επίδραση του διαφορετικού % προσθήκης $Ca_3(PO_4)_2$ στην μεταβολή της θερμική αγωγιμότητας. ....	33
Σχήμα 4.12: Ακτινοδιάγραμμα XRD των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (1- Κλινόχλωρο ( $Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ ), 2-Ανορθίτης ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), 4-Τρεμολίτης ( $Ca_2F_2Mg_5O_{22}Si_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $Mg_2SiO_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $H_4Mg_3O_9Si_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $AlFeH_2KMg_2O_{12}Si_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $CaMgO_6Si_2$ )). ....	35
Σχήμα 4.13: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορώδων κεραμικών με την προσθήκη 6% $CaCO_3$ τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), 3-Οξείδιο του ασβεστίου ( $CaO$ ), 4-	



Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ). ....	35
Σχήμα 4.14: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 12% $\text{CaCO}_3$ σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 3-Οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 6-Ερκυνίτης ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ )).....	36
Σχήμα 4.15: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ )). ....	36
Σχήμα 4.16: Ακτινοδιάγραμμα XRD των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και 6% και 12% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε θερμοκρασία έψησης 1020°C, (1- Απατίτης ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ ), 2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 3- Οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 6-Ερκυνίτης ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ), 10-Γύψος. ....	37
Σχήμα 4.17: Φάσματα FTIR των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST), σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.....	38
Σχήμα 4.18: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6% $\text{CaCO}_3$ σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες έψησης. ....	38
Σχήμα 4.19: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με προσθήκη 6% και 12% $\text{CaCO}_3$ , σε θερμοκρασία έψησης 1020°C. ....	39
Σχήμα 4.20: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες έψησης.....	40
Σχήμα 4.21: Φάσματα FTIR των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6% και 12% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε θερμοκρασία έψησης 1020°C. ....	40
Σχήμα 4.22: Ανάλυση μικροδομής των κεραμικών που αποτελούνται από α) Πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη β) 6% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ και γ) 12% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε θερμοκρασία έψησης 1020°C.....	41
Σχήμα 4.23: Ημιποσοτική ανάλυση EDS των κεραμικών που αποτελούνται από α) πυριτικά τέλματα (KST) και β) των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ σε θερμοκρασία έψησης 1020°C.....	42

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Είδη και χαρακτηριστικά των κεραμικών (Κρητικάκη & Κομνίτσας, 2024).....	4
Πίνακας 3.1: Αναλογίες περιεκτικότητας των πρώτων υλών για την 1 <sup>η</sup> ομάδα και ονομασία δοκιμίων. ....	11
Πίνακας 3.2: Αναλογίες περιεκτικότητας των πρώτων υλών για την 2 <sup>η</sup> ομάδα και ονομασία δοκιμίων. ....	11

Πίνακας 3.3: Στάδια και συνθήκες παραγωγής κεραμικών. ....	12
Πίνακας 3.4: Βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών τοξικότητας.....	19
Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση (wt.%) των KST. ....	21
Πίνακας 4.2: Ιδιότητες κεραμικών 2 <sup>ης</sup> ομάδας.....	24
Πίνακας 4.3: Φυσικές ιδιότητες της 1 <sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 900 °C και 950 °C.....	25
Πίνακας 4.4: Φυσικές ιδιότητες της 1 <sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 1000 °C και 1020 °C.....	25
Πίνακας 4.5: Φυσικές ιδιότητες της 2 <sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 900 °C και 950 °C.....	28
Πίνακας 4.6: Φυσικές ιδιότητες της 2 <sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 1000 °C και 1020 °C.....	28
Πίνακας 4.7: Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη σε κάθε θερμοκρασία πύρωσης. ....	30
Πίνακας 4.8: Έλεγχος φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των πορωδών κεραμικών σύμφωνα με το πρότυπο CNS 382.....	32
Πίνακας 4.9: Έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων πορωδών κεραμικών σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C62.....	32
Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα θερμικής αγωγιμότητας με την προσθήκη διαφορετικών αφοριστικών παραγόντων.....	33
Πίνακας 4.11: Σύγκριση των ιδιοτήτων και θερμοκρασίας έψησης διαφορετικών πορώδων υλικών..	34
Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής έκλυσης EN 12457-2 και οριακές τιμές 2003/33/EK* για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, για αθροιστική αναλογία L/S = 10 L/kg (σε mg/kg ξηράς ουσίας).....	43
Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής έκλυσης TCLP. ....	44
Πίνακας Π.1: Αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων των διαστάσεων και βάρους των κεραμικών 1 <sup>ης</sup> ομάδας σε όλα τα στάδια.....	53
Πίνακας Π.2: Αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων των διαστάσεων και βάρους των κεραμικών 2 <sup>ης</sup> ομάδας σε όλα τα στάδια.....	54

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 3.1: Πυριτικά τέλματα επίπλευσης μετά από λειοτρίβηση. ....	9
Εικόνα 3.2: α) Μήτρα μορφοποίησης και β) Υδραυλική πρέσα συμπίεσης. ....	12
Εικόνα 3.3: α) Πεπιεσμένο ωμό δοκίμιο β) Ψημένο κεραμικό δοκίμιο στους 900 °C με 12% CaCO <sub>3</sub> γ) Ψημένα κεραμικά δοκίμια στους 1020 °C με 2% και 6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> αντίστοιχα. ....	13
Εικόνα 3.4: α) Δοκίμια και υγρό εμβαπτισμού τοποθετημένα μέσα στον ξηραντήρα, β) Μέτρηση μάζας εμβαπτισμένου δοκιμίου εντός νερού και γ) Μέτρηση εμβαπτισμένης μάζας δοκιμίου εκτός νερού..	14
Εικόνα 3.5: α) Σύστημα δοκιμής σε μονοαξονική θλίψη με μηχανή TRI-SCAN 50 και β) Αστοχία δοκιμίου σε μονοαξονική θλίψη.....	15

Εικόνα 3.6: α) Μηχάνημα Hot Disk και β) Κεραμικά δείγματα ανάμεσα στον αγωγίμο διπλό αισθητήρα. ....	17
Εικόνα 3.7: Τοποθετημένο άψητο δείγμα σε δειγματοφορέα. ....	17
Εικόνα 3.8: α) Πιεσμένη ταμπλέτας αλεσμένου δείγματος με αλεσμένο KBr, β) Φασματόμετρο υπερύθρου Perkin Elmer 1000. ....	18
Εικόνα 3.9: α) Μέτρηση pH δείγματος και β) Συσκευή ανάμιξης. ....	20

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στις μέρες μας η ζήτηση για πρώτες ύλες και κυρίως για ορυκτά και μέταλλα αυξάνεται ραγδαία λόγω της έντονης ζήτησης σε καταναλωτικά προϊόντα, ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά είδη. Η παγκόσμια αυτή ζήτηση έχει ως απότοκο την αύξηση της εξορυκτικής παραγωγής και της παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων εξόρυξης, που σύμφωνα με την ImarcGroup που εξετάζει το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς διαχείρισης αποβλήτων εξόρυξης, ήταν 209.5 δισεκατομμύρια τόνους το 2023 και αναμένονται να αυξηθούν έως 308.9 δισεκατομμύρια τόνους μέχρι το 2032, παρουσιάζοντας ρυθμό αύξησης (CAGR) 4.3% κατά την περίοδο 2024-2032. Οι ποσότητες αυτές, όπως είναι αναμενόμενο, εγείρουν περιβαλλοντικές ανησυχίες και κλονίζουν την ζήτηση για ασφαλή και βιώσιμη διαχείριση των αποβλήτων. Έτσι, τις τελευταίες δεκαετίες οι εξορυκτικές βιομηχανίες προωθούν και συμβάλλουν στην παγκόσμια μετάβαση προς την βιωσιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, ακολουθούν τους κανόνες της βιώσιμης ανάπτυξης και υιοθετούν τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, ενώ αξιοποιούν και αποθηκεύουν ασφαλώς τα παραγόμενα απόβλητα. Τέλος, επενδύουν στην ανακύκλωση και την επαναχρησιμοποίηση των εξορυκτικών αποβλήτων.

Ένας τομέας στο οποίο υπάρχει ενδιαφέρον για την επαναχρησιμοποίηση των εξορυκτικών αποβλήτων είναι η βιομηχανία παραγωγής δομικών υλικών και ιδιαίτερα ελαφρών δομικών υλικών με θερμομονωτικές ιδιότητες.

Οι Pan et al. (2022) διερεύνησαν την παραγωγή κυλινδρικών ελαφροβαρών θερμομονωτικών υλικών που μπορούν να αξιοποιηθούν ως μονωτικά υλικά χρησιμοποιώντας ως κύρια πρώτη ύλη απορρίμματα γρανίτη και καρβίδιο πυριτίου (SiC) ως αφροποιητικό παράγοντα για να επιτευχθεί η παραγωγή του CO<sub>2</sub>. Το μείγμα ακόμα περιείχε άργιλο και αστρίους καθώς σε συνδυασμό με την θερμοκρασία οξείδωσης του SiC επιτυγχανόταν η κατάλληλη θερμοκρασία τήξης των πρώτων υλών με αποτέλεσμα υψηλό πορώδες και μικρό μέγεθος πόρων στα τελικά προϊόντα. Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών τους δοκιμών έδειξαν πως τα δοκίμια παρουσιάζουν πορώδες 73.8% στους 1200 °C, αντοχή σε μονοαξονική θλίψη 18.2 MPa και υδατοαπορροφητικότητα 0.36%.

Οι Ji et al. (2019) πρότειναν την δυνατότητα αξιοποίησης αποβλήτων ορυκτοβάμβακα (mineral wool waste) και αποβλήτων γυαλιού για την παραγωγή αφρωδών κεραμικών. Τα πρόσθετα υλικά περιλάμβαναν ανθρακικό ασβέστιο (CaCO<sub>3</sub>), βόρακα (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 10H<sub>2</sub>O) και φωσφορικό νάτριο (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>12H<sub>2</sub>O) επιτυγχάνοντας έτσι ρευστότητα, αφριστικότητα και σταθερότητα αντίστοιχα. Μετά από αξιολόγηση των πειραματικών αποτελεσμάτων τους, συμπέραναν πως με την αύξηση του % του βόρακα και του ανθρακικού ασβεστίου η πυκνότητα μειώνεται καθώς ο βόρακας επιτρέπει την διαφυγή των αερίων, ενώ το CaCO<sub>3</sub> συντελεί στην παραγωγή αερίων (CO<sub>2</sub>) σχηματίζοντας πορώδη δομή. Η αύξηση του γυαλιού οδήγησε σε καλύτερη τήξη και πιο ομοιόμορφη δομή του δοκιμίου καθώς το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> που προσέφερε ο ορυκτοβάμβακας βοήθησε στην σταθεροποίηση της δομής, αλλά σε μεγάλες ποσότητες αύξησε την πυκνότητα. Συμπερασματικά, ο συνδυασμός βόρακα (20 wt%) και ανθρακικού ασβεστίου (1–2 wt%) σε θερμοκρασία 800 °C οδήγησε σε ομοιόμορφη δομή με χαμηλή πυκνότητα, βελτιώνοντας τις θερμομονωτικές ιδιότητες του υλικού.

Οι Kritikaki et al. (2016) χρησιμοποίησαν ιπτάμενη τέφρα κατηγορίας C, ερυθρά ιλύ και σκωρία παραγωγής σιδηρονικελίου για την παρασκευή υαλοκεραμικών  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Για να παράξουν το γυαλί τοποθέτησαν τις πρώτες ύλες σε χωνευτήρια αλουμίνας και τα θέρμαναν στους 1300 °C και στους 1500 °C για 2 ώρες ενώ στη συνέχεια το υλικό χυτεύτηκε σε καλούπια από ανοξείδωτο χάλυβα. Για την μείωση του σημείου τήξεως των υλικών πρόσθεσαν βόρακα και ανθρακικό νάτριο. Μόλις το γυαλί ψύχθηκε, το λειοτρίβησαν και συμπίεσαν την σκόνη μονοαξονικά στα 60 MPa παράγοντας δοκίμια σε μορφή δίσκων. Έπειτα ξήραναν τα δοκίμια στους 110 °C και τα θέρμαναν για 2 ώρες σε θερμοκρασία μεταξύ 800 °C και 1000 °C. Από τον καθορισμό και την αξιολόγηση των φυσικοχημικών, των μηχανικών ιδιοτήτων και την ανάλυση της μικροδομής τους συμπεραίνεται πως αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υαλοκεραμικά με χρήσιμες ιδιότητες.

Οι Huang et al. (2023) παρασκεύασαν πορώδη κεραμικά με σκωρία αλουμινίου ως πρώτη ύλη και βλαστούς καλαμποκιού ως παράγοντα σχηματισμού πόρων, δημιουργώντας ένα χαλαρό και ομοιόμορφο δείγμα μετά την πύρωση. Τα ευρήματα αποκάλυψαν ότι οι βλαστοί καλαμποκιού προώθησαν το σχηματισμό δυο μορφών πόρων. Ειδικότερα, πόροι μικρού μεγέθους που παράγονται από την αντίδραση μεταξύ καλαμποκιού και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες και πόροι νανοκλίμακας που αφήνουν οι υδρατμοί στα κολλοειδή κανάλια. Τέλος, το δείγμα χαρακτηρίστηκε με ειδική επιφάνεια 174.83 m<sup>2</sup>/g, πορώδες 0.58 cm<sup>3</sup>/g και μέσο μέγεθος πόρων 124.65 nm.

Οι Lou et al. (2023) επισήμαναν την συμβολή των πορωδών κεραμικών στην κατασκευαστική βιομηχανία ως μονωτικά υλικά. Σημείωσαν πως εάν τα πορώδη κεραμικά έχουν μεγάλο αριθμό κλειστών πόρων τότε εμποδίζουν και μειώνουν την μεταφορά θερμότητας σε μεγάλο ποσοστό.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

### 2.1 Κεραμικά

Τα κεραμικά υλικά αποτελούνται από ενώσεις μεταξύ μετάλλων, αμέταλλων και μη μεταλλικών στερεών συνήθως οξειδία, νιτρίδια και καρβίδια, τα οποία έχουν υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), με συγκεκριμένες ιδιότητες. Πιο αναλυτικά, οι οργανικές ή ανόργανες χημικές ουσίες οδηγούνται στην κατάλληλη τεχνική μορφοποίησης (ξηρή, υγρή, ημι-πλαστική) σε κατάλληλες συνθήκες θέρμανσης, όπου και διαμορφώνουν την ανάλογη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση. Μερικές από τις γενικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα κεραμικά είναι:

- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες
- Υψηλό σημείο τήξης
- Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα
- Χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Αντίσταση στην διάβρωση
- Ψαθυρή συμπεριφορά
- Δυσθραυστότητα

Η παρουσία των υλικών αυτών στην καθημερινή ζωή που ανθρώπου δεν αποτελούσε σημείο αυξημένου ενδιαφέροντος λόγω των «αστοχιών» πόρων στο εσωτερικό τους και της ψαθυρής συμπεριφοράς τους. Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της επιστήμης τα τελευταία χρόνια μεγάλο ενδιαφέρον παρουσίασαν οι ειδικές ιδιότητες και η συμπεριφορά των πορωδών κεραμικών.

### 2.2 Κατάταξη κεραμικών

Τα κεραμικά υλικά κατηγοριοποιούνται σε **(α)** Παραδοσιακά κεραμικά (Traditional Ceramics) και **(β)** Προηγμένα κεραμικά (Advanced Ceramics). Στα παραδοσιακά κεραμικά περιλαμβάνονται τα αντικείμενα που προέρχονται από αργιλοπυριτικά υλικά, όπως τα κεραμίδια και τα τούβλα, ενώ προηγμένα κεραμικά αναφέρονται σε πρωτότυπα υλικά που είναι χρήσιμα λόγω των εξειδικευμένων συνδυαστικών ιδιοτήτων τους όπως θερμικές, ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η κατάταξη των κεραμικών καθώς και οι εφαρμογές και οι ιδιότητες της κάθε κατηγορίας (Κρητικάκη & Κομνίτσας, 2024).

Πίνακας 2.1: Είδη και χαρακτηριστικά των κεραμικών (Κρητικάκη & Κομνίτσας, 2024).

	Κατηγορία	Υλικό	Εφαρμογή	Ιδιότητες
Παραδοσιακά κεραμικά	Προϊόντα αγγειοπλαστικής	Πορσελάνη μαλακή/σκληρή, πυροχρώματα	Είδη εστίασης, πλακίδια, είδη υγιεινής, ηλεκτρονικοί μονωτές	Χαμηλή μηχανική αντοχή Χαμηλή αντοχή σε θλίψη Χαμηλή δυσθραυστότητα Χαμηλό μέτρο ελαστικότητας Μέτρια θερμοκρασία χρήσης ( $<1100^{\circ}\text{C}$ )  Μέτρια αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά και χαμηλό κόστος
	Προϊόντα κεραμουργείας	Πηλός	Τούβλα, κεραμίδια, πλακίδια δαπέδου	
	Κοπτικά λειαντικά	Αλούμινα, καρβίδια πυριτίου – βολφραμίου, διαμάντι	Εργαλεία κοπής, εργαλεία λείανσης	
	Πυρίμαχα	Αλούμινα, αργιλοπυριτικά, μαγνησία, σπινέλιος	Επενδύσεις φούρνων, καλούπια για χύτευση μετάλλων	
Προηγμένα κεραμικά	Γυαλιά	Γυαλί, υαλοκεραμικά, υαλώματα	Γυάλινα είδη, υαλοπίνακες, εφυαλωμένα αντικείμενα	Υψηλή μηχανική αντοχή και αντοχή σε θλίψη,  Χαμηλή έως μέτρια δυσθραυστότητα, Υψηλό μέτρο ελαστικότητας, Υψηλή θερμοκρασία χρήσης ( $>3000^{\circ}\text{C}$ ),  Υψηλή αντοχή σε διάβρωση και μηχανική φθορά και μέτριο έως υψηλό κόστος
	Τσιμέντα	Υδραυλική κονία από άσβεστο, αλούμινα, πυριτία	Δομικά προϊόντα	
	Τεχνικά κεραμικά	Οξείδια, καρβίδια, νιτρίδια, βορίδια, σύνθετα κεραμικά	Σε πολλούς τομείς των νέων τεχνολογιών	
	Ηλεκτρονικά κεραμικά	Οξείδια, νιτρίδια, σύνθετες ενώσεις	Μονωτές, υλικά υποστρωμάτων, κυκλώματα	

## 2.3 Πορώδη κεραμικά

Είναι γνωστό πως το πορώδες υπάρχει σε όλα τα κεραμικά που παράγονται με μορφοποίηση της κόνεως μέσω συμπίεσης, υπό την επίδραση της θερμότητας. Οι πόροι εμφανίζονται είτε ανοιχτοί στην επιφάνεια (ανοικτό πορώδες) είτε εγκλωβισμένοι στο εσωτερικό της δομής του δοκιμίου (κλειστό πορώδες). Το δίκτυο των πόρων επιδρά στη μείωση της μηχανικής αντοχής και της πυκνότητας αλλά και στην αύξηση της διαπερατότητας.

Τα πορώδη κεραμικά βρίσκουν όλο και περισσότερες προηγμένες εφαρμογές σε πολλούς βασικούς τομείς με καινοτόμο και αναπτυξιακό χαρακτήρα και στοχεύουν στην τεχνολογική εξέλιξη και την αυξημένη ζήτηση για βιωσιμότητα. Μπορούν να χαρακτηριστούν ευέλικτα προϊόντα με πολλαπλές εφαρμογές, αφού έχουν την δυνατότητα να ανταπεξέρθουν και να προσαρμοστούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές και απαιτήσεις απόδοσης, καλύπτοντας διαφορετικές ανάγκες του κάθε κλάδου. Με βάση την εκάστοτε εφαρμογή για την οποία προορίζονται, προκύπτουν διαφορετικές απαιτήσεις για το πορώδες, το οποίο πρέπει να έχει συγκεκριμένες τιμές. Η ρύθμιση του πορώδους κατά βούληση μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη επιλογή του αρχικού υλικού, την επιλογή της μεθόδου μορφοποίησης και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης.

Μερικές από αυτές τις εφαρμογές αναφέρονται παρακάτω:

**Ιατρικές εφαρμογές:** Τα πορώδη υλικά αποτελούν αντικείμενα όπου απαντούν σε ιατρικά μοσχεύματα και συσκευές με στόχο την βιοσυμβατότητα, την βιοδραστικότητα και την επιτυχή αποκατάσταση.

**Βιομηχανικές Εφαρμογές:** Η ενσωμάτωση πορωδών κεραμικών σε βελτιωμένες τεχνικές κατασκευής όπως φίλτρα υψηλής θερμοκρασίας, φορείς καταλυτών, φίλτρα ύδρευσης, κελιά καυσίμων, συστήματα αποθήκευσης ενέργειας σε συνδυασμό με την υψηλή τεχνολογία έχουν ως στόχο την αυξημένη απόδοση και την ανθεκτικότητα των νέων υλικών.

**Ανάπτυξη υλικών υψηλής απόδοσης:** Η ζήτηση σε υλικά με προηγμένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες οδηγεί στην κατασκευή των πορωδών κεραμικών που ανταποκρίνονται στις πιο απαιτητικές εφαρμογές, όπως η αεροδιαστημική και η ηλεκτρονική.

## 2.4 Μέγεθος πόρων

Όσον αφορά στο μέγεθος και το σχήμα των πόρων προκύπτουν διαφορετικοί συνδυασμοί ανάλογα με την μέθοδο μορφοποίησης και τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης. Αποτελεί ένα χαρακτηριστικό το οποίο είναι πάντα εμφανές στα κεραμικά και ανάλογα με τις εφαρμογές, μπορεί να προσαρμοστεί με την βέλτιστη ρύθμιση και κατανομή της πορώδους δομής με αλλαγές στην γεωμετρία την επιλογή των υλικών και την διαδικασία παρασκευής.

Τα πορώδη υλικά μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη υλικά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων που διαθέτουν, που ορίζεται από τον IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Τυπικά, υλικά με πόρους μικρότερους από 2 nm ορίζονται ως μικροπορώδη (περιοχή της νανοδιήθησης και αντίστροφης ώσμωσης), οι πόροι στην περιοχή μεταξύ 2 nm και 50 nm ορίζονται ως μεσοπορώδη (περιοχή της υπερδιήθησης) και τα μακροπορώδη (περιοχή της μικροδιήθησης) είναι εκείνοι που έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 50 nm. (Kritikaki et al., 2016).



Ωστόσο, τέτοιοι μικρο-, μεσόποροι που έχουν κατηγοριοποιηθεί είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναπαραχθούν στον πραγματικό κόσμο και οι εφαρμογές αυτών των μικροπόρων είναι ασαφείς. Έτσι, οι πόροι επαναπροσδιορίζονται ως μεγάλοι πόροι (διάμετρος πόρων,  $d > 100 \mu\text{m}$ ), μεσαίοι πόροι ( $1 \mu\text{m} < d < 100 \mu\text{m}$ ) και μικροί πόροι ( $d < 1 \mu\text{m}$ ).

Οι πόροι μπορεί να είναι ανοιχτοί, σε μορφή καναλιών διασυνδεδεμένοι και σε ορισμένες περιπτώσεις κλειστοί. Επιπρόσθετα, η κατανομή μεγέθους των πόρων παρουσιάζει διαφορετικές μορφές (ομοιομορφη, στενή) ανάλογα με το αρχικό μέγεθος των κόκκων, τη μέθοδο μορφοποίησης ή τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης.

## 2.5 Παράγοντες τήξης

Συλλιπάσματα ("flux agents") είναι τα υλικά που προστίθενται στη μάζα ή στο υάλωμα (glaze) για να μειώσουν τη θερμοκρασία τήξης και να διευκολύνουν τη υαλοποίηση (vitrification). Οι παράγοντες τήξης είναι απαραίτητοι στη διαδικασία παραγωγής κεραμικών, καθώς συμβάλλουν στη βελτίωση της υφής, της στιλπνότητας και της αντοχής του τελικού προϊόντος.

Τα συλλιπάσματα επιτυγχάνουν:

1. **Μείωση της Θερμοκρασίας Τήξης:** Βοηθούν στη μείωση της θερμοκρασίας κατά την οποία τα υλικά του κεραμικού συντήκονται, κάνοντάς τα πιο οικονομικά στην παραγωγή.
2. **Σύντηξη και Πυκνότητα:** Προάγουν την υαλώδη μορφή, κάνοντας το κεραμικό πιο ανθεκτικό και συμπαγές.
3. **Βελτίωση της Εμφάνισης:** Προσδίδουν ομοιομορφία, στιλπνότητα και διαφάνεια στο υάλωμα.

Κοινά συλλιπάσματα κατά την παραγωγή κεραμικών είναι:

1. **Βόριο:** Το οξείδιο του βορίου ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) είναι συχνά βασικός παράγοντας τήξης σε υαλώματα χαμηλής θερμοκρασίας.
2. **Λεπτοδιαμερισμένα Ορυκτά:** π.χ. ο καολίνης, ή ο τάλκης, που περιέχουν φυσικά flux συστατικά.
3. **Οξείδια Μετάλλων:** Όπως το νάτριο ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), το κάλιο ( $\text{K}_2\text{O}$ ) και το ασβέστιο ( $\text{CaO}$ ). Οξείδια όπως το μαγνήσιο ( $\text{MgO}$ ) ή ο ψευδάργυρος ( $\text{ZnO}$ ) χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της σύστασης του υαλώματος.

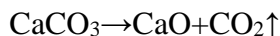
Μερικές εφαρμογές των παραγόντων τήξης αποτελούν τα κεραμικά πλακίδια με στόχο την μέγιστη αντοχή και λάμψη, οι πορσελάνες για την διατήρηση της υψηλής πυκνότητας και οπτικής διαφάνειας αλλά και τα υαλώματα κεραμικών για την προστασία και την διακόσμηση αυτών.

## 2.6 Πρόσθετα υλικά δημιουργίας πορώδους δομής

Η προσθήκη **ανθρακικού ασβεστίου** ( $\text{CaCO}_3$ ) στη μάζα των κεραμικών χρησιμοποιείται για τη δημιουργία πορώδους δομής λόγω της θερμικής διάσπασης του κατά τη διάρκεια της έψησης. Αυτός ο μηχανισμός βασίζεται σε φυσικές και χημικές διαδικασίες (Wang et al., 2018):

### 1. Θερμική Διάσπαση του Ανθρακικού Ασβεστίου

Όταν το ανθρακικό ασβέστιο θερμαίνεται σε θερμοκρασίες άνω των  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ , διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) και διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ):



- Το  $\text{CO}_2$  που απελευθερώνεται δημιουργεί φυσαλίδες αερίου μέσα στο κεραμικό υλικό, σχηματίζοντας πόρους.

### 2. Διαμόρφωση Πορώδους Δομής

- Διεύρυνση Πόρων: Οι φυσαλίδες  $\text{CO}_2$  διευρύνουν τα μικροκενά στο υλικό.
- Ελεγχόμενη Δομή: Η ποσότητα του ανθρακικού ασβεστίου καθορίζει το μέγεθος και την πυκνότητα των πόρων.

### 3. Ρόλος του $\text{CaO}$

Το παραγόμενο οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) μετά την διάσπαση μπορεί να αντιδράσει με άλλα συστατικά του μίγματος, βελτιώνοντας τη συνοχή του κεραμικού.

### 4. Λόγοι Χρήσης Πορώδων Κεραμικών

Η πορώδης δομή είναι επιθυμητή σε συγκεκριμένες εφαρμογές και έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μείωση του βάρους: Λιγότερο πυκνό υλικό.
- Μονωτικές ιδιότητες: Θερμική και ηχητική μόνωση.
- Φιλτραρίσματα: Πορώδη κεραμικά χρησιμοποιούνται ως φίλτρα για υγρά ή αέρια.
- Απορροφητικότητα: Ιδανικά για εφαρμογές όπως αποθήκευση νερού ή καταλυτικές διεργασίες.

### 5. Προσοχή κατά την Προσθήκη

- Υπερβολική ποσότητα  $\text{CaCO}_3$  μπορεί να οδηγήσει σε μηχανική αποδυνάμωση ή ανεπιθύμητες ρωγμές.
- Η ομοιόμορφη ανάμιξη είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της συνοχής της πορώδους δομής.

Η χρήση **βόρακα** ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) και **φωσφορικού ασβεστίου** ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) στη δημιουργία πορώδων κεραμικών συνδέεται με τη χημική τους συμπεριφορά κατά την έψηση και τον ρόλο τους στη διαμόρφωση πόρων και στη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού.

Ο **βόρακας** ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) είναι ένας ισχυρός παράγοντας τήξης και προσφέρει τα εξής:

#### 1. Μείωση της Θερμοκρασίας Σύντηξης

Κατά την καύση, ο βόρακας μειώνει τη θερμοκρασία τήξης των κεραμικών, επιτρέποντας την εύκολη διαμόρφωση του υλικού.

#### 2. Απελευθέρωση Αερίων

Ο βόρακας μπορεί να αποσυντίθεται και να απελευθερώνει πτητικά συστατικά, όπως νερό ή οξείδια, κατά τη θέρμανση. Αυτό δημιουργεί μικροκενά ή πόρους.

### 3. Υαλώδης Φάση

Ο βόρακας δημιουργεί υαλώδη φάση που μπορεί να σταθεροποιήσει τη δομή γύρω από τους πόρους, αποτρέποντας την κατάρρευση της δομής.

Το **φωσφορικό ασβέστιο** ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) έχει διαφορετικό μηχανισμό:

#### 1. Θερμική Αποσύνθεση

Κατά τη θέρμανση, το φωσφορικό ασβέστιο μπορεί να διασπαστεί, απελευθερώνοντας αέρια (π.χ.  $\text{CO}_2$ ) που σχηματίζουν πόρους.

#### 2. Δημιουργία Αδιάλυτων Φάσεων

Μπορεί να αντιδράσει με άλλα οξείδια του μείγματος (π.χ.  $\text{SiO}_2$  ή  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), σχηματίζοντας κρυσταλλικές φάσεις που περιβάλλουν και σταθεροποιούν την πορώδη δομή.

#### 3. Βιοσυμβατότητα

Σε πορώδη κεραμικά που προορίζονται για ιατρικές εφαρμογές (π.χ. οστικά εμφυτεύματα), το φωσφορικό ασβέστιο μιμείται τη χημεία του φυσικού οστού.

Ο συνδυασμός των δύο αυτών αντιδραστηρίων προσφέρει έναν συνδυασμό πλεονεκτημάτων, όπως: **α)** την δημιουργία πόρων όπου διαφορετικοί μηχανισμοί απελευθέρωσης αερίων (π.χ. από υγρασία,  $\text{CO}_2$  ή πτητικά συστατικά) αυξάνουν την πορώδη φύση, **β)** σταθεροποίηση της δομής όπου ο βόρακας σχηματίζει γυαλιστερή φάση, ενώ το φωσφορικό ασβέστιο συμβάλλει σε κρυσταλλικές ενισχύσεις **γ)** προσαρμογή ιδιοτήτων όπου επιτρέπει τον έλεγχο των μηχανικών, θερμικών και χημικών ιδιοτήτων του κεραμικού.

Μερικές από τις εφαρμογές αποτελούν τα φίλτρα Υγρών/Αερίων, με τα πορώδη κεραμικά να χαρακτηρίζονται για τις ικανότητες φιλτραρίσματος τους, την βιοϊατρική, όπου τα φωσφορικά πορώδη κεραμικά χρησιμοποιούνται σε εμφυτεύματα και υλικά υποκατάστασης οστού, αλλά και ως μονωτικά υλικά λόγω ότι οι πόροι βελτιώνουν τη θερμική μόνωση και μειώνουν το βάρος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει το κύριο μέρος της εργασίας όπου αναλύεται εκτενέστατα τόσο η διαδικασία προετοιμασίας των πορωδών κεραμικών όσο και ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω αναλύσεων.

### 3.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που επιλέχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια κατασκευής των πορωδών κεραμικών είναι τα πυριτικά τέλματα Kevitsa - Kevitsa Silicate Tailings (KST), ο βόρακας, ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), το φωσφορικό ασβέστιο ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) και το απιονισμένο νερό.

#### 3.1.1 Πυριτικά τέλματα (Kevitsa, Φινλανδίας)

Για την δημιουργία των κεραμικών χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη πυριτικά τέλματα του μεταλλείου της Kevitsa (KST), στην Φινλανδία ENICON008\*<sup>1</sup> χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο τα οποία προκύπτουν μετά την διαδικασία επίπλευσης στο μεταλλείο της Kevitsa στην Φινλανδία.



Εικόνα 3.1: Πυριτικά τέλματα επίπλευσης μετά από λειοτρίβηση.

Η εταιρεία Boliden, όπου και ανήκει το μεταλλείο επεξεργάζεται περίπου 9,5 εκατομμύρια τόνους θειούχου μεταλλεύματος ετησίως με επίπλευση. Μετά τον διαχωρισμό του κύριου προϊόντος Ni-Cu, τα απορρίμματα υποβάλλονται σε νέα επίπλευση για τον διαχωρισμό τους σε χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Το υψηλό κλάσμα περιέχει υψηλές ποσότητες θειούχων ορυκτών με κύριο συστατικό τον πυρροτίτη ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), και υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης κοβαλτίου και νικελίου. Τα δύο αυτά κρίσιμα μέταλλα αποτελούν και την κυριότερη πρώτη ύλη για την κατασκευή μπαταριών ηλεκτρικών αυτοκινήτων.

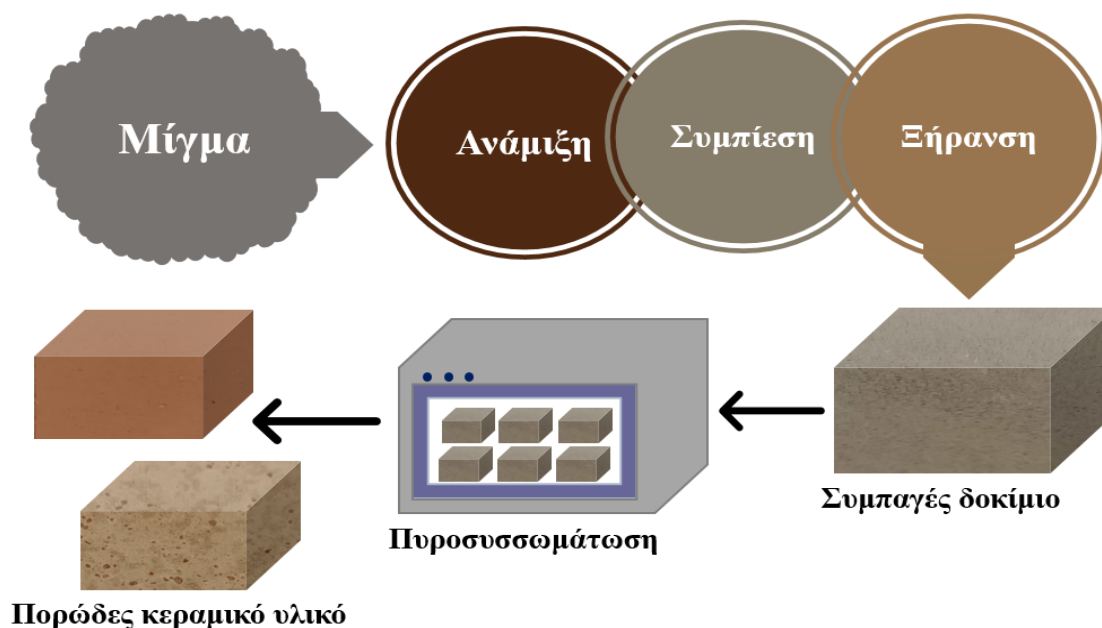
<sup>1</sup> Δείγμα στα πλαίσια του έργου Horizon Europe ENICON, “Sustainable processing of Europe’s low grade sulphidic and lateritic Ni/Co ores and tailings into battery grade metals”, <https://enicon-horizon.eu/>, Grant Agreement No.101058124

### 3.1.2 Πρόσθετα υλικά

Ως σύνθετα πρόσθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν εμπορικές πρώτες ύλες όπως, ο ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ) (καθαρότητα  $\geq 99.0\%$ , Sigma Aldrich, Germany) ο βόρακας, Brx ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ( $>99.5\%$  καθαρότητα) και το φωσφορικό ασβέστιο ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) τα οποία διατέθηκαν από το εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου.

### 3.2 Παρασκευή κεραμικών

Μια σύντομη αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας αποτελεί το Σχήμα 3.1, που περιγράφει εν συντομία τα στάδια παραγωγής πορωδών κεραμικών από πυριτικά τέλματα, των οποίων η ανάλυση θα ακολουθήσει στις επόμενες ενότητες.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας

#### 3.2.1. Αναμείξεις πρώτων υλών

Έπειτα από συνεχείς δοκιμές για την εύρεση των αναλογιών των συστατικών που θα χρησιμοποιούνταν στο πείραμα, αποφασίστηκε να προετοιμαστούν δύο τύποι δειγμάτων με διαφορετικές πρώτες ύλες. Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε να μελετηθεί η επίδραση δυο διαφορετικών παραμέτρων σχηματισμού πόρων, του φωσφορικού ασβεστίου και του ανθρακικού ασβεστίου και την ανάμιξη των με πυριτικά τέλματα για την παραγωγή πορωδών κεραμικών.

Στους παρακάτω πίνακες (*Πίνακας 3.1 & Πίνακας 3.2*) παρουσιάζονται οι αναλογίες κατά βάρος (wt.%) των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η αντιστοίχιση τους με τις χαρακτηριστικές ονομασίες των δοκιμίων

Πίνακας 3.1: Αναλογίες περιεκτικότητας των πρώτων υλών για την 1<sup>η</sup> ομάδα και ονομασία δοκιμίων.

1 <sup>η</sup> Ομάδα δειγμάτων			
Δείγμα	Μείγμα		
	Κύρια συστατικά υλικά (wt.%)	Πρόσθετα υλικά (wt.%KST)	
Ονομασία	Πυριτικά τέλματα (KST)	CaCO <sub>3</sub>	Borax
#S <sub>control</sub>	100	0	0
#S1.1	50	50	0
#S1.2	50	50	5
#S1.3	100	2	5
#S1.4	100	6	5
#S1.5	100	10	5
#S1.6	100	12	5

Πίνακας 3.2: Αναλογίες περιεκτικότητας των πρώτων υλών για την 2<sup>η</sup> ομάδα και ονομασία δοκιμίων.

2 <sup>η</sup> Ομάδα δειγμάτων		
Δείγμα	Μείγμα	
	Κύρια συστατικά υλικά (wt.%)	Πρόσθετα υλικά (wt.%KST)
Ονομασία	Πυριτικά τέλματα (KST)	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
#S2.1	100	2
#S2.2	100	6
#S2.3	100	10
#S2.4	100	12

### 3.2.2 Παραγωγή δοκιμίων

Για την παραγωγή των δοκιμίων εφαρμόστηκε η ξηρή μέθοδος μορφοποίησης με την βοήθεια της μονοαξονικής συμπίεσης. Αφού ζυγίστηκαν και αναμείχτηκαν οι πρώτες ύλες σε ξηρή μορφή για κάθε μια από τις δύο ομάδες στις διαφορετικές αναλογίες τους (Πίνακας 3.1 & Πίνακας 3.2), ακολούθησε η προσθήκη ενός μικρού ποσοστού υγρασίας (απιονισμένο νερό) της τάξης των 2.1 wt.% για την ενυδάτωση και την διαβροχή των κόκκων της αποξηραμένης κεραμικής σκόνης αλλά και την ευκολότερη μορφοποίησή τους. Έπειτα, μετά από επιθυμητή ανάμιξη, οι κεραμικές σκόνες τοποθετήθηκαν σε κυβική μεταλλική μήτρα διαστάσεων 5x5x5 cm<sup>3</sup> (Εικόνα 3.2 α)) ασκώντας δύναμη 10 μετρικούς τόνους (Metric tons) κάθετη στον άξονα. Η εφαρμογή μικρότερων πιέσεων θα είχε ως αποτέλεσμα την «κατάρρευση» του δοκιμίου, λόγω της ασύνδετης μικροδομής των κόκκων των υλικών.



α)



β)

Εικόνα 3.2: α) Μήτρα μορφοποίησης και β) Υδραυλική πρέσα συμπίεσης.

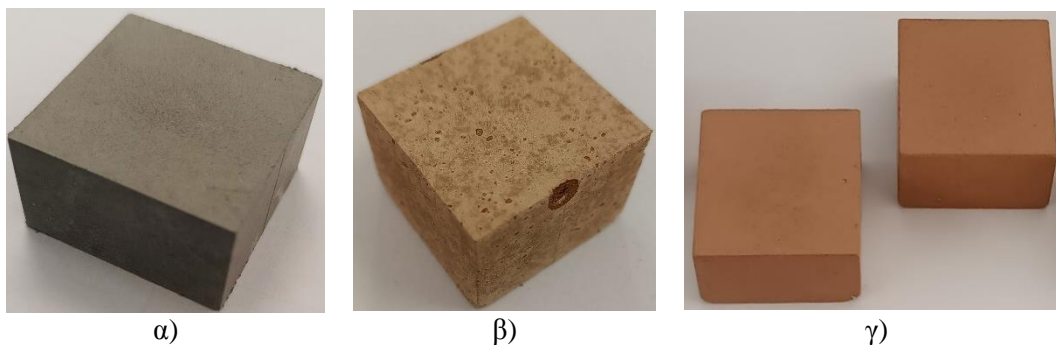
### 3.2.3 Παραγωγή κεραμικών

Το επόμενο στάδιο για την παραγωγή των κεραμικών αποτέλεσε την ξήρανση, καθώς η θερμοκρασία βοηθά στην εξάτμιση της υπάρχουσας υγρασίας και του εγκλωβισμένου νερού ώστε να μην προκληθεί διόγκωση των φυσαλίδων. Πιο αναλυτικά, η ξήρανση των δοκιμίων διήρκησε 12 ώρες στη θερμοκρασία των 110 °C και ύστερα ακολούθησε η μέτρηση των διαστάσεων (πλάτος και ύψος) και της μάζας όλων των δοκιμίων (Παράρτημα Π1 & Π2).

Στην συνέχεια της παραγωγικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε η έψηση των δοκιμίων σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών, Nabertherm LHT 08/17 στους (900-950-1000 και 1020 °C). Οι συνθήκες και τα στάδια που ακολουθηθήκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Στάδια και συνθήκες παραγωγής κεραμικών.

Διεργασία	Πορεία έψησης
<b>Στάδιο I: Προθέρμανση</b>	Θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 400 °C με ρυθμό 10 °C/min για 30 min.
<b>Στάδιο II : Γρήγορη έψηση</b>	Θέρμανση από τους 400 μέχρι τους 900 °C - 950°C - 1000 °C - 1020 °C με ρυθμό 5 °C/min.
<b>Στάδιο III : Πυροσυσσωμάτωση</b>	Αναμονή στους 900 °C -950 °C -1000 °C -1020°C για 1 h.
<b>Στάδιο IV : Γρήγορη ψύξη</b>	Γρήγορη ψύξη μέχρι να φτάσει στους 400 °C με ρυθμό 10 °C/min.
<b>Στάδιο V : Ψύξη φούρνου</b>	Φυσική ψύξη μέχρι να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου.



Εικόνα 3.3: α) Πεπιεσμένο ωμό δοκίμιο β) Ψημένο κεραμικό δοκίμιο στους 900 °C με 12%  $\text{CaCO}_3$  γ) Ψημένα κεραμικά δοκίμια στους 1020 °C με 2% και 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  αντίστοιχα.

### 3.3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

Στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για τη παραγωγή των κεραμικών (KST, ασβεστίτης) αλλά και στα παραγόμενα κεραμικά πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της χημικής και ορυκτολογικής τους σύστασης, των φυσικών τους ιδιοτήτων (προσδιορισμός πορώδους, πυκνότητας, υδατοαπορροφητικότητας), φασματοσκοπική ανάλυση υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, αλλά και αναλύσεις της θερμικής τους αγωγιμότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων τους (αντοχή σε θλίψη).

#### 3.3.1 Πορώδες – Πυκνότητα – Υδατοαπορροφητικότητα

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν περιλαμβάνουν τη μέτρηση της πορώδους δομής και συγκεκριμένα τον προσδιορισμό της φαινόμενης πυκνότητας, του φαινόμενου πορώδους αλλά και της υδατοαπορροφητικότητας με βάση το πρότυπο DIN EN 993-1.

Για την πραγματοποίηση του πειράματος αρχικά προσδιορίστηκε η αρχική μάζα των ψημένων δοκιμίων πάνω στον δίσκο του υδροστατικού ζυγού και στην συνέχεια όλα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα. Ο χρόνος παραμονής τους διήρκεσε 2 ώρες και εφαρμόστηκε κενό αέρος για να εξασφαλιστεί ότι όλος ο αέρας και οι ακαθαρσίες έχουν αφαιρεθεί από τους πόρους. Έπειτα, προστέθηκε το υγρό εμβαπτισμού (απιονισμένο νερό) μέχρι να πληρωθούν όλα τα δοκίμια με νερό κατά 20 mm. Για την ορθότητα και αποτελεσματικότητα της δοκιμής χρειάζεται τα δείγματα να παραμείνουν μέσα στο νερό για 2 ώρες ώστε να εξασφαλισθεί ότι το υγρό έχει διεισδύσει σε όλους τους ανοικτούς πόρους.

Κατόπιν, για τον υπολογισμό της μάζας των πόρων τα νωπά δείγματα αφαιρέθηκαν από το δοχείο και ζυγίστηκαν απευθείας στον δίσκο υδροστατικής ισορροπίας μέσα σε νερό ενώ στην συνέχεια αφού σκουπίστηκαν εξωτερικά ζυγίστηκαν ξανά προσδιορίζοντας έτσι τη μάζας των πόρων.

Με την βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων υπολογίζονται οι τιμές για την πυκνότητα, το φαινόμενο πορώδες και την υδατοαπορροφητικότητα:

Πυκνότητα:

$$\rho_b \left( \frac{kg}{L} \right) = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{liq} \quad (3.1)$$



Φαινόμενο πορώδης:

$$\varphi (\% v/v) = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \quad (3.2)$$

Υδατοαπορροφητικότητα:

$$W_a(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad (3.3)$$

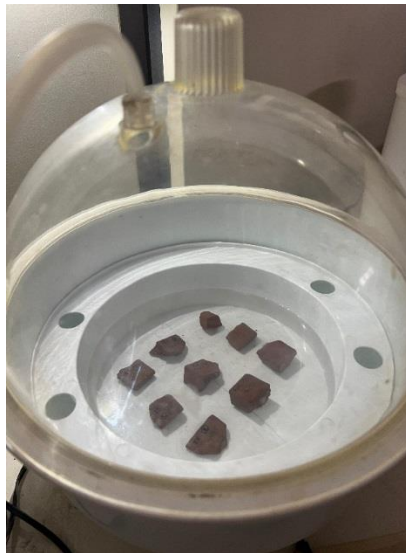
Όπου:

**m<sub>1</sub>**: μάζα του ξηρού δοκιμίου (g)

**m<sub>2</sub>**: φαινόμενη μάζα του εμβαπτισμένου δοκιμίου (g)

**m<sub>3</sub>**: μάζα του εμβαπτισμένου δοκιμίου (g)

**ρ<sub>liq</sub>**: πυκνότητα του υγρού εμβαπτισμού (g/cm<sup>3</sup>)



α)



β)

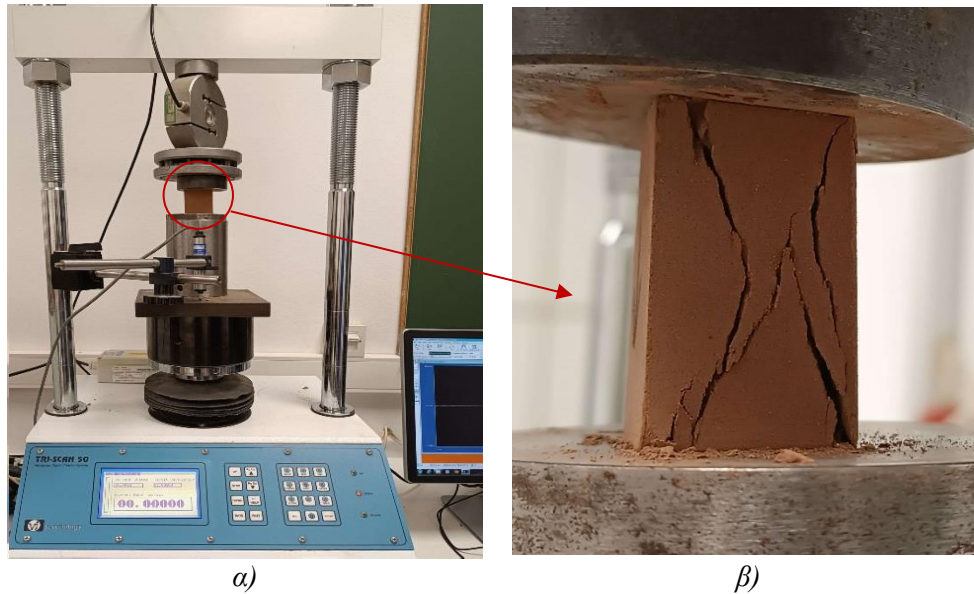


γ)

Εικόνα 3.4: α) Δοκίμια και υγρό εμβαπτισμού τοποθετημένα μέσα στον ξηραντήρα, β) Μέτρηση μάζας εμβαπτισμένου δοκιμίου εντός νερού και γ) Μέτρηση εμβαπτισμένης μάζας δοκιμίου εκτός νερού.

### 3.3.2 Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Η αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών πραγματοποιήθηκε μέσω θλιπτικής καταπόνησης στο εργαστήριο Μηχανικής Πετρωμάτων με την χρήση του μηχανήματος TRI-SCAN 50 Advanced Digital Triaxial System (50 kN) και με ρυθμό 0.2 mm/min. Την αντοχή κάθε κεραμικού δοκιμίου την προσδιορίζει η ικανότητα του να υποβάλλεται σε θλιπτικά φορτία και να μην αστοχεί. Για την αξιολόγηση αυτών των χαρακτηριστικών, κάθε δείγμα τοποθετείται ξεχωριστά στη στήλη φόρτισης, μεταξύ των πλακών φόρτισης και υποβάλλεται σε αξονικό φορτίο χωρίς πλευρική υποστήριξη. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τη βαθμιαία αύξηση του φορτίου έως ότου το δοκίμιο να αστοχήσει πλήρως στην υψηλότερη τιμή φορτίου.



Εικόνα 3.5: α) Σύστημα δοκιμής σε μονοαξονική θλίψη με μηχανή TRI-SCAN 50 και β) Αστοχία δοκιμίου σε μονοαξονική θλίψη.

Από την αποτύπωση των τιμών που λήφθηκαν από το καταγραφικό σύστημα προσδιορίστηκε το μέγιστο φορτίο αστοχίας, το οποίο διαιρώντας με την επιφάνεια φόρτισής του προκύπτει τελικά η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη.

Η μαθηματική σχέση που προσδιορίζει την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κάθε δοκιμίου είναι εκείνη που συνδέει το μέγιστο φορτίο που αντέχει κάθε δοκίμιο με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, όπου στην περίπτωση αυτή είναι η παρακάτω:

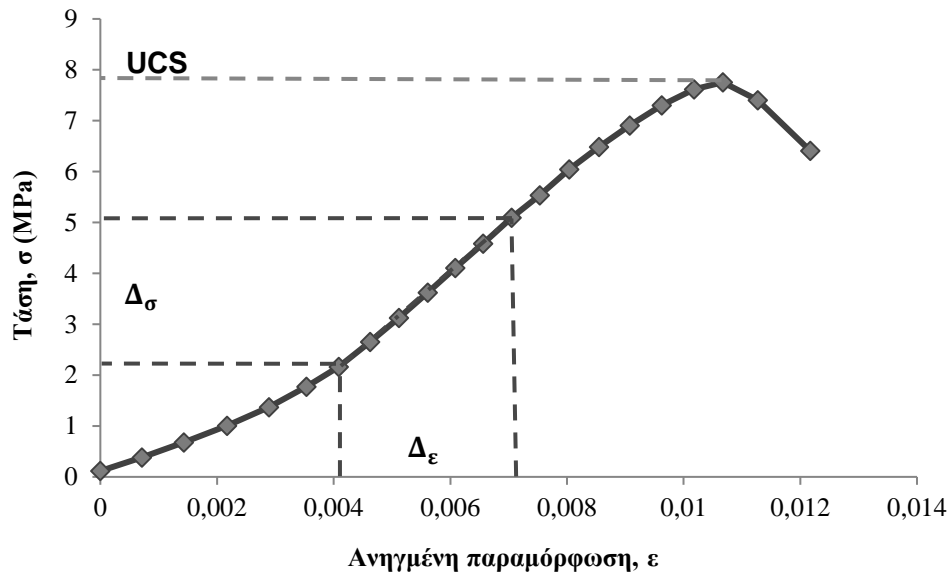
$$\sigma_c \text{ (MPa)} = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.4)$$

Όπου:

**F<sub>max</sub>**: Μέγιστο θλιπτικό φορτίο που δέχτηκε το δοκίμιο μέχρι να αστοχήσει (N)

**A**: Εμβαδόν επιφάνειας φόρτισης διατομής δοκιμίου (mm<sup>2</sup>)

Τέλος, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη μπορεί να εκτιμηθεί και από την καμπύλη τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης εντοπίζοντας την τιμή της αντοχής από τοπικό μέγιστο ενώ οι ελαστικές παράμετροι υπολογίζονται από την ελαστική περιοχή της καμπύλης όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Τυπική καμπύλη μονοαξονικής θλίψης, διαχωρίζοντας την ελαστική περιοχή από την περιοχή θραύσης του δοκιμίου και UCS την μέγιστη τιμή τάσης.

Το μέτρο ελαστικότητας (εφαπτομενικό) υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3.5)$$

Όπου:

$\Delta\sigma$ : Τιμές τάσης

$\Delta\varepsilon$ : Τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης

### 3.3.3 Θερμική αγωγιμότητα

Ο χαρακτηρισμός των θερμικών ιδιοτήτων των τελικών υλικών πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Δομημένου Περιβάλλοντος και Διαχείρισης Ενέργειας της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, με τη συσκευή Hot Disk Thermal Constants Analyzer (Θερμικός Δίσκος) και πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο TSP1500.

Σε αυτή την μέθοδο δύο δοκίμια ίδια σύστασης τοποθετούνται ανάμεσα σε ένα επίπεδο αισθητήρα, ενώ στην συνέχεια, ο αισθητήρας τροφοδοτείται με ηλεκτρικό ρεύμα, του οποίου αυξάνεται η θερμοκρασία και συγχρόνως καταγράφεται η εναλλαγή συναρτήσεων του χρόνου. Τα αποτελέσματα που θα λαμβάνονται βασίζονται στην παροδική αντίδραση θερμοκρασίας που παράγει το δοκίμιο από μια βαθμιδωτή θερμαινόμενη πηγή θερμότητας, έτσι όταν ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας είναι μικρός, το υλικό χαρακτηρίζεται ως καλό θερμομονωτικό.



α)



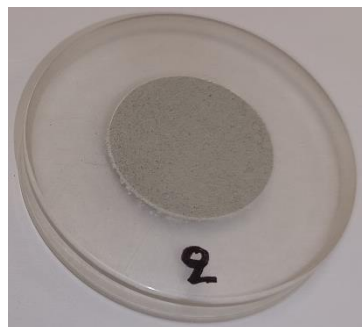
β)

Εικόνα 3.6: α) Μηχάνημα Hot Disk και β) Κεραμικά δείγματα ανάμεσα στον αγωγίμο διπλό αισθητήρα.

### 3.3.4 Μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων X - XRD

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης των κεραμικών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (XRD). Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας με το περιθλασίμετρο ακτίνων-X τύπου D8 Advance της εταιρείας Bruker AXS.

Για την εκτέλεση της μεθόδου το λειοτριβήθηκε με σκοπό την επίτευξη κοκκομετρίας 40 $\mu$ m και τοποθετήθηκε ομοιόμορφα στους ειδικούς δειγματοφορείς του περιθλασίμετρου και να καταγραφούν οι ανακλάσεις των κόκκων. Η ακτινοσκόπηση έγινε με λυχνία Cu υπό συνθήκες τάσης 35 kV, έντασης 35 mA, φάσμα σάρωσης από 4° - 70° , με βήμα 0,02° και χρόνο μέτρησης 0,4 sec/βήμα ή 1°/min. Τέλος, τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν και μελετήθηκαν με την βοήθεια του λογισμικού EVA DIFFRAC plus.



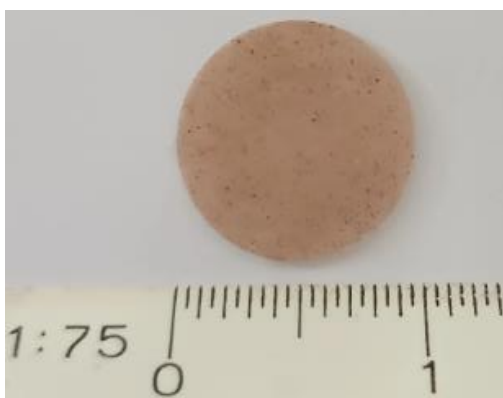
Εικόνα 3.7: Τοποθετημένο άγητο δείγμα σε δειγματοφορέα.

### 3.3.5 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier - FTIR

Η ποιοτική ανάλυση και ο προσδιορισμός της μοριακής δομής και η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο φασματοσκοπίας υπερύθρων μετασχηματισμού Fourier, και χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπερύθρου Spectrum 1000 του εργαστηρίου Ανάλυση Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων.

Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις από ένα όργανο που ονομάζεται ιντερφερόμετρο. Πρόκειται για μια διάταξη που αποτελείται από μια πλάκα κατασκευασμένη από υλικό το οποίο δεν απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, όπως το KBr. Ανάλογα με τις αποστάσεις των κατόπτρων (δέσμες που προκύπτουν) κάθε φορά, κατά την ένωση των δύο δεσμών παρατηρείται θετική ή αρνητική συμβολή και ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής, που προσφέρει την δυνατότητα γρήγορης λήψης πολλαπλών φασμάτων, επεξεργάζεται και αποθηκεύει τα δεδομένα από τις εντάσεις απορροφήσεων σε διάφορες συχνότητες, και εκτελεί τους μετασχηματισμούς Fourier, από τους οποίους προκύπτει το τελικό φάσμα IR. Πρόκειται για μία ταχύτατη μέθοδο με ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών, στην περιοχή  $4.000$  έως  $400\text{ cm}^{-1}$ , ίση περίπου με  $4\text{ cm}^{-1}$ . Τα φάσματα FTIR είναι φάσματα υψηλής ποιότητας (Βαλαβανίδης 2006).

Η προετοιμασία για την τεχνική FTIR περιλαμβάνει λειοτρίβηση του δείγματος και του βρωμιούχου καλίου (KBr) σε αναλογία 1:100 % wt. Εν συνεχεία, η ομοιόμορφη λεπτομερής μάζα τοποθετείται στην ειδική μήτρα μορφοποίησης η οποία συμπιέζεται με υδραυλική αντλία δίνοντας μια πιεσμένη ομοιόμορφη ταμπλέτα (pellet). Τέλος, τα αποτελέσματα που προκύπτουν δείχνουν το φάσμα των περιοχών συχνότητας που παρουσιάζει την ένταση σε σχέση με το μήκος κύματος.



α)



β)

Εικόνα 3.8: α) Πιεσμένη ταμπλέτας αλεσμένου δείγματος με αλεσμένο KBr, β) Φασματοόμετρο υπέρυθρου Perkin Elmer 1000.

### 3.3.6 Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης – SEM

Ο χαρακτηρισμός και εξέταση της επιφάνειας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με το μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope - SEM).

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης είναι ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία στη μελέτη της μορφολογίας και της σύστασης υλικών σε μικροσκοπική κλίμακα. Η λειτουργία του βασίζεται στη χρήση μιας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, η οποία παράγεται από ένα κανόνι ηλεκτρονίων και εστιάζεται στην επιφάνεια του δείγματος μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η δέσμη σαρώνει το δείγμα σε μοτίβο τύπου ράστερ, προκαλώντας την αλληλεπίδρασή της με τα άτομα της επιφάνειας. Από αυτή την αλληλεπίδραση παράγονται διάφορα σήματα, όπως τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE), που προσφέρουν πληροφορίες για τη μορφολογία της επιφάνειας, και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), που παρέχουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του υλικού. Επιπλέον, η εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας-X επιτρέπει τη στοιχειακή ανάλυση του δείγματος.

Τα παραγόμενα σήματα ανιχνεύονται και επεξεργάζονται για τη δημιουργία εικόνων υψηλής ανάλυσης, οι οποίες αποκαλύπτουν λεπτομέρειες σε νανο-κλίμακα. Η λειτουργία του SEM πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού, ώστε να αποτραπεί η σκέδαση των ηλεκτρονίων από μόρια αέρα, διασφαλίζοντας την ακρίβεια των μετρήσεων.

Το SEM βρίσκει εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα επιστημών, όπως η μελέτη βιολογικών δομών, η ανάλυση υλικών και η διερεύνηση μηχανισμών αστοχίας.

### 3.3.7 Πρότυπες δοκιμές προσδιορισμού τοξικότητας

Η αξιοποίηση των βιομηχανικών αποβλήτων όπως τα πυριτικά τέλματα, μπορεί να γίνει αφού αυτά υποβληθούν σε δοκιμές τοξικότητας ώστε να εκτιμηθούν τα τοξικά χαρακτηριστικά και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την διάθεση/αξιοποίηση τους. Ορισμένα χημικά στοιχεία όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο και το χρώμιο όταν συσσωρεύονται σε μεγάλη συγκέντρωση προκαλούν επιπτώσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Για να αξιολογηθούν οι δυνητικά επικίνδυνες αυτές συγκεντρώσεις γίνονται στατικές δοκιμές εκχύλισης όπως η EN 12457-2 (CEN, 2002) και η TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure) (US EPA, 1992).

Ειδικότερα στις περισσότερες μελέτες για τον χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων χρησιμοποιείται η δοκιμή EN 12457-2, (CEN, 2002) ώστε να ελεγχθεί εάν οι συγκεντρώσεις As, Cr, Ba, Mo, Se και άλλων στοιχείων είναι υψηλότερες από τις οριακές τιμές για τα αδρανή απόβλητα (Alvarez-Ayuso et al., 2006, Alvarez-Ayuso & Querol, 2008, Izquierdo et al., 2008, Mantis et al., 2005).

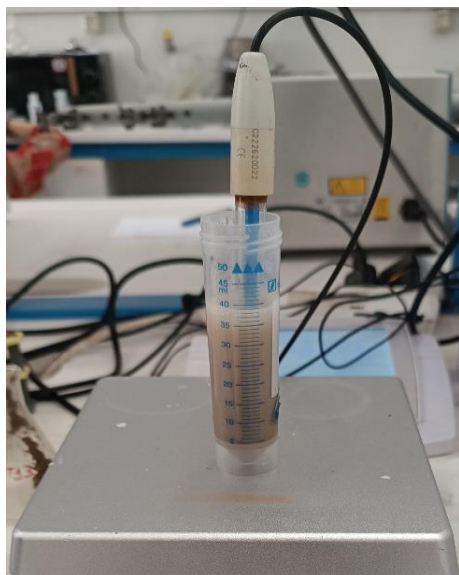
Η TCLP (US EPA, 1992) αποτελεί μια μέθοδο που προσομοιώνει την τοξικότητα των αποβλήτων κατά την διάθεση σε χωματερές στις οποίες λόγω της σήψης οικιακών αποβλήτων μπορεί να παραχθεί οξικό οξύ. Τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής αξιολογούνται με βάση τα επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων που έχει θέσει η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA) και αξιολογούν εάν απαιτείται να ληφθούν συγκεκριμένα μέτρα κατά τη διαχείριση των αποβλήτων.

Πίνακας 3.4: Βασικά χαρακτηριστικά των δοκιμών τοξικότητας.

	Δοκιμή	
	EN 12457-2	TCLP
<b>Μάζα δείγματος (g)</b>	5	5
<b>Υγρό μέσο εκχύλισης</b>	Απιονισμένο νερό	1 <sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης (CH <sub>3</sub> COONa + H <sub>2</sub> O) (pH 4.93) 2 <sup>ο</sup> διάλυμα εκχύλισης (CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> O) (pH 2.88)
<b>Λόγος υγρού/στερεού (L/S, L/kg)</b>	10	20
<b>Μέγεθος σωματιδίων</b>	<4 mm	<1 mm
<b>Χρόνος ανάμιξης</b>	24 h	18±2 h
<b>Ταχύτητα ανάμιξης</b>	10±2 rpm	30±2 rpm



Μετά από την εκχύλιση λαμβάνεται με φυγοκέντριση το υπερκείμενο υγρό, διηθείται ώστε το παραμένον στερεό να απομακρυνθεί και ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης των στοιχείων με ατομική απορρόφηση. Στην συνέχεια οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του διαλύματος συγκρίνονται με τα περιβαλλοντικά όρια για τον χαρακτηρισμό της τοξικότητας του αποβλήτου.



α)



β)

Εικόνα 3.9: α) Μέτρηση pH δείγματος και β) Συσκευή ανάμιξης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 4.1 Χαρακτηρισμός πυριτικών τελμάτων

#### 4.1.1 Χημική ανάλυση

Στον Πίνακα **4.1** παρουσιάζεται η χημική ανάλυση των πυριτικών τελμάτων KST με τη μορφή οξειδίων. Παρατηρείται μεγάλη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του πυριτίου, SiO<sub>2</sub> (44,7 wt.%) αλλά και άλλων οξειδίων όπως το οξείδιο του μαγνησίου, MgO (21,8 wt.%), οξείδιο του ασβεστίου, CaO (13,5 wt.%) και οξείδιο του σιδήρου, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11,5 wt.%).

Πίνακας 4.1: Χημική σύσταση (wt.%) των KST.

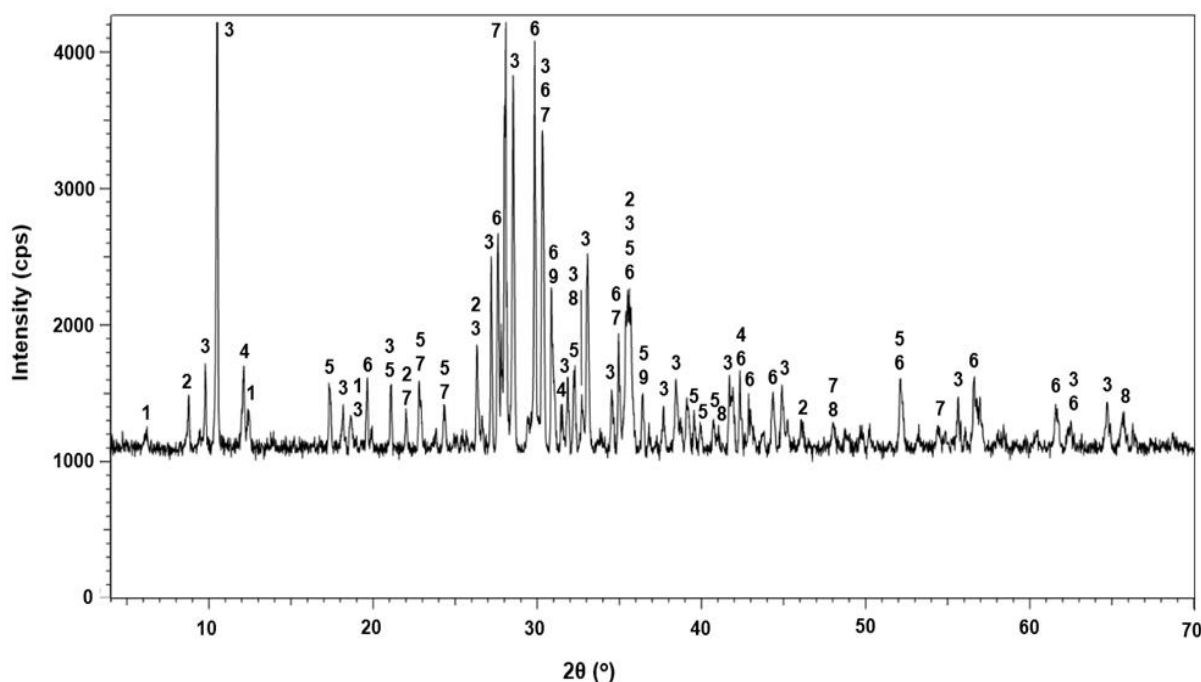
Οξείδια	(%)	Οξείδια	(%)
SiO <sub>2</sub>	44.7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3
MgO	21.8	MnO	0.2
CaO	13.5	K <sub>2</sub> O	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.5	NiO	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	CuO	0.04
SO <sub>3</sub>	1.8	ZnO	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.8	CoO	0.01
TiO <sub>2</sub>	0.4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01
<b>Total</b>		99.3	
<b>LOI*<sup>2</sup></b>		2.1	

#### 4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση – XRD

Όπως προκύπτει από το παρακάτω ακτινοδιάγραμμα του XRD (Σχήμα **4.1**) οι κυριότερες ορυκτολογικές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται τα τέλματα των πυριτικών KST είναι . ο τρεμολίτης (Ca<sub>2</sub>Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>), ο διοψίδιος (MgCaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) που αποτελούν τα κύρια πυριτικά ορυκτά, ενώ συναντώνται επίσης σε μικρότερα ποσοστά λιζαρδίτης (Mg<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>), αλβίτης (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), κλινόχλωρο (Mg<sub>5</sub>Al(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>), φορστερίτης (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), βιοτίτης (K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(F,OH)<sub>2</sub>), μαγνητίτης (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) και σιδηροπυρίτης (FeS<sub>2</sub>). Αυτές οι ορυκτολογικές φάσεις είναι συγκρίσιμες με εκείνες που αναφέρονται σε προηγούμενες έρευνες με τα τέλματα αυτά (Obenaus-Emler et al., 2020).

<sup>2</sup> \***LOI**: Loss On Ignition, απώλεια μάζας μετά από καύση.





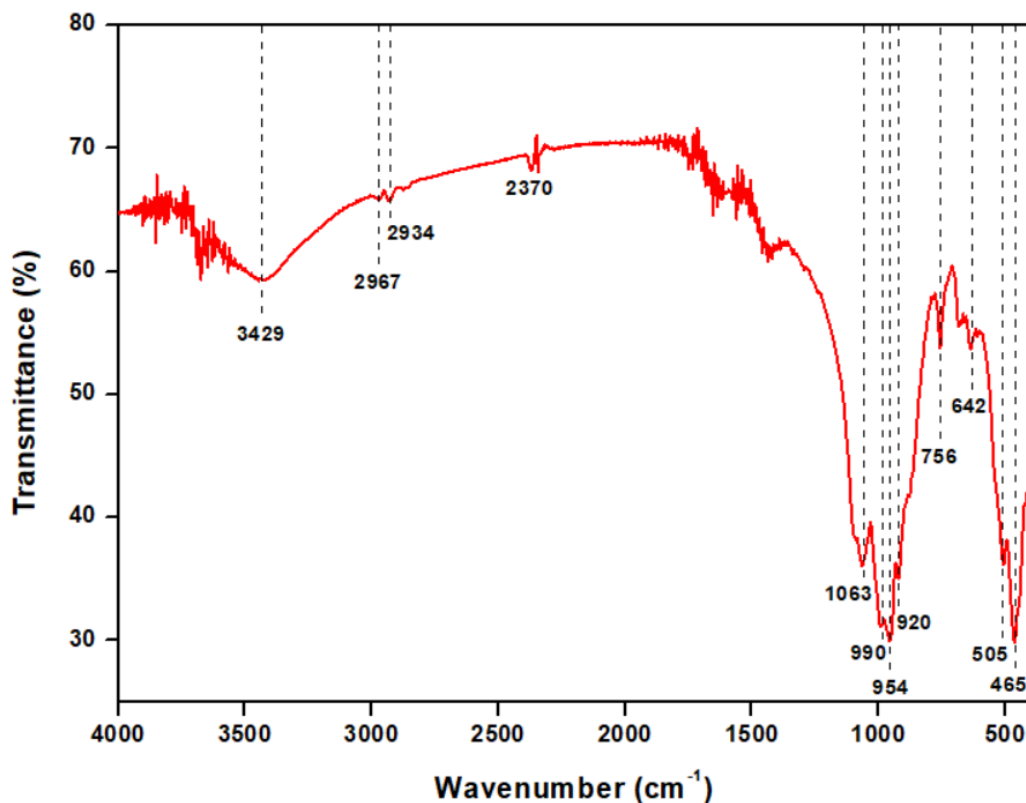
Σχήμα 4.1: Ακτινοδιάγραμμα XRD των πυριτικών τελμάτων (KST), (1-Κλινόχλωρο ( $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), 2-Βιοτίτης ( $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$ ), 3-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ), 4-Λιζαρδίτης ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 6-Διοψίδιος, ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ), 7-Αλβίτης ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), 8-Πυρίτης ( $\text{FeS}_2$ ), 9-Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )).

#### 4.1.3 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται η ανάλυση με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier των KST. Πιο αναλυτικά, φαίνεται ότι η ζώνη στα  $465\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών Si-O-Si και O-Si-O, ενώ η ζώνη στα  $505\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται σε δεσμούς Fe-O και συγκεντρωμένες ομάδες -OH στην επιφάνειά της (Figueiredo et al., 2021, Koohestani et al., 2021, Li et al., 2022). Η ζώνη στα  $642\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στους δεσμούς Al-O των ομάδων  $\text{AlO}_4$ , ενώ η ζώνη στα  $756\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών Si-O-T (Ti: Si ή Al) (Koohestani et al., 2021, Perera-Mercado et al., 2022).

Επιπλέον, οι ζώνες που εμφανίζονται μεταξύ  $900\text{ cm}^{-1}$  και  $1200\text{ cm}^{-1}$  μπορεί να οφείλονται κυρίως σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης Si-O-T (T: Si ή Al) (Perera-Mercado et al., 2022). Η ζώνη στα  $2370\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ατμοσφαιρική ενανθράκωση (Volkon et al., 2021). Οι δύο ζώνες στα  $2934\text{ cm}^{-1}$  και  $2967\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστικές των ασύμμετρων δονήσεων τεντώματος  $-\text{CH}_2-$  και  $-\text{CH}_3$  (Wang et al., 2017).

Τέλος, η ζώνη στα  $3429\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην παρουσία νερού, λόγω δονήσεων τάσης των δεσμών O-H (Koohestani et al., 2021, Maragkos et al., 2009).



Σχήμα 4.2: Φάσμα FTIR των πυριτικών τελμάτων (KST).

## 4.2 Χαρακτηρισμός των κεραμικών

Οι κύριες φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Οι τιμές είναι από δοκίμια που προέκυψαν μετά την πυρρωςυμμάτωση των μειγμάτων των πυριτικών τελμάτων και των διαφόρων ποσοτήτων φωσφορικού ασβεστίου  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Στις υποενότητες που ακολουθούν επεξηγούνται αναλυτικά οι ιδιότητες όλων των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 4.2: Ιδιότητες κεραμικών 2<sup>ης</sup> ομάδας.

Ποσοστό	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Θερμική αγωγιμότητα (W/m·K)	Αντοχή σε μονοαξονική θλίψη, $\sigma_{\max}$ (MPa)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Πορώδες (%)	Υδατ/τητα (%)
<b>KST</b>						
<b>0%</b>	900 °C	-	4.8	2.2	27.5	12.3
	950 °C	0.26	5.1	2.2	28.5	12.9
	1000 °C	-	5.0	2.2	29.3	13.2
	1020 °C	0.25	6.3	2.2	28.4	13.1
<b>KST_2% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>						
<b>2%</b>	900 °C	-	7.0	2.2	28.5	12.8
	950 °C	0.28	6.7	2.3	29.9	13.0
	1000 °C	-	7.8	2.3	31.1	13.4
	1020 °C	0.27	8.5	2.2	30.2	13.2
<b>KST_6% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>						
<b>6%</b>	900 °C	-	-	2.2	30.5	13.6
	950 °C	0.30	8.1	2.3	30.4	13.4
	1000 °C	-	7.8	2.2	31.0	13.8
	1020 °C	0.29	12.6	2.1	30.5	14.2
<b>KST_10% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>						
<b>10%</b>	900 °C	-	-	2.2	30.0	13.8
	950 °C	0.27	9.4	2.2	31.9	14.9
	1000 °C	-	11.5	2.1	29.5	13.8
	1020 °C	0.31	15.6	2.1	31.5	14.8
<b>KST_12% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>						
<b>12%</b>	900 °C	-	-	2.2	31.4	13.9
	950 °C	0.26	9.4	2.2	31.8	14.2
	1000 °C	-	11.4	2.1	31.1	14.7
	1020 °C	0.32	14.7	2.1	30.9	14.9

#### 4.2.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας και των πρόσθετων υλικών

Κατά την διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων και ύστερα από την έψηση των κεραμικών δοκιμίων της 1<sup>ης</sup> ομάδας (100KST\_5Brx\_xCaCO<sub>3</sub>) σε διάρκεια μικρότερη από 48 ώρες, τα δοκίμια θρυμματίστηκαν. Το γεγονός που οδήγησε στον θρυμματισμό των δοκιμίων και την μη διατήρηση της συνοχής της πορώδους δομής είναι η δημιουργία μεγαλύτερων πόρων που σχηματίζονται από την απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> κατά την διάρκεια της έψησης.

#### 4.2.2 Η επίδραση της προσθήκης CaCO<sub>3</sub> στις φυσικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών

Οι παρακάτω Πίνακες 4.3 & 4.4 δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο η παρουσία και ταυτόχρονα η προσθήκη CaCO<sub>3</sub> σε διάφορα % επηρεάζει τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των παραχθέντων πορωδών κεραμικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται με μορφή κατακόρυφων ραβδογραμμάτων, με τον οριζόντιο άξονα να καταγράφει το ποσοστό προσθήκης wt.% του CaCO<sub>3</sub> στις τέσσερις θερμοκρασίες έψησης (900-950-1000-1020 °C) και τον κατακόρυφο άξονα να δείχνει τις διαφορετικές τιμές (Πορώδους/ Πυκνότητας/ Υδατ/τητας) του κάθε δοκιμίου.

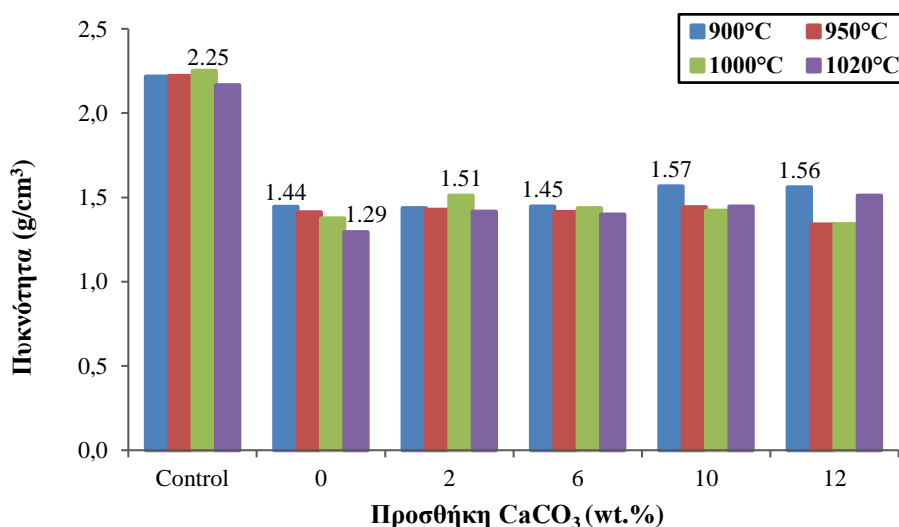
Πίνακας 4.3: Φυσικές ιδιότητες της 1<sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 900 °C και 950 °C.

100KST_5Bo_ xCaCO <sub>3</sub>	900 °C			950 °C		
	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)
Control	27.8	2.2	12.5	28.7	2.2	12.9
0%	42.5	1.4	29.4	46.6	1.4	32.9
2%	46.8	1.4	32.5	45.7	1.4	32.0
6%	45.7	1.4	31.5	46.1	1.4	32.6
10%	35.2	1.6	22.5	44.9	1.4	31.0
12%	44.2	1.6	28.3	50.5	1.3	37.6

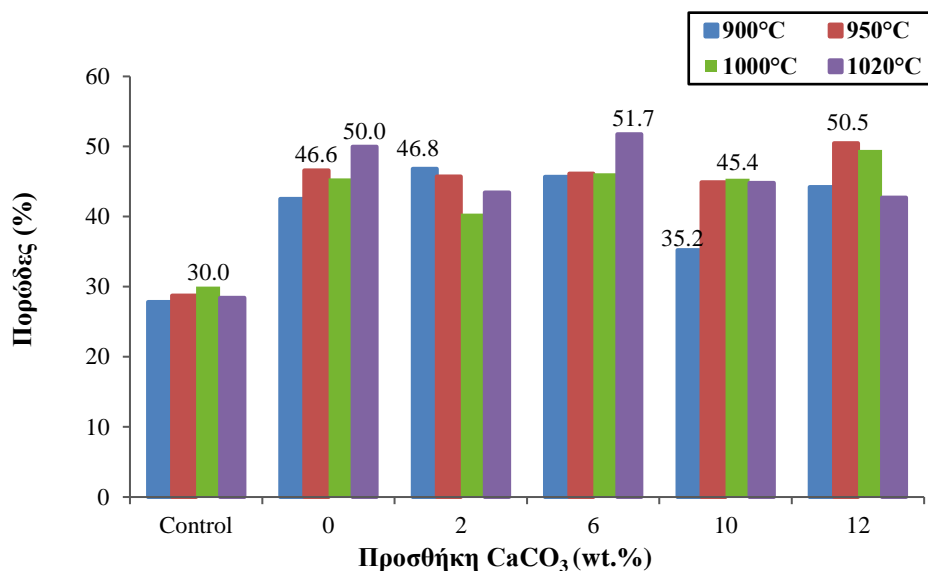
Πίνακας 4.4: Φυσικές ιδιότητες της 1<sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 1000 °C και 1020 °C.

100KST_5Brx_ xCaCO <sub>3</sub>	1000 °C			1020 °C		
	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)
Control	30.0	2.3	13.3	28.4	2.2	13.1
0%	45.5	1.4	33.0	50.0	1.3	38.6
2%	40.5	1.5	26.7	43.4	1.4	30.6
6%	46.2	1.4	32.1	51.7	1.4	36.9
10%	45.4	1.4	31.9	44.8	1.4	30.9
12%	49.5	1.3	36.8	42.7	1.5	28.2

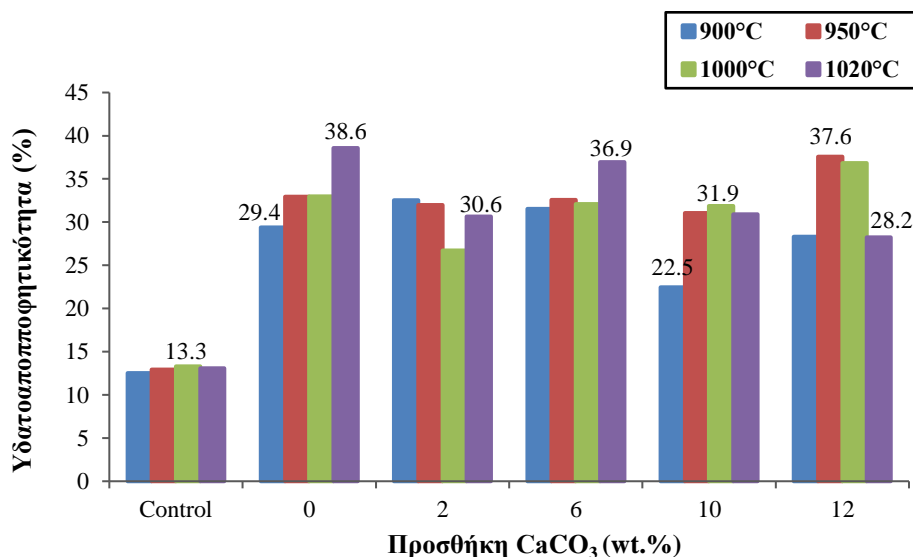
Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές πυκνότητας των πορωδών κεραμικών της 1<sup>ης</sup> ομάδας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα το κεραμικό με την μεγαλύτερη πυκνότητα (2.25 g/cm<sup>3</sup>) ήταν αυτό που παράχθηκε μόνο με την προσθήκη των πυριτικών τελμάτων στους 1000 °C ενώ το κεραμικό με την μικρότερη πυκνότητα (1.29 g/cm<sup>3</sup>) ήταν αυτό που παράχθηκε με την προσθήκη 50% CaCO<sub>3</sub> και 50% KST στους 1020 °C. Επομένως, με την σταδιακή προσθήκη % CaCO<sub>3</sub> η πυκνότητα καταγράφει πτώση σε σύγκριση με το μίγμα των πυριτικών τελμάτων καθώς η κρυσταλλική φάση του ανορθίτη μειώνεται.

Σχήμα 4.3: Τιμές πυκνότητας κεραμικών 1<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.4 διακρίνεται πως η αύξηση του πορώδους λαμβάνει χώρα στις υψηλότερες θερμοκρασίες (1000 °C και 1020 °C) και ιδιαίτερα για προσθήκη 6% και 12% CaCO<sub>3</sub>. Ειδικότερα, το κεραμικό με την μεγαλύτερη τιμή πορώδους δομής (51.7%) παρασκευάζεται από το μίγμα με προσθήκη 6% CaCO<sub>3</sub> στους 1020 °C, ενώ το κεραμικό με το μικρότερο πορώδες (35.2%) ήταν αυτό που παράχθηκε με την προσθήκη 10% CaCO<sub>3</sub> στους 900°C. Συμπερασματικά, προκύπτει πως με προσθήκη CaCO<sub>3</sub> οι τιμές του πορώδους καταγράφουν μέχρι και 20% αύξηση κατά μέσο όρο σε αντίθεση με τα δοκίμια που προκύπτουν μόνο από KST που έχουν μέση τιμή πορώδους 28%. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες του διογκωτικού παράγοντα CaCO<sub>3</sub>, καθώς προκάλεσε παραγωγή αερίου CO<sub>2</sub> κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης προκαλώντας τη δημιουργία μεγαλύτερων πόρων.

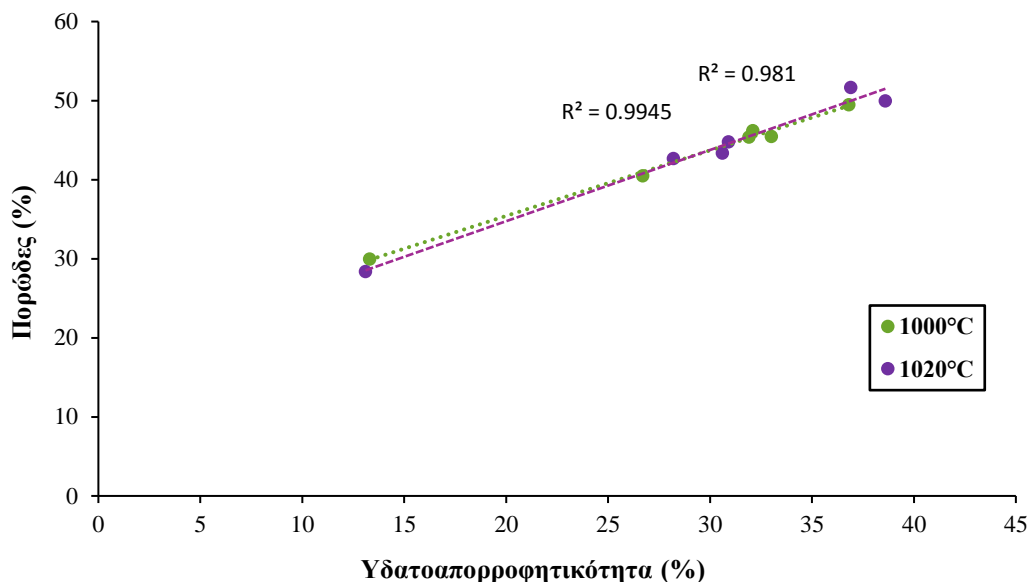


Σχήμα 4.4: Τιμές πορώδους κεραμικών 1<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.5: Τιμές υδατοαπορροφητικότητας κεραμικών 1<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.6 οι τιμές της υδατοαπορροφητικότητας σχετίζονται γραμμικά με τις τιμές του πορώδους και στις δύο θερμοκρασίες, καθώς όσο αυξάνεται ο αριθμός των πόρων τόσο μεγαλύτερη είναι και η ικανότητα του κεραμικού να απορροφά νερό. Ταυτόχρονα, η συσχέτιση αυτή αποδεικνύεται και με την υψηλή τιμή του R<sup>2</sup> αφού η αναλογία διακύμανσης του πορώδους οφείλεται στη διακύμανση της υδατοαπορροφητικότητας.



Σχήμα 4.6: Συσχετισμός μεταξύ υδατοαπορροφητικότητας και πορώδους.

Όσον αφορά τα κεραμικά που παράχθηκαν από πυριτικά τέλματα στους 900 °C, παρουσίασαν μικρότερο πορώδες και υδατοαπορροφητικότητα με τιμές 27.8% και 12.5% αντίστοιχα και μεγαλύτερη πυκνότητα της τάξης των 2.2 g/cm<sup>3</sup>. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται αφενός στο ότι δεν έχει ολοκληρωθεί η πυροσυσσωμάτωση σε αυτή την θερμοκρασία (900 °C) και αφετέρου στο ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες απομακρύνεται το CO<sub>2</sub> από τις ανθρακικές ενώσεις που δημιουργούν περισσότερους πόρους.

#### 4.2.3 Η επίδραση της προσθήκης Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> στις φυσικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών

Για την μελέτη των επιπτώσεων της σταδιακής προσθήκης Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (wt.%) στις φυσικές ιδιότητες των πορωδών κεραμικών που παρήχθησαν, ακολουθήθηκε η ίδια μεθοδολογική προσέγγιση όπως και προηγούμενος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.5 & 4.6, οι οποίοι παραθέτουν τις αντίστοιχες τιμές.

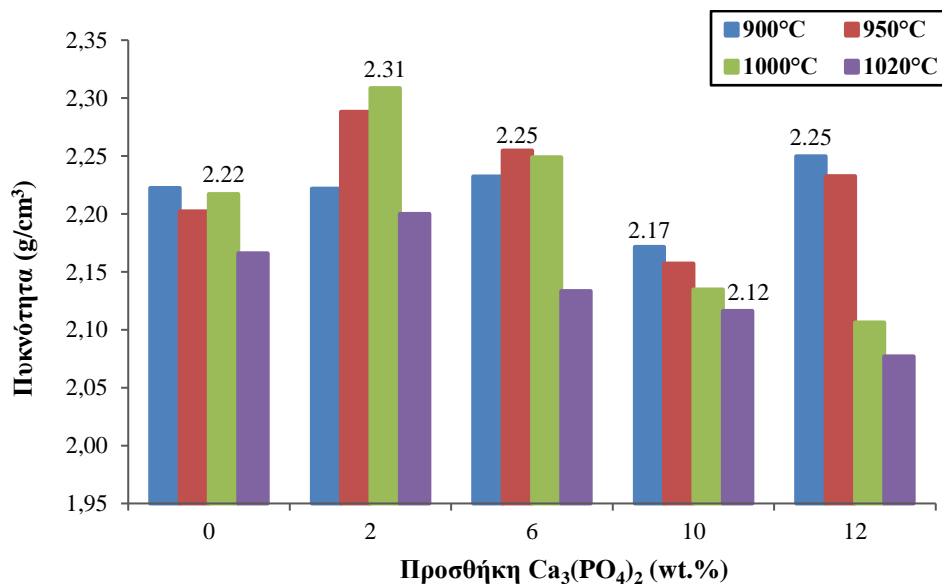
Όπως προκύπτει από τους Πίνακες 4.5 & 4.6 οι φυσικές ιδιότητες των κεραμικών δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Ειδικότερα, η μη προσθήκη Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> δεν φαίνεται να επηρεάζει ουσιαστικά τις φυσικές ιδιότητες των κεραμικών, καθώς οι τιμές που προκύπτουν με την προσθήκη Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις σε σχέση με εκείνες των πυριτικών τελμάτων. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας, αυτή είναι λιγότερο έντονη, ιδιαίτερα για τις συγκεντρώσεις 6-12% Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

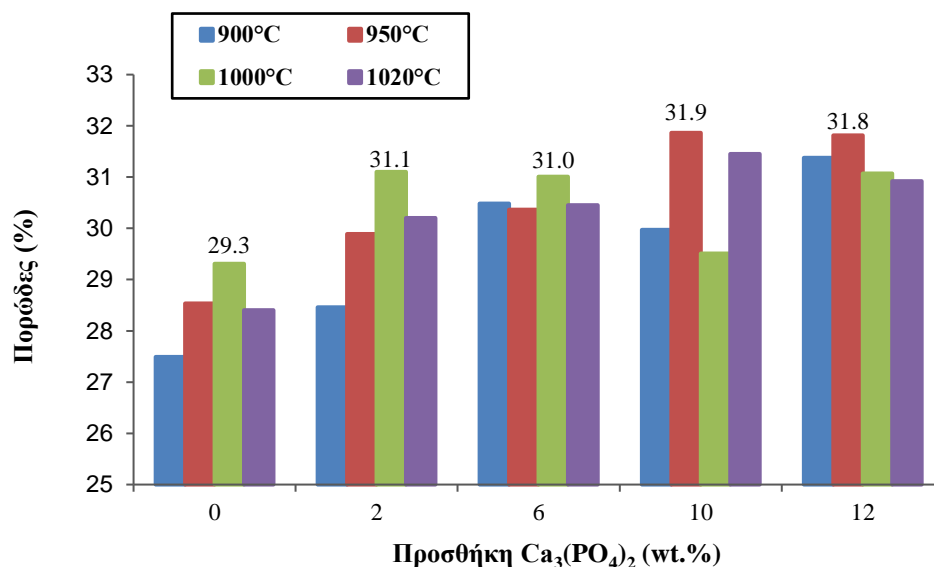
Πίνακας 4.5: Φυσικές ιδιότητες της 2<sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 900 °C και 950 °C.

KST_ $x\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	900 °C			950 °C		
	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)
Control	27.5	2.2	12.3	28.5	2.2	12.9
2%	28.5	2.2	12.8	29.9	2.3	13.0
6%	30.5	2.2	13.6	30.4	2.3	13.4
10%	30.0	2.2	13.8	31.9	2.2	14.9
12%	31.4	2.2	13.9	31.8	2.2	14.2

Πίνακας 4.6: Φυσικές ιδιότητες της 2<sup>ης</sup> ομάδας πορωδών κεραμικών στις θερμοκρασίες 1000 °C και 1020 °C.

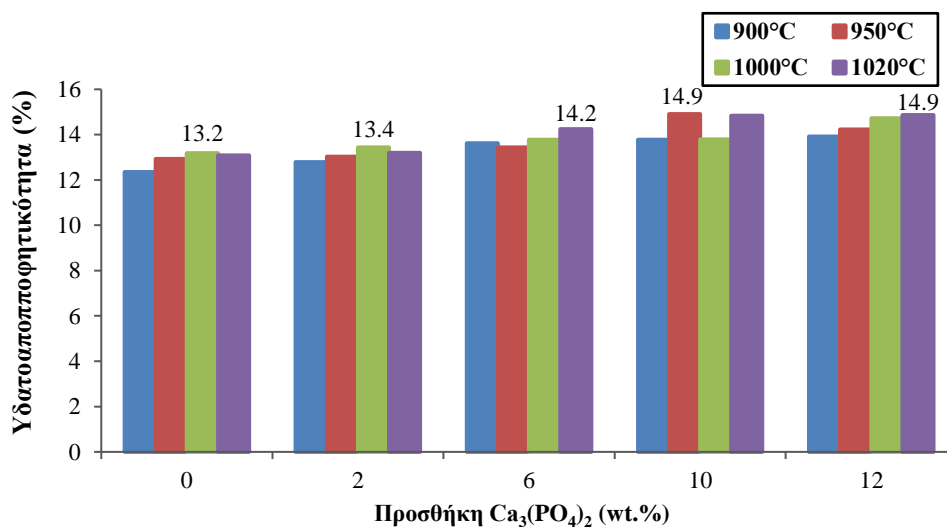
KST_ $x\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1000 °C			1020 °C		
	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	Υδατ/τητα (%)
Control	29.3	2.2	13.2	28.4	2.2	13.1
2%	31.1	2.3	13.4	30.2	2.2	13.2
6%	31.0	2.2	13.8	30.5	2.1	14.2
10%	29.5	2.1	13.8	31.5	2.1	14.8
12%	31.1	2.1	14.7	30.9	2.1	14.9

Σχήμα 4.7: Τιμές πυκνότητας κεραμικών 2<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.8: Τιμές πορώδους κεραμικών 2<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.

- Συγκρίνοντας τα Σχήματα 4.7 & 4.8, παρατηρείται ότι η υδατοαπορροφητικότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Η ανοδική αυτή τάση συσχετίζεται άμεσα με την αύξηση του πορώδους.
- Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα με προσθήκη 2 wt.%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  εμφανίζει πορώδες 31.9% και υδατοαπορροφητικότητα 14.9%, οι οποίες αντιπροσωπεύουν τις μέγιστες τιμές στις αντίστοιχες κατηγορίες τους. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ικανότητα του φωσφορικού ασβεστίου να απελευθερώνει αέρια κατά τη θερμική του αποσύνθεση, γεγονός που συμβάλλει στη δημιουργία επιπρόσθετου πορώδους.
- Η υδατοαπορροφητικότητα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα που επηρεάζει την αντοχή των κεραμικών που χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το ποσοστό απορρόφησης νερού στα τούβλα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 15-20 wt.% (Raut et al., 2011). Όσο χαμηλότερη είναι η υδατοαπορροφητικότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ανθεκτικότητα του κεραμικού υλικού στη φθορά και στις εξωτερικές περιβαλλοντικές συνθήκες (Eliche-Quesada et al., 2011).



Σχήμα 4.9: Τιμές υδατοαπορροφητικότητας κεραμικών 2<sup>ης</sup> ομάδας στις διάφορες θερμοκρασίες.



#### 4.2.4 Επίδραση της προσθήκης $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στην αντοχή σε μονοαξονική θλίψη

Σύμφωνα με τον Πίνακα 4.7, το Σχήμα 4.10 απεικονίζει την αντοχή σε μονοαξονική θλίψη των πορωδών κεραμικών ως συνάρτηση της προσθήκης (wt.%) του αφροποιητικού παράγοντα  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης (900-950-1020 °C). Η υψηλότερη τιμή αντοχής σε μονοαξονική θλίψη καταγράφηκε στο δοκίμιο #S2.3 (KST\_10 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), το οποίο περιείχε 10%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , είχε υποστεί έψηση στους 1020 °C και παρουσίασε αντοχή 15.5 MPa.

Αναφορικά με τη θερμοκρασία έψησης των 950 °C η αύξηση της συγκέντρωσης  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  συσχετίζεται με την σταδιακή βελτίωση της μονοαξονικής αντοχής, με τη μέγιστη τιμή να καταγράφεται για περιεκτικότητα 12 wt.%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ατελή διασύνδεση των κόκκων του υλικού, γεγονός που απαιτεί την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ώστε να ενισχυθεί και να σταθεροποιηθεί η δομή του κεραμικού.

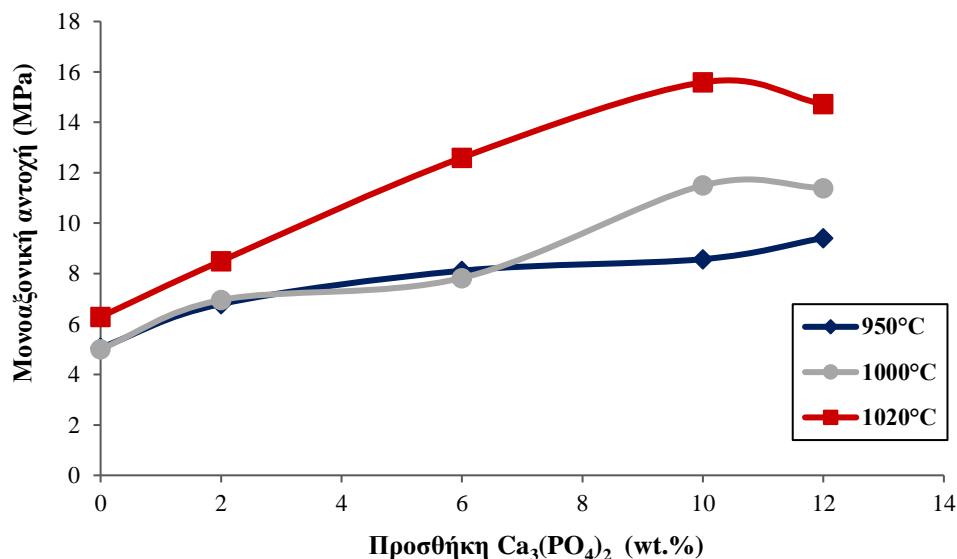
Όσον αφορά τις υψηλότερες θερμοκρασίες έψησης (1000°C και 1020°C) η βέλτιστη σύνθεση για τη μέγιστη αντοχή σε θλίψη αντιστοιχεί σε 10 wt.%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  καθώς η μικροδομή των δοκιμίων είναι περισσότερο συνεκτική. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης έχει ολοκληρωθεί, οδηγώντας σε μια πιο ανθεκτική και σταθερή δομή. Αξιοσημείωτο είναι ότι στη θερμοκρασία των 1020 °C τα δοκίμια με περιεκτικότητα 0-10 wt.%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  παρουσίασαν σημαντική αύξηση στην αντοχή τους, σημειώνοντας έως και 2.5 φορές υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ενίσχυση της μικροδομής του υλικού.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η θερμοκρασία επηρεάζει καθοριστικά την αντοχή σε θλίψη, καθώς η αύξησή της επιταχύνει τον ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης, συμβάλλοντας στη δημιουργία μιας σταθερότερης και πιο συνεκτικής δομής.

Αντίθετα, η προθήκη του  $\text{CaCO}_3$  στο μίγμα των KST ελάττωσε την ικανότητα δημιουργίας συνεκτικής δομής και ικανοποιητικής αντοχής, καθώς παρουσίασαν αντοχή σε μονοαξονική θλίψη από 6 MPa σε 2 MPa, ακόμη και στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες έψησης.

Πίνακας 4.7: Μονοαξονική αντοχή σε θλίψη σε κάθε θερμοκρασία πύρωσης.

Δείγμα KST_x $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	950 °C	1000 °C	1020 °C
	Αντοχή, $\sigma_{\max}$ (MPa)	Αντοχή, $\sigma_{\max}$ (MPa)	Αντοχή, $\sigma_{\max}$ (MPa)
Control	5.1	5.0	6.3
2%	6.7	7.0	8.5
6%	8.1	7.8	12.6
10%	8.6	11.5	15.6
12%	9.4	11.4	14.7



Σχήμα 4.10: Επίδραση της θερμοκρασίας έψησης και του διαφορετικού % προσθήκης  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  στην αντοχή των πορωδών κεραμικών.

#### 4.2.5 Επίδραση της χρήσης των κεραμικών με την προσθήκη $\text{CaCO}_3$ και $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ στον κατασκευαστικό τομέα

Οι παρακάτω Πίνακες 4.8 & 4.9 συγκρίνουν τις τιμές της θλιπτικής αντοχής και της υδατοαπορροφητικότητας των πορωδών κεραμικών της 2<sup>ης</sup> ομάδας με τα Εθνικά Πρότυπα της Δημοκρατίας της Κίνας (CNS 382) για τα οικοδομικά τούβλα, όπως και με το Αμερικάνικο πρότυπο, (ASTM C62, Grade NW) για τα τούβλα τοιχοποιίας, όπου δεν λαμβάνονται υπόψη οι καιρικές συνθήκες.

Στον Πίνακα 4.8 σύμφωνα με το πρότυπο CNS 382, οι αναλογίες απορρόφησης του νερού όπως και η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη κατατάσσουν τα δοκίμια, με 10% - 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020 °C, να ταιριάζουν με το πρότυπο τούβλου 3<sup>ης</sup> τάξης. Τα υπόλοιπα δοκίμια απέτυχαν να υπερβούν την χαμηλότερη πρότυπη τιμή και έτσι δεν μπορούν να χαρακτηριστούν οικοδομικά τούβλα.

Αναφερόμενοι στον Πίνακα 4.9 συγκρίνονται οι τιμές των κεραμικών της 2<sup>ης</sup> ομάδας με τα όρια του αμερικάνικου προτύπου ASTM C62. Παρατηρείται πως όλα τα δοκίμια πληρούν τα κριτήρια του προτύπου και χαρακτηρίζονται καταλληλά για τούβλα τοιχοποιίας.

Πίνακας 4.8: Έλεγχος φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των πορωδών κεραμικών σύμφωνα με το πρότυπο CNS 382.

Πρότυπο CNS 382								
Δείγματα				1000 °C 10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1000 °C 12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1020 °C 6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1020 °C 10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1020 °C 12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Αντοχή δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη (MPa)				11.5	11.4	12.6	15.6	14.7
Υδατ/τητα (%)				13.8	14.7	14.2	15	15
1 <sup>η</sup> τάξης τούβλο	Όρια κατάταξης	Μονοαξονική θλίψη (MPa)	30	-	-	-	-	-
		Υδατ/τητα (%)	10	-	-	-	-	-
2 <sup>η</sup> τάξης τούβλο		Μονοαξονική θλίψη (MPa)	20	-	-	-	-	-
		Υδατ/τητα (%)	13	-	-	-	-	-
3 <sup>η</sup> τάξης τούβλο		Μονοαξονική θλίψη (MPa)	15	-	-	-	✓	✓
		Υδατ/τητα (%)	15	-	-	-	✓	✓

Πίνακας 4.9: Έλεγχος μηχανικών ιδιοτήτων πορωδών κεραμικών σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C62.

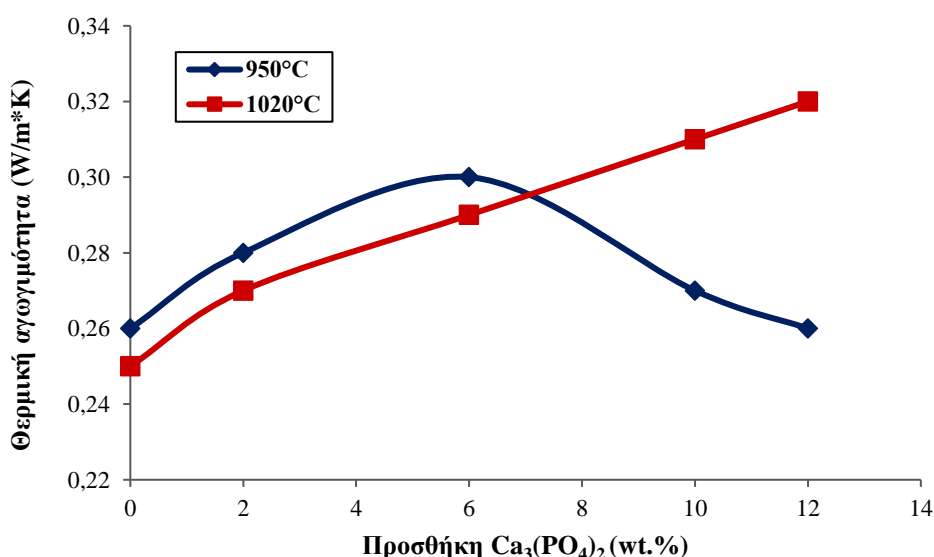
Πρότυπο ASTM C62				
Δείγματα	Πίεση καλουπώματος 40 MPa			Κατάσταση
	Αντοχή δοκιμών σε μονοαξονική θλίψη (MPa)	Όρια προτύπου για την αντοχή		
		10.3 MPa (Ελάχιστη)	20.7 MPa (Μέγιστη)	
1000 °C 10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11.5	✓		Επιτεύχθηκε
1000 °C 12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	11.4	✓		Επιτεύχθηκε
1020 °C 6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	12.6	✓		Επιτεύχθηκε
1020 °C 10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15.6	✓		Επιτεύχθηκε
1020 °C 12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	14.7	✓		Επιτεύχθηκε

#### 4.2.6 Θερμική αγωγιμότητα

Το Σχήμα 4.11 αναπαριστά την θερμική αγωγιμότητα των κεραμικών συναρτήσει της προσθήκης του προσθετικού υλικού  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , για σταθερές θερμοκρασίες έψησης 950 °C και 1020 °C. Η θερμική αγωγιμότητα παραμένει σταθερή με εύρος τιμών να κυμαίνεται μεταξύ 0.26 – 0.32 W/m·K, όπου υποδηλώνει ότι οι πόροι κατά την διάρκεια αύξησης του ποσοστού  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  και της θερμοκρασίας έψησης εξακολουθούν να κυριαρχούν για την μεταφορά θερμότητας, γεγονός που καθιστά τα δοκίμια καταλληλά για μονωτικές εφαρμογές. Αντίθετα, η προσθήκη του  $\text{CaCO}_3$  στο μίγμα των KST περιόρισε τις τιμές της θερμικής αγωγιμότητας από 0.64 W/m·K σε 0.48 W/m·K λόγω των περισσότερων πόρων που σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια της πυροσυσσώματωσης (Niu et al., 2020).

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα θερμικής αγωγιμότητας με την προσθήκη διαφορετικών αφοριστικών παραγόντων.

Θερμοκρασία	Δείγμα	Θερμική αγωγιμότητα (W/m·K)
950 °C	Control	0.26
	100% KST_2% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.28
	100% KST_6% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.30
	100% KST_10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.27
	100% KST_12% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.26
1020 °C	Control	0.25
	100% KST_2% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.27
	100% KST_6% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.29
	100% KST_10% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.31
	100% KST_12% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.32
	50% KST_50% $\text{CaCO}_3$	0.64
	100% KST_5% Brx_2% $\text{CaCO}_3$	0.48



Σχήμα 4.11: Επίδραση του διαφορετικού % προσθήκης  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  στην μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας.

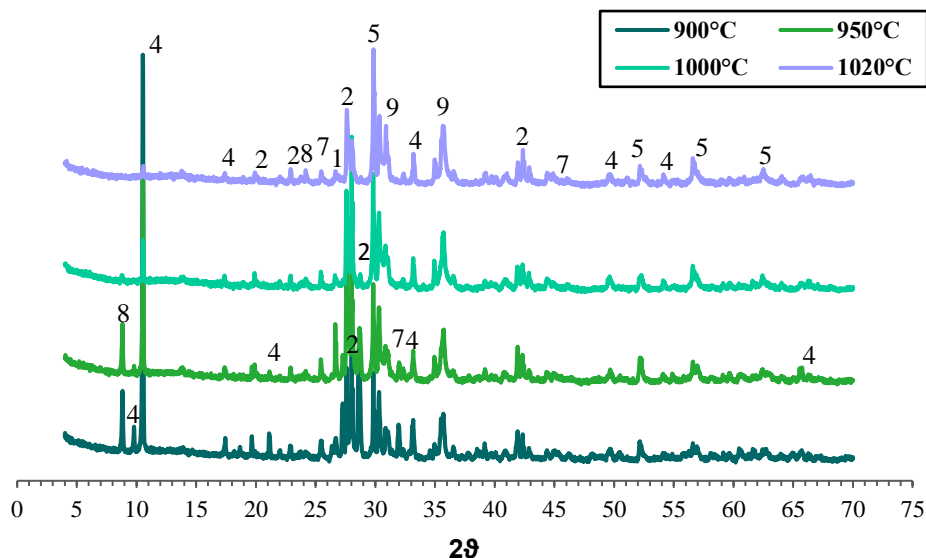
Οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων και της θερμικής αγωγιμότητας των κεραμικών που παρασκευάστηκαν με τη χρήση πυριτικών τελμάτων σε συνδυασμό με τους δύο αφριστικούς παράγοντες ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  &  $\text{CaCO}_3$ ) είναι παραπλήσιες με αντίστοιχες έρευνες (Πίνακας 4.11), ενώ τα αποτελέσματα φαίνεται να διαφέρουν ως προς τις τιμές των φυσικών ιδιοτήτων όπως το πορώδες η πυκνότητα και η υδατοαπορροφητικότητα.

Πίνακας 4.11: Σύγκριση των ιδιοτήτων και θερμοκρασίας έψησης διαφορετικών πορώδων υλικών.

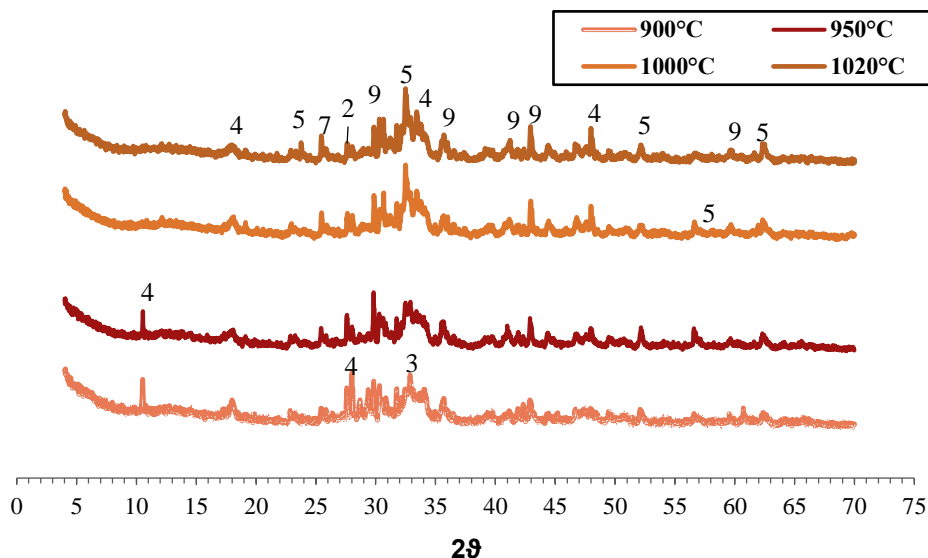
Μείγμα πρώτων υλών (wt.%)	Αφροποιητικός παράγοντας (wt.%)	Θερμοκρασία έψησης (°C)	Πορώδες (%)	Πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	Αντοχή (MPa)	Θερμική αγωγιμότητα ( $\text{W/m}\cdot\text{K}$ )	Υδατ/τητα (%)	Αναφορές
100 wt.% Φινλανδικά πυριτικά τέλματα	10 wt.% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1020	31.5	2.1	15.6	0.31	14.8	Παρούσα εργασία
100 wt.% Φινλανδικά πυριτικά τέλματα, 5 wt.% Βόρακας ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	6 wt.% $\text{CaCO}_3$ ,	1020	51.7	1.4	-		36.9	Παρούσα εργασία
85 wt.% Απορρίμματα γρανίτη, 10 wt.% Άστριοι, 5 wt.% Άργυλος	0.8% SiC	1200	73.8		18.2	0.22	0.36	Pan et al. (2022)
60 wt.% Απορρίμματα γυαλιού, 40wt.% Ορυκτοβάμβακας, 20 wt.% Βόρακας ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), 2 wt.% Φωσφορικό νάτριο ( $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	1–2 wt.% $\text{CaCO}_3$	800	-	0.7	-	-	-	Ji et al. (2019)
67 wt.% Απορρίμματα γυαλιού, 33 wt.% Τέλματα αμιάντου, 5 wt.% Διάλυμα πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA)	Δεν προστέθηκε	1180	64	0.96	14.21	-	-	Zheng, et al. (2020)
2 wt% Βορικό οξύ, 80 wt% Απορρίμματα γρανίτη, 15 wt% Άνδρο ανθρακικό νάτριο, 3 wt% Διοξειδίο του τιτανίου, 5 wt.% Πολυβινυλική αλκοόλη (PVA)	$\text{MnO}_2/\text{SiC}$ (2:2)	880	87.67	0.35	0.46	0.037	-	Deng et al. (2023)
85% wt.% Γρανιτικά υπολείμματα, 14 wt.% Απορρίμματα αργίλου	1% SiC	1250	83.31	0.24	0.85	0.051	2.21	Jiang et al. (2018)

#### 4.2.7 Ορυκτολογικές αναλύσεις – XRD

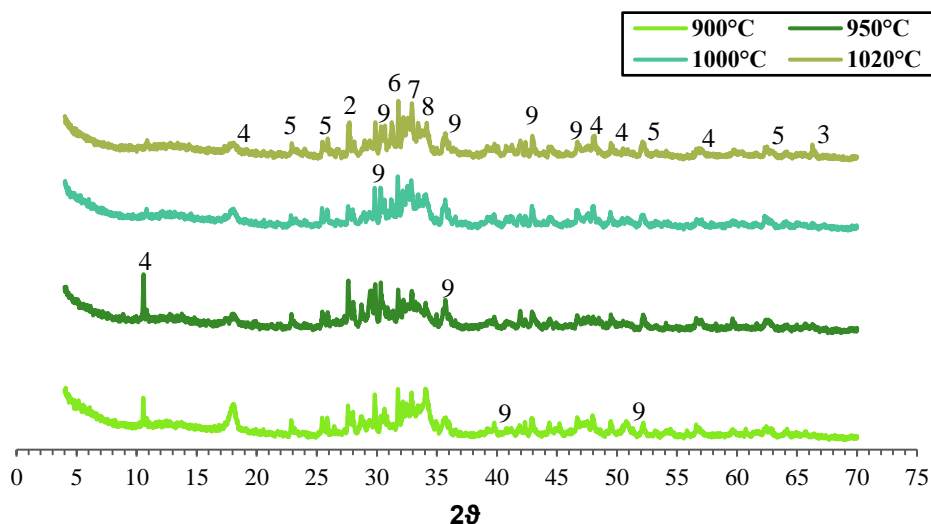
Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των κεραμικών που περιέχουν μόνο πυριτικά τέλματα (Σχήμα 4.12) και των κεραμικών με 6% (Σχήμα 4.13) και 12% ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) (Σχήμα 4.13) αντίστοιχα παρατηρείται ότι ο τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ) ο διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ) ο ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), και το κλινόχλωρο ( $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), αποτελούν τις κυρίαρχες ορυκτολογικές φάσεις και η ένταση τους σταδιακά μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έψησης. Στα κεραμικά με  $\text{CaCO}_3$ , εμφανίζονται και οι φάσεις του φορστερίτη ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), και του ερκυνίτη ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ).



Σχήμα 4.12: Ακτινοδιάγραμμα XRD των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (1- Κλινόχλωρο ( $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ), 2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ).

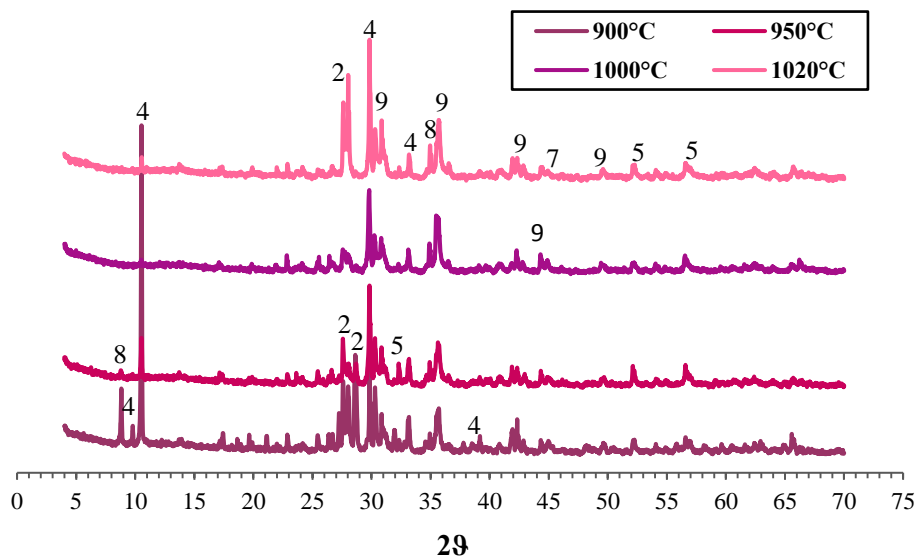


Σχήμα 4.13: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6%  $\text{CaCO}_3$  τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 3-Οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ).

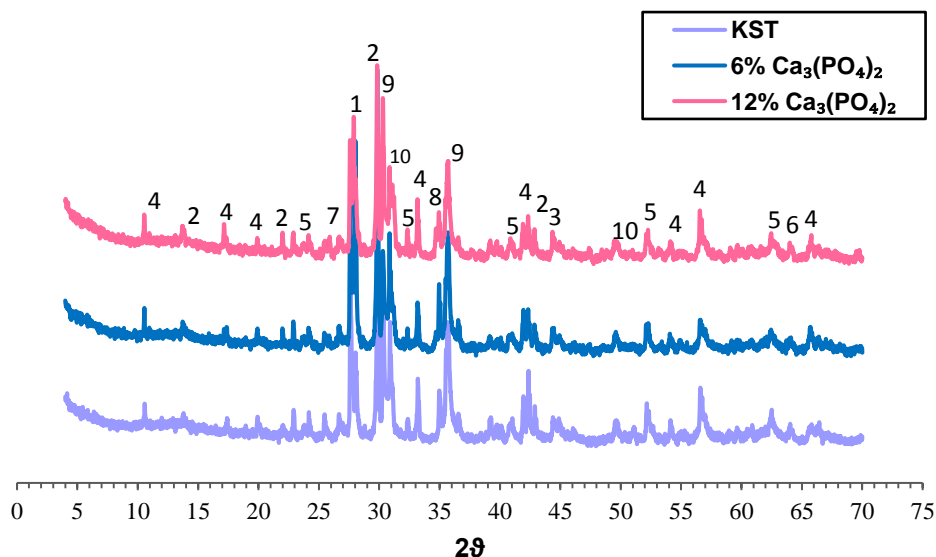


Σχήμα 4.14: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 12%  $\text{CaCO}_3$  σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 3-Οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 6-Ερκυνίτης ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ )).

Η προσθήκη του  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  στα κεραμικά από πυριτικά τέλματα φαίνεται ότι επηρεάζει την ορυκτολογική τους σύσταση, οδηγώντας σε διαφοροποιήσεις στις φάσεις που σχηματίζονται μετά την έψηση. Έτσι, και κατ' αντιστοιχία με την προθήκη  $\text{CaCO}_3$ , ο ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ο τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ) και ο διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ) παρουσιάζουν μικρή μείωση με την αύξηση τόσο του ποσοστού του φωσφορικού ασβεστίου όσο και της θερμοκρασίας έψησης. Επιπλέον σχηματίζεται απατίτης ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ ) η ένταση του οποίου αυξάνεται, ανάλογα με την αύξηση του ποσοστού  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Εμφανίζεται επίσης οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ) και γύψος, ιδιαίτερα στο δείγμα με 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Τέλος, η παρουσία του φορστερίτη αυξάνεται, δείχνοντας πιθανές αντιδράσεις με μαγνήσιο.



Σχήμα 4.15: Ακτινοδιάγραμμα XRD πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, (2-Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5-Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ )).



Σχήμα 4.16: Ακτινοδιάγραμμα XRD των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και 6% και 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης  $1020^\circ\text{C}$ , (1- Απατίτης ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ), 2- Ανορθίτης ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), 3- Οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), 4-Τρεμολίτης ( $\text{Ca}_2\text{F}_2\text{Mg}_5\text{O}_{22}\text{Si}_8$ ), 5- Φορστερίτης ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), 6-Ερκυνίτης ( $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ), 7-Χλωρίτης ( $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{O}_9\text{Si}_2$ ), 8-Βιοτίτης ( $\text{AlFeH}_2\text{KMg}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ ), 9-Διοψίδιος ( $\text{CaMgO}_6\text{Si}_2$ ), 10-Γύψος.

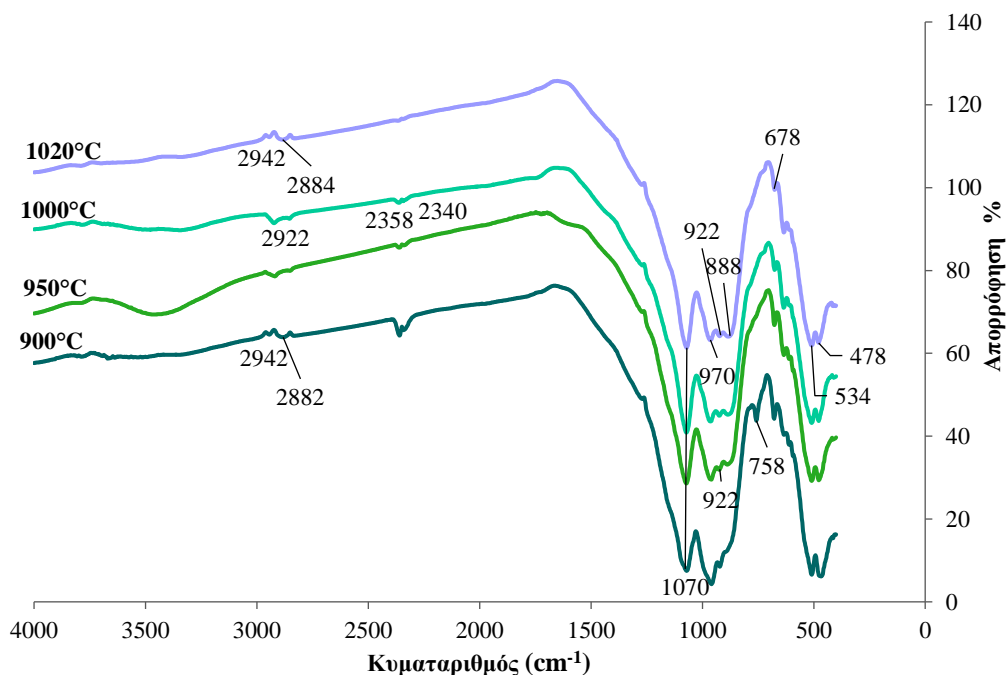
#### 4.2.8 Υπέρυθρη φασματοσκοπία FTIR

Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των φασμάτων FTIR των πορωδών κεραμικών, τα οποία έχουν παραχθεί από τα πυριτικά τέλματα και την προσθήκη φωσφορικού ασβεστίου  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  και ανθρακικού ασβεστίου  $\text{CaCO}_3$  αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζονται τα φάσματα των κεραμικών από πυριτικά τέλματα μετά από την έψηση τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Γενικά, η θερμοκρασία έψησης δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη μοριακή δομή των κεραμικών, όπου παρατηρείται μόνο μια μικρή εξασθένιση ή απώλεια ορισμένων κορυφών στην υψηλότερη θερμοκρασία έψησης των  $1020^\circ\text{C}$ . Οι ζώνες απορρόφησης στα  $478\text{ cm}^{-1}$  και  $534\text{ cm}^{-1}$  που διακρίνεται σε όλα τα κεραμικά αντιστοιχούν σε συμμετρικές δονήσεις κάμψης πυριτικών Si-O-Si, O-Si-O και αργιλοπυριτικών δεσμών (Si-O-Al). Η ύπαρξη δεσμών Al-O επιβεβαιώνεται και από την εμφάνιση της ζώνης απορρόφησης των  $678\text{ cm}^{-1}$  (Koohestani et al., 2021; Perera-Mercado et al., 2022). Η κορυφή στα  $758\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται εντονότερα στο φάσμα των κεραμικών που ψήθηκαν στους  $900^\circ\text{C}$  και οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των δεσμών Si-O-T (Ti: Si ή Al) (Koohestani et al., 2021; Perera-Mercado et al., 2022). Η κορυφή που εμφανίζεται στα  $888\text{ cm}^{-1}$  στα κεραμικά που έχουν ψηθεί στους  $1020^\circ\text{C}$  μετατοπίζεται στα  $872\text{ cm}^{-1}$  στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ δεν εμφανίζεται καθόλου στα κεραμικά που έχουν ψηθεί στους  $900^\circ\text{C}$ . Οι κορυφές αυτές σε αυτές συνδέονται με δομές αργιλοπυριτικών ενώσεων οφείλονται σε δονήσεις τάσης των δεσμών T-OH (T: Al ή Si) (Kritikaki et al., 2016). Σε υψηλές θερμοκρασίες ενισχύονται, υποδεικνύοντας σχηματισμό πιο σταθερών φάσεων. Οι διπλές κορυφές που αντιστοιχούν στα  $922\text{ cm}^{-1}$  και  $970\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O-T (T: Si ή Al) (Perera-Mercado et al., 2022). Η έντονη κορυφή στα  $1070\text{ cm}^{-1}$  σε όλα τα κεραμικά αποδίδεται Αυτή η περιοχή είναι σε συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών Si-O-Si. Οι ζώνες απορρόφησης στα  $2360\text{ cm}^{-1}$  και  $2342\text{ cm}^{-1}$  συνδέονται με την απομάκρυνση  $\text{CO}_2$  κυρίως από τη παρουσία ανθρακικών. Οι κορυφές

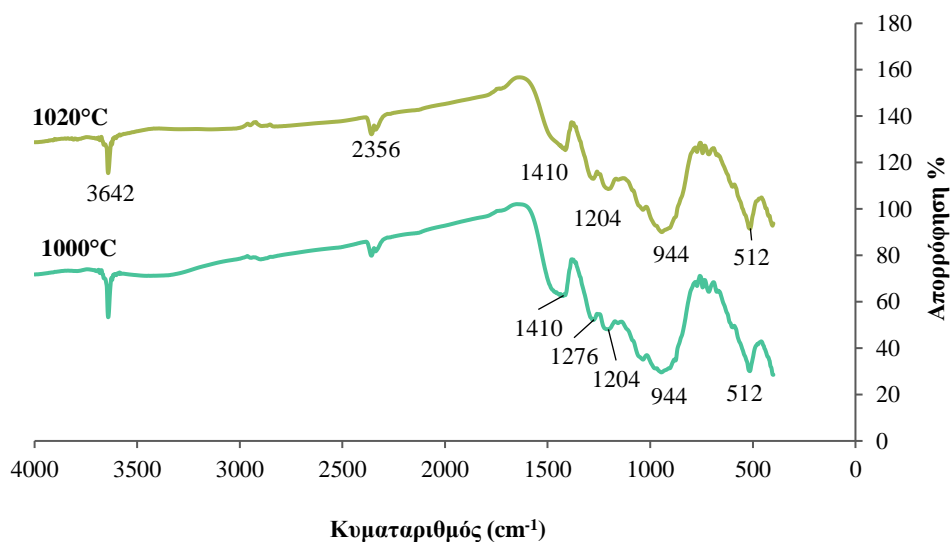


μειώνονται αισθητά στις υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω διάσπασης των ανθρακικών (Komnitsas et al., 2009). Τέλος, η μικρές κορυφές στα  $2880\text{ cm}^{-1}$  και  $2940\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα οφείλονται σε ασύμμετρες δονήσεις τάσης του δεσμού C-H. (Wang et al., 2017).

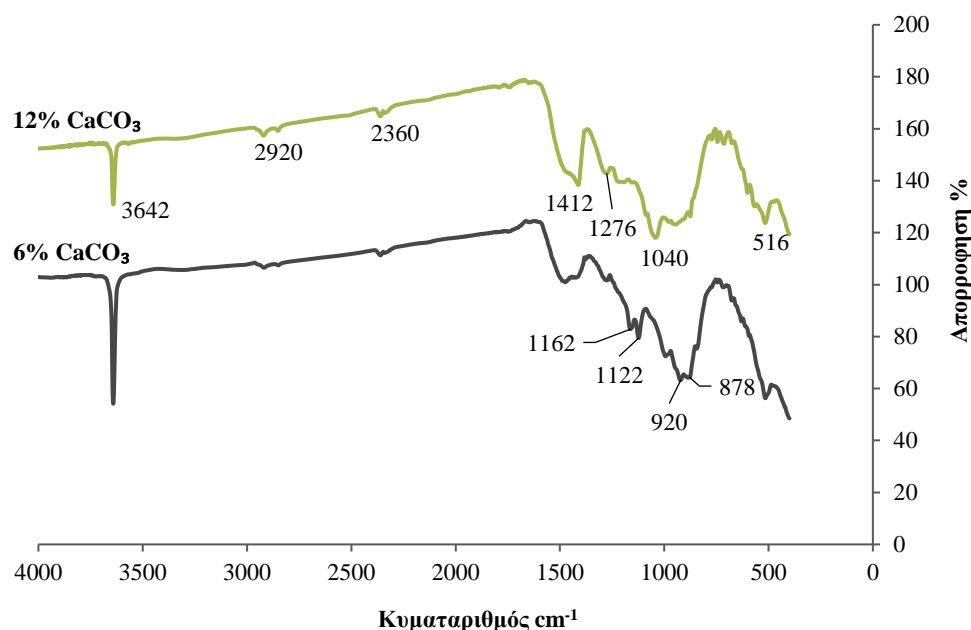


Σχήμα 4.17: Φάσματα FTIR των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST), σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης.

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι καμπύλες απορρόφησης των κεραμικών που παρήχθησαν i) με την προσθήκη 6%  $\text{CaCO}_3$  και θερμοκρασία έψησης 1000 °C και 1020 °C (Σχ. 4.18) και ii) με την προσθήκη 6% και 12%  $\text{CaCO}_3$  (Σχ.4.19). Όπως παρατηρείται οι καμπύλες είναι παραπλήσιες και οι ζώνες απορρόφησης αντιστοιχούν στα ίδια μήκη κύματος με ελάχιστη μετατόπιση.

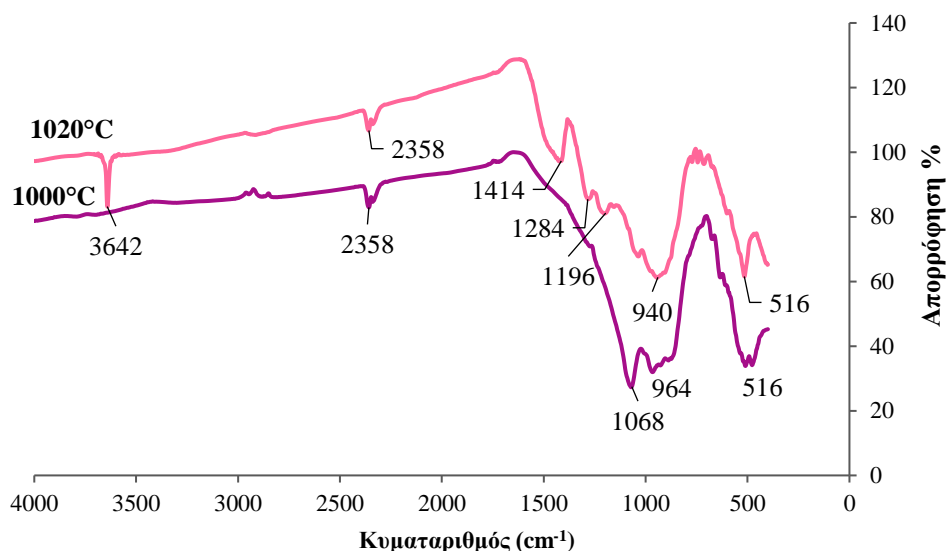


Σχήμα 4.18: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6%  $\text{CaCO}_3$  σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες έψησης.

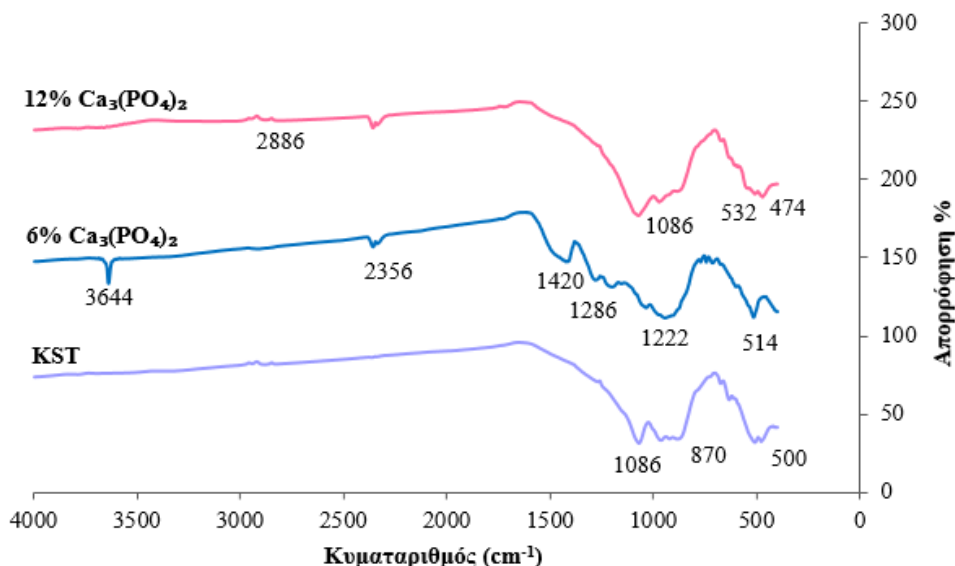


Σχήμα 4.19: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με προσθήκη 6% και 12%  $\text{CaCO}_3$ , σε θερμοκρασία έψησης 1020 °C.

Η προσθήκη φωσφορικού ασβεστίου στα πυριτικά τέλματα φαίνεται ότι ενισχύει τις χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης των φωσφορικών και ανθρακικών ομάδων. Η ένταση των νέων ζωνών υποδεικνύει πιθανή αναδιάταξη της πυριτικής δομής ή σχηματισμό νέων φάσεων, καθώς το φωσφορικό ασβέστιο ενσωματώνεται στο κεραμικό. Αναλυτικότερα, η νέα κορυφή στα  $1222\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με τις ασύμμετρες δονήσεις τάσης δεσμών P-O. Η επόμενη μικρότερη ζώνη στα  $1286\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται σε δονήσεις των δεσμών C-O σε ανθρακικές ενώσεις ή πιθανές δονήσεις P-O σε φωσφορικές ενώσεις (El Azizi et al., 2025). Η έντονη κορυφή των  $1420\text{ cm}^{-1}$  είναι χαρακτηριστική των ασύμμετρων δονήσεων  $\text{CO}_3^{2-}$  σε ανθρακικές ενώσεις και υποδηλώνει την πιθανή παραμονή ανθρακικών ενώσεων στο κεραμικό μετά την έψηση (Xiao et al., 2024). Κατ' αντιστοιχία με τα αποτελέσματα των προηγούμενων φασμάτων εμφανίζονται οι ζώνες απορρόφησης στα  $532\text{ cm}^{-1}$ ,  $476\text{ cm}^{-1}$ ,  $2356\text{ cm}^{-1}$  και  $2886\text{ cm}^{-1}$ . Επιπρόσθετα, η έντονη κορυφή που παρουσιάζεται στα  $3644\text{ cm}^{-1}$  στο κεραμικό που περιέχει 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  οφείλεται σε δονήσεις στρέψης του δεσμού -OH πιθανώς λόγω μορίων  $\text{H}_2\text{O}$  που βρίσκονται στην επιφάνεια του. Αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας έψησης δε φαίνεται να παρουσιάζονται σημαντικές αλλαγές στις απορροφήσεις όπου παρουσιάζονται παραπλήσιες κορυφές. Έτσι κατ' αντιστοιχία με το Σχήμα 4.17 η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης στους 1020 °C συνδέεται με την ύπαρξη φωσφορικών ανθρακικών και πυριτικών φάσεων. Αναλυτικότερα, οι ζώνες απορρόφησης των  $1414\text{ cm}^{-1}$ ,  $1284\text{ cm}^{-1}$  και  $1096\text{ cm}^{-1}$ , σχετίζονται με τις δονήσεις των ανθρακικών ενώσεων που δημιουργήθηκαν με την προσθήκη του  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (El Azizi A et al., 2025). Η ζώνη στα  $1042\text{ cm}^{-1}$  που παρουσιάζεται στα κεραμικά που παρήχθησαν στους 1020 °C οφείλεται σε συμμετρικές δονήσεις του δεσμού Si-O-Si, ενώ οι κορυφές στα  $940\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με δονήσεις του δεσμού P-O (Xiao et al., 2024).



Σχήμα 4.20: Φάσματα FTIR πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες έψησης.

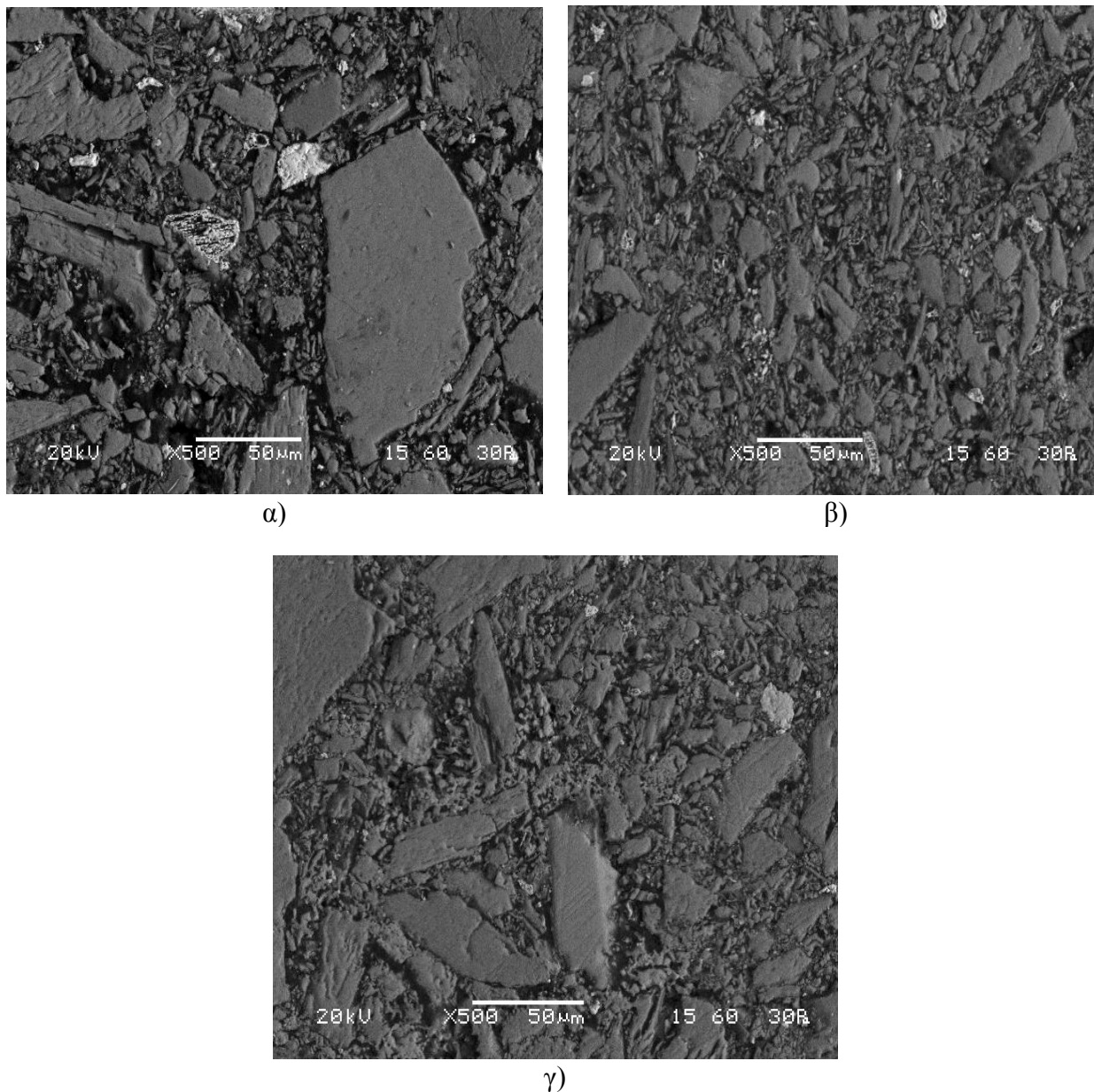


Σχήμα 4.21: Φάσματα FTIR των κεραμικών που αποτελούνται από πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 6% και 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020 °C.

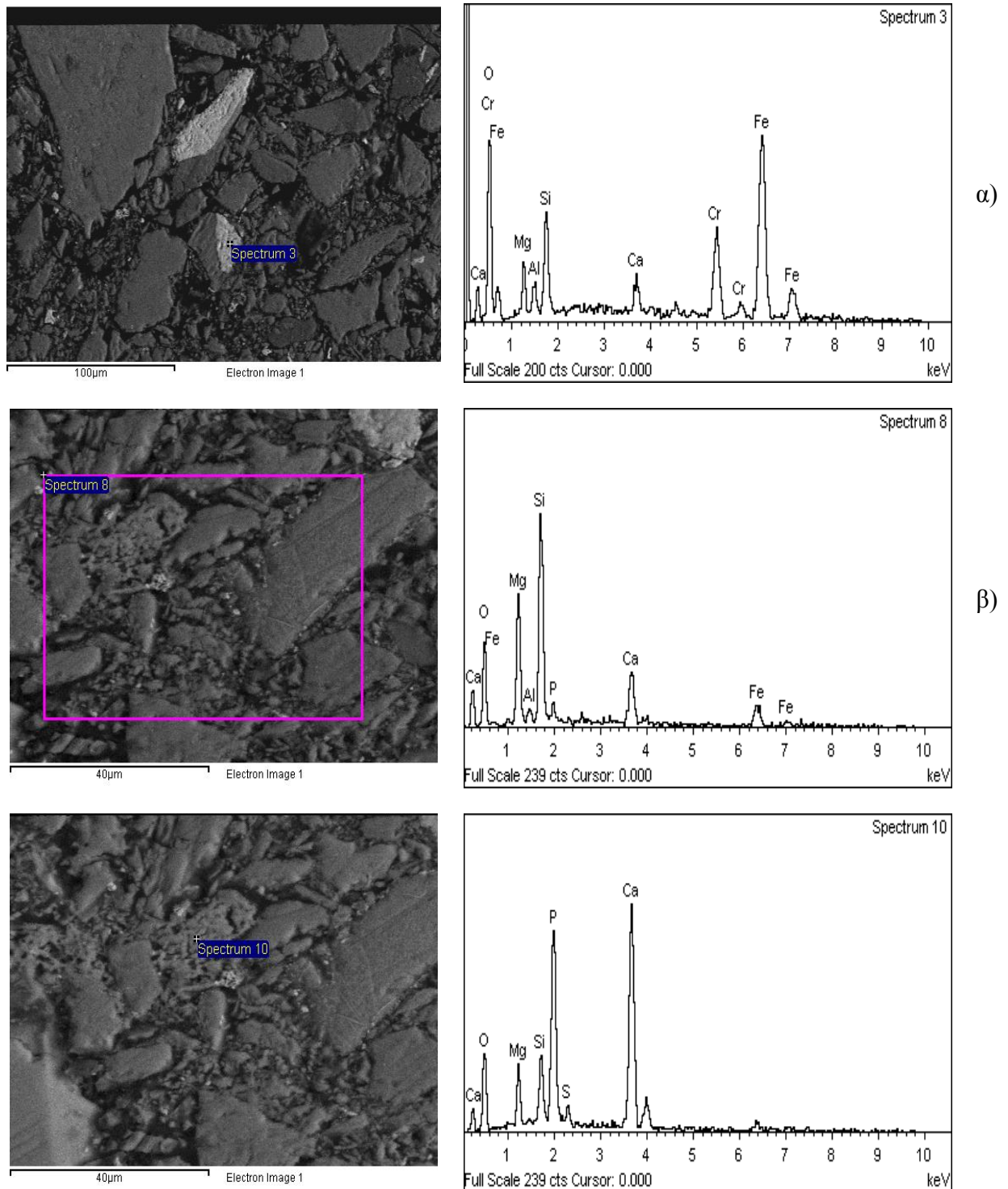
#### 4.2.9 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται η ανάλυση μικροδομής των κεραμικών από α) πυριτικά τέλματα εμπλουτισμού και με προσθήκη β) 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  γ) 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020°C. Όπως παρατηρείται τα κεραμικά που δεν περιέχουν προσθετικά παρουσιάζουν μια πιο ανομοιογενή δομή αποτελούμενη από διάσπαρτους ακανόνιστους κόκκους με περιορισμένη ανάπτυξη επαφών μεταξύ τους και ένα μικρό ποσοστό πορώδους. Σε αντίθεση τα κεραμικά που περιέχουν  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  φαίνεται να εμφανίζουν πιο ομοιόμορφη δομή στην οποία οι κόκκοι φαίνονται να είναι πιο συνεκτικοί και λιγότερο ευμεγέθεις συγκριτικά με τα κεραμικά χωρίς πρόσθετα. Με την αύξηση του ποσοστού του φωσφορικού ασβεστίου οι κόκκοι παρουσιάζουν πιο στρογγυλεμένες άκρες γεγονός που υποδηλώνει καλύτερη συνεκτικότητα και ενσωμάτωση με τα πυριτικά τέλματα. Όσον αφορά στο πορώδες δεν φαίνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης (EDS) των κεραμικών από πυριτικά τέλματα και των κεραμικών με προσθήκη 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  και 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020°C, παρουσιάζονται Σχήμα 4.22. Όπως παρατηρείται τα κυριότερα στοιχεία που συναντώνται στη σημειακή ανάλυση είναι Ca, Fe, Mg, Si, Al και Cr. Τα αποτελέσματα συμφωνούν και με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης. Στα δείγματα που περιέχουν φωσφορικό ασβέστιο φαίνεται ότι δημιουργούνται νέες φάσεις που περιέχουν S (1.5-2 wt.%) και P (2-3 wt.%) όπως φαίνεται και στα XRD όπου στα κεραμικά με 12 wt.% φωσφορικό ασβέστιο εμφανίζονται οι φάσεις του απατίτη και γύψου.



Σχήμα 4.22: Ανάλυση μικροδομής των κεραμικών που αποτελούνται από α) Πυριτικά τέλματα (KST) και των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη β) 6%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  και γ) 12%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020 °C.



Σχήμα 4.23: Ημιποσοτική ανάλυση EDS των κεραμικών που αποτελούνται από α) πυριτικά τέλματα (KST) και β) των πορωδών κεραμικών με την προσθήκη 10%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  σε θερμοκρασία έψησης 1020°C.

### 4.3 Μελέτη τοξικότητας πορωδών κεραμικών

#### 4.3.1 Ποιότητα υγρών έκπλυσης της δοκιμής EN 12457-2

Η περιβαλλοντική δοκιμή έκπλυσης EN 12457-2 εφαρμόστηκε σε οκτώ αντιπροσωπευτικά δείγματα πορωδών κεραμικών, με σκοπό τον βασικό χαρακτηρισμό τους στο πλαίσιο της ευρωπαϊκής Οδηγίας 2003/33/EK, η οποία αφορά τον χαρακτηρισμό στερεών αποβλήτων.

Στον Πίνακα 4.12 καταγράφονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, με τις τιμές pH στα υγρά έκπλυσης να κυμαίνονται από 1.18 για τα κεραμικά από πυριτικά τέλματα σε θερμοκρασία 950 °C έως 1.91 για τα πυριτικά τέλματα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο, τα οποία ψήθηκαν σε θερμοκρασία 1020 °C. Επιπλέον, στον Πίνακα 4.12 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές οριακές τιμές που τίθενται για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων ως αδρανή, μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα, σύμφωνα με την Οδηγία 2003/33/ΕΚ. Η εκχυλισσιμότητα των στοιχείων από τα εξεταζόμενα δείγματα εκφράστηκε σε mg/kg ξηρού δείγματος, ενώ ο υπολογισμός της πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία υγρού προς στερεό, η οποία ανέρχεται σε 10 L/kg.

Επισημαίνεται ότι στα υγρά έκπλυσης του κεραμικού #S<sub>control</sub>\_950°C και των άψητων πυριτικών τελμάτων (KST), οι συγκεντρώσεις του χρωμίου (Cr) υπερέβησαν τις οριακές τιμές για τα αδρανή απόβλητα (>0,5 mg/kg).

Ο ρυθμός διαλυτοποίησης του Zn για τα κεραμικά #S<sub>control</sub>\_950°C και #S1.1\_950°C (50KST\_50CaCO<sub>3</sub>) ήταν 4 mg/kg, τιμή ίση με την οριακή τιμή των αδρανών αποβλήτων, ενώ ο ρυθμός διαλυτοποίησης του κεραμικού #S1.1\_1020°C (50KST\_50CaCO<sub>3</sub>) ήταν μια τάξη υψηλότερη από την οριακή τιμή που χαρακτηρίζει τα αδρανή απόβλητα.

Η συγκέντρωση του Ni στα υγρά έκπλυσης όλων των κεραμικών ξεπέρασε την οριακή τιμή για τα αδρανή απόβλητα χωρίς να ξεπερνάει την οριακή τιμή των 10 mg/kg και 40 mg/kg για τα μη επικίνδυνα και επικίνδυνα απόβλητα αντίστοιχα. Για τα υπόλοιπα δείγματα που δεν αναφέρθηκαν παραπάνω οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υγρά έκπλυσης δεν ξεπέρασαν τις οριακές τιμές τόσο για τα αδρανή απόβλητα και τα μη επικίνδυνα απόβλητα όσο και για τα επικίνδυνα απόβλητα.

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής έκλυσης EN 12457-2 και οριακές τιμές 2003/33/ΕΚ<sup>3</sup> για το χαρακτηρισμό των στερεών αποβλήτων, για αθροιστική αναλογία L/S = 10 L/kg (σε mg/kg ξηράς ουσίας).

Συστατικό	Δείγματα									Οριακές τιμές		
	Kevitsa Raw	900 °C #S <sub>control</sub>	950 °C #S <sub>control</sub>	1020 °C #S <sub>control</sub>	1020°C #S2.4	1020°C #S1.6	900 °C #S1.1	950 °C #S1.1	1020 °C #S1.1	Αδρανή απόβλητα	Μη επικίνδυνα απόβλητα	Επικίνδυνα απόβλητα
	mg/kg											
<b>Cu</b>	0.51	0.5	1.75	0.5	0.25	0.5	0.5	0.25	0.25	2	50	100
<b>Cr</b>	0.55	0	0.75	0	0.25	3.25	0	0	0	0.5	10	70
<b>Zn</b>	0.41	2.5	4	2.25	2.25	2.75	4	3	5	4	50	200
<b>Ni</b>	3.7	1.25	2.25	0.75	1	2	1.5	1.75	2	0.4	10	40

<sup>3</sup> 2003/33/ΕΚ: Απόφαση του Συμβουλίου, της 19ης Δεκεμβρίου 2002, για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/ΕΚ.

### 4.3.2 Ποιότητα υγρών έκπλυσης της δοκιμής TCLP

Η ανάλυση των συγκεντρώσεων των μετάλλων στα υγρά έκπλυσης που προέκυψαν από τη δοκιμή TCLP για τις πρώτες ύλες και διάφορα κεραμικά παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.13. Τα pH των υγρών έκπλυσης καθορίστηκαν από δύο διαφορετικά διαλύματα εκχύλισης. Συγκεκριμένα, το πρώτο διάλυμα ( $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ ) χρησιμοποιήθηκε για δείγματα με  $\text{pH} < 5$ , αποδίδοντας τιμές pH που κυμάνθηκαν από 4.9 για τα κεραμικά από πυριτικά τέλματα σε θερμοκρασία 1020 °C έως 5.1 για τα κεραμικά με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε φωσφορικό ασβέστιο στους 1020 °C. Αντίστοιχα, το δεύτερο διάλυμα εκχύλισης ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ ) εφαρμόστηκε σε δείγματα με  $\text{pH} > 5$ , καταγράφοντας τιμές pH που κυμάνθηκαν από 11.5, για τα κεραμικά με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανθρακικού ασβεστίου και την προσθήκη βόρακα στους 1020 °C, έως 12.4 για τα κεραμικά με την προσθήκη ασβεστίτη ( $50\text{KST}_{50}\text{CaCO}_3$ ) σε θερμοκρασία έγνησης 950 °C.

Σύμφωνα με τα κριτήρια της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA, 2003), οι αποδεκτές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα τοξικά απόβλητα συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες τιμές που ανιχνεύθηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα. Διαπιστώθηκε ότι το μόνο στοιχείο που ανιχνεύθηκε στα υλικά που μελετήθηκαν ήταν το χρώμιο (Cr). Ωστόσο, η συγκέντρωσή του δεν υπερέβη τα όρια τοξικότητας, καθώς οι μετρούμενες τιμές του ήταν σημαντικά χαμηλότερες από τις οριακές τιμές που καθορίζονται από την EPA (<5 mg/L).

Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα περιβαλλοντικής δοκιμής έκπλυσης TCLP.

Συστατικό	Δείγματα									Οριακές τιμές
	Kevitsa Raw	900 °C #S <sub>control</sub>	950 °C #S <sub>control</sub>	1020 °C #S <sub>control</sub>	1020°C #S2.4	1020°C #S1.6	900 °C #S1.1	950 °C #S1.1	1020 °C #S1.1	Κατά EPA*4
	mg/L									
Cu	-	0.13	0.08	0.12	0.13	0.05	0.05	0.05	0.06	-
Cr	-	0.14	0.11	0.1	0.07	1.29	0.28	0.26	0.12	5
Zn	0.8	0.13	0.14	0.27	0.08	0.16	0.05	0.06	0.05	-
Ni	-	1.31	0.71	0.8	0.74	1.11	1.55	1.57	1.41	-

\*Οριακές τιμές συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων για τα τοξικά απόβλητα βάσει της Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA, 2003).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

❖ Η παρούσα διπλωματική εργασία μελέτησε την δυνατότητα παραγωγής πορωδών κεραμικών από πυριτικά τέλματα που προέρχονται από εμπλουτισμό μεταλλευμάτων της Φινλανδίας. Τα κεραμικά παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τα πυριτικά τέλματα (KST), ενώ ως διογκωτικοί παράγοντες ενσωματώθηκαν το ανθρακικό ασβέστιο ( $\text{CaCO}_3$ ) και το φωσφορικό ασβέστιο ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Επιπλέον, ο βόρακας (Brx) χρησιμοποιήθηκε ως παράγοντας τήξης.

❖ Όταν η αναλογία των πυριτικών τελμάτων και του φωσφορικού ασβεστίου είναι 100:10 στο αρχικό μίγμα, η αντοχή σε μονοαξονική θλίψη είναι αρκετά ικανοποιητική, 15.5 MPa και το πορώδες 31.5% για θερμοκρασία έψησης 1020 °C.

❖ Όλα τα κεραμικά που παράχθηκαν με την προσθήκη φωσφορικού ασβεστίου ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) είχαν καλύτερες ιδιότητες σε σύγκριση με τα κεραμικά που παράχθηκαν με την προσθήκη ανθρακικού ασβεστίου ( $\text{CaCO}_3$ ), τα οποία υστερούσαν στη συνεκτικότητα λόγω του μεγάλου πορώδους που παρουσίαζαν. Επομένως τα συγκεκριμένα μείγματα, χρειάζονται μια ακόμα προσθετική ύλη για να ενισχύσουν τη δομή τους όπως π.χ. προσθήκη γυαλιού.

❖ Η τοξικότητα των παραχθέντων κεραμικών ήταν εξαιρετικά χαμηλή.

❖ Σημειώνεται ότι τα παραγόμενα κεραμικά και ειδικότερα αυτά με την προσθήκη ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), είναι κατάλληλα για διάφορες κατασκευαστικές εφαρμογές καθώς ικανοποιούν σε σημαντικό βαθμό τα κριτήρια του Αμερικάνικου πρότυπου, (ASTM C62) και συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα, θερμομονωτικά υλικά και ελαφριά αδρανή για σκυρόδεμα.

❖ Η ανάλυση των αποτελεσμάτων επιβεβαιώνει ότι τα πυριτικά τέλματα μπορούν να αξιοποιηθούν επιτυχώς για την παραγωγή κεραμικών με σημαντικές φυσικοχημικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Η προσέγγιση αυτή προάγει την κυκλική οικονομία και συμβάλλει στη βιώσιμη αξιοποίηση βιομηχανικών αποβλήτων, ενισχύοντας την περιβαλλοντική και τεχνολογική καινοτομία στον τομέα των κεραμικών υλικών.

### Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Παρά το γεγονός πως η παραγωγή δοκιμών πορωδών κεραμικών από πυριτικά τέλματα έγινε μόνο με την προσθήκη δυο αφριστικών παραγόντων  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  και  $\text{CaCO}_3$  σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, ενδείκνυται περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά τις συνθήκες παραγωγής και τα πρόσθετα υλικά. Πιο αναλυτικά θα μπορούσαν να εξεταστούν οι αλλαγές που θα προκύψουν από την διαφοροποίηση των αναλογιών των πρώτων υλών καθώς και την επιπλέον προσθήκη νέων συγκεντρώσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες πύρωσης για την βελτιστοποίηση της πορώδους δομής.

Θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί η παραγωγή κεραμικών μόνο με τη χρήση των πυριτικών τελμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς από ότι φαίνεται στα αποτελέσματα παρουσιάζουν αξιόλογες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες. Τέλος, εξίσου σημαντική είναι η διεύρυνση των δοκιμών έκπλυσης για την ανίχνευση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων



που μπορεί να προκύψουν κατά την αξιοποίηση των κεραμικών σε διάφορες εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσση-Ελληνική (Περιοδικά/ Μελέτες/Διατριβές)

1. Αποστολοπούλου, Ε. (2017). Αξιολόγηση οικοτοξικότητας μεταλλευτικών αποβλήτων με χρήση γεωχημικών δοκιμών και βιοδοκιμών. Διπλωματική Εργασία. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
2. Βαλαβανίδης, Αθ. (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
3. Κρητικάκη Α. & Κομνίτσας Κ. (2024). "Σημειώσεις Κεραμικών". Τμήμα της διδακτέας ύλης του μαθήματος Μεταλλουργικές Διεργασίες, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
4. Κρητικάκη Α. (2009). Πορώδη κεραμικά για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
5. Τσιρίδης, Β. (2011). Μελέτη τοξικότητας ιπτάμενης τέφρας. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
6. Χαλουλάκος Γ. (2017). Παραγωγή κεραμικών από σκωρία καμίνου ακαριαίας τήξης. Διπλωματική Εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
7. Ahmad, M., Rashid, K., Hameed, R., Haq, EU., Farooq, H., Ju, M. (2022). Physico-mechanical performance of fly ash based geopolymer brick: Influence of pressure – temperature – time, Journal of Building Engineering, 50:104161 <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104161>
8. Alvarez-Ayuso, E., Querol, X. (2008). Study of the use of coal fly ash as an additive to minimise fluoride leaching from FGD gypsum for its disposal. Chemosphere 71(1): 140-146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.048>
9. Alvarez-Ayuso, E., Querol, X., Tomas, A. (2006). Environmental impact of a coal combustion-desulphurisation plant: Abatement capacity of desulphurisation process and environmental characterisation of combustion by-products. Chemosphere, 65(11): 2009-2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.070>
10. Asadi I., Shafigh P., Hassan ZFBA., Mahyuddin, NB. (2018) Thermal conductivity of concrete – A review, Journal of Building Engineering, 20:81-93. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.07.002>
11. Deng, F., Wang, F., Shi, X., Liu, L., Liao, Q. (2023). Synthesis and properties of foam glass-ceramics from granite tailings by using SiC and MnO<sub>2</sub> as the mixed foaming agent, Ceramics International, 49 (22) A : 34647-34656. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.120>

12. El Azizi, A., El Harouachi, H., Ahoudi, D., Maliki, S., Mansori, M., Loutou, M. (2025) Phosphate Tailings and Clay-Based Ceramic Membranes: Tailoring Microstructure and Filtration Properties via Alkali Activation. *Membranes (Basel)*, 15(2):52. <https://doi.org/10.3390/membranes15020052>
13. Eliche-Quesada, D., Martínez-García, C., Martínez-Cartas, M.L., Cotes-Palomino, M.T., Pérez-Villarejo, L., Cruz-Pérez, N., Corpas-Iglesias, F.A. (2011). The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks. *Applied Clay Science*, 52(3):270–276. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.003>
14. Figueiredo, R.A.M., Brandão, P.R.G., Soutsos, M., Henriques, A.B., Fourie, A., Mazzinghy, D.B. (2021). Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binder. *Materials Letters*, 288:129333. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129333>.
15. Hu, N., Fu, F., Luo, B., Ye, Y., Chen, D., Ou, Z., Li, J. (2023). Preparation, characterization and self-foaming mechanism of total-tailings-based foamed glass-ceramics, *Ceramics International*, 49 (19):31881–31890, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.149>
16. Huang, K., Wang, L., Li, M., Mi, T., Zhang, J., Liu, J., Yi, X. (2023). Mechanism of porous ceramic fabrication using Second Aluminum Dross assisted by corn stalk as pore-forming agent, *Environmental Technology & Innovation*, 31:81-93, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103195>
17. Huang, YM., Chen, CS., Cheng, CC., Lai, JW. (2014). Utilizing Industrial Sludge Ash in Brick Manufacturing and Quality Improvement, *Materials*, 17(11):2568, <https://doi.org/10.3390/ma17112568>
18. Izquierdo, M., Moreno, N., Font, O., Querol, X., Alvarez, E., Antenucci, D., Nugteren, H., Luna, Y., Fernandez-Pereira, C. (2008). Influence of the co-firing on the leaching of trace pollutants from coal fly ash. *Fuel*, 87: 1958-1966. <https://resolver.tudelft.nl/uuid:8dc4c665-7f96-4fbe-89c9-c02da3914582>
19. Ji, R., Zheng, Y., Zou, Z., Chen, Z., Wei, S., Jin, X., Zhang, M. (2019). Utilization of mineral wool waste and waste glass for synthesis of foam glass at low temperature, *Construction and Building Materials*, 215:623-632. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.226>
20. Jiang, C., Huang, S., Li, G., Zhang, X., Cheng, X. (2018). Formation of closed-pore foam ceramic from granite scraps, *Ceramics International*, 44 (3):3469-3471. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.180>
21. Karamanov, A., Hamzawy, EMA., Karamanova, E., Jordanov, NB., Darwish, H. (2020). Sintered glass-ceramics and foams by metallurgical slag with addition of CaF<sub>2</sub>, *Ceramics International*, 46(5): 6507 – 6516. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.132>

22. Kinnunen, P., Karhu, M., Yli-Rantala, E., Kivikytö-Reponen, P., Mäkinen, J. (2022). A review of circular economy strategies for mine tailings, *Cleaner Engineering Technology*, 8:100499 <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100499>
23. Komnitsas, K., Zaharaki, D., Perdikatsis, V. (2009). Effect of synthesis parameters on the compressive strength of low-calcium ferronickel slag inorganic polymers *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3):760-768. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.055>
24. Koohestani, B., Mokhtari, P., Yilmaz, E., Mahdipour, F., Darban, A.K. (2021). Geopolymerization mechanism of binder-free mine tailings by sodium silicate. *Construction and Building Materials*, 268:121217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121217>.
25. Kritikaki, A., Zaharaki, A., Komnitsas, K. (2016). Valorization of industrial wastes for the production of glass ceramics, *Waste and Biomass Valorization*, 7(4):885-898, <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-016-9480-x>
26. Li, S., Shou, K., Liu, Z. (2022). The effect of alkali concentration on the properties of activated tungsten tailings. *Environmental Science and Pollution Research*, 30:34623-34635. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24643-9>.
27. Liu, T., Deng, C., Song, J., Wang, J., Jiang, S., Han, L., Liu, J., Zhou, Z., Yang, Q., Lu, A. (2023). Preparation of self-foamed glass ceramics based on the cooperative treatment of various solid wastes: Characterization of structure-properties and analysis of self-foaming behavior, *Ceramics International*, 49(2):2570-2582. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.236>
28. Lou, B., Shen, H., Liu, B., Liu, J., Zhang, S. (2023). Recycling secondary aluminum dross to make building materials: A review, *Construction and Building Materials*, 409: 133989 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133989>
29. Mantis, I., Voutsas, D., Samara, C. (2005) Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 62(3):397-407. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.12.010>
30. Maragkos, I., Gianopoulou, I.P., Panias, D. (2009). Synthesis of ferronickel slag-based geopolymers. *Minerals Engineering*, 22 (2), 196–203. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.003>.
31. Niu, YH., Fan, XY., Ren, D., Wang, W., Li, Y., Yang, Z., Cui, L. (2020). Effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content on thermal properties of foam-glass ceramics prepared from smelting slag, *Materials Chemistry and Physics*, 256:123610, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123610>
32. Obenaus-Emler, R., Falah, M., Illikainen, M. (2020). Assessment of mine tailings as precursors for alkali-activated materials for on-site applications. *Construction and Building Materials*, 246:118470. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118470>

33. Pan, M., Li, X., Wu, X., Zhao, F., Ma, C. (2022). Preparation of thermal insulation materials based on granite waste using a high-temperature micro-foaming method, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 10(1):223-229. <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2034713>
34. Perera-Mercado, Y., Hedayat, A., Tunstall, L., Clements, C., Hylton, J., Figueroa, L., Zhang, N., Bolaños Sosa, H.G., Tupa, N., Yanqui Morales, I., Canahua Loza, R.S. (2022). Effect of the Class C Fly Ash on Low-Reactive Gold Mine Tailing Geopolymers. *Polymers*, 14(14):2809. <https://doi.org/10.3390/polym14142809>.
35. Raut, S.P., Ralegaonkar, R.V., Mandavgane, S.A. (2011). Development of sustainable construction material using industrial and agricultural solid waste: A review of waste-create bricks. *Construction and Building Materials*, 25(10):4037–4042. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.038>
36. Savvilotidou, V., Kritikaki, A., Stratakis, A., Komnitsas, K., Gidarakos, E. (2019). Energy efficient production of glass-ceramics using photovoltaic (P/V) glass and lignite fly ash, *Waste Management*, 90:46-58, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.022>
37. Volkov, D.S., Rogova, O.B., Proskurnin, M.A. (2021). Organic Matter and Mineral Composition of Silicate Soils: FTIR Comparison Study by Photoacoustic, Diffuse Reflectance, and Attenuated Total Reflection Modalities. *Agronomy*, 11(9):1879. <https://doi.org/10.3390/agronomy11091879>.
38. Wang, W., Zhao, Y., Liu, H., Song, S. (2017). Fabrication and mechanism of cement-based waterproof material using silicate tailings from reverse flotation. *Powder Technology*, 315:422–429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2017.04.029>.
39. Xiao, T., Fan, X., Zhou, C., Wang, H., Wu, K., Zhou, H. (2024). Preparation of ultra-lightweight ceramsite from waste materials: Using phosphate tailings as pore-forming agent. *Ceramics International*, 50(9A):15218–15229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.441>
40. Zheng, WM., Sun, HJ., Peng, TJ., Zeng L. (2020). Novel Preparation of Foamed Glass-ceramics from Asbestos Tailings and Waste Glass by Self-expansion in High Temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 529:119767. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119767>
41. ASTM C 618-94: American Standard for Testing Materials, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete (West Conshohocken 1994)
42. National Standards of the Republic of China, (CNS 382)
43. Απόφαση - 2003/33 - EN - EUR-Lex: Απόφαση του Συμβουλίου, της 19<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου 2002, για τον καθορισμό κριτηρίων και διαδικασιών αποδοχής των αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής σύμφωνα με το άρθρο 16 και το παράρτημα II της οδηγίας 1999/31/EK.

44. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), (2003)

#### **Κεφάλαια σε βιβλία**

1. Αγιουτάντης, Γ. Ζ. (2019). Εργαστηριακές δοκιμές. In: Μαρία Παρίκου & ΣΙΑ Ε.Π.Ε. (Eds.), Στοιχεία Γεωμηχανικής - Μηχανική Πετρωμάτων. Ελλάδα: Εκδοτικός Όμιλος Ίων.

#### **Εργασίες σε πρακτικά συνεδρίων**

1. Τσιρίδης, Β., Νταρακάς, Ε., Πεταλά, Μ. & Κούγκολος, Α. 2012 Μέθοδοι εκτίμησης των Περιβαλλοντικών επιπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από τη διάθεση και αξιοποίηση βιομηχανικών παραπροϊόντων. In: *3<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο για την Αξιοποίηση των Βιομηχανικών Παραπροϊόντων στη Δόμηση*, ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 24-25 Σεπτεμβρίου 2012

#### **Πηγές διαδικτύου**

1. (2024) Mining Waste Management Market Report by Mining Type (Surface, Underground), Mineral/Metal (Coal, Iron, Gold, Aluminium, Copper, Nickel, and Others), Waste Type (Waste Rock, Tailings, Mine Water, and Others), and Region 2025-2033. [online] Διαθέσιμο στο <https://www.imarcgroup.com/mining-waste-management-market> [Τελευταία ανάκτηση 22/12/2024].

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

# Πίνακες μετρήσεων

Πίνακας Π.1: Αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων των διαστάσεων και βάρους των κεραμικών 1<sup>ης</sup> ομάδας σε όλα τα στάδια.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Δοκίμιο	Άψητα			Μετά την ξήρανση			Ψημένα			Συρρίκνωση (%)
		Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	
900 °C	50KST_50CaCO <sub>3</sub>	80.78	40.32	23.94	79.80	40.34	23.92	64.38	40.37	23.98	0.20
	50KST_50CaCO <sub>3</sub> _5Brx	85.38	25.69	40.40	82.26	40.33	25.63	65.34	41.21	26.52	0.23
	2% CaCO <sub>3</sub>	86.67	40.35	26.34	83.87	40.28	26.33	66.78	41.19	27.13	0.23
	6% CaCO <sub>4</sub>	90.26	40.34	27.74	86.92	40.35	27.71	69.29	41.04	28.46	0.23
	10% CaCO <sub>5</sub>	93.50	40.30	28.67	90.08	40.29	28.67	72.07	40.78	29.17	0.23
	12% CaCO <sub>6</sub>	94.74	40.33	29.37	91.32	40.28	29.32	72.68	40.79	29.85	0.23
950 °C	50KST_50CaCO <sub>3</sub> _5Brx	85.08	40.32	28.04	82.20	40.35	28.05	81.17	41.03	32.01	0.05
	2% CaCO <sub>3</sub>	86.09	40.36	26.14	83.25	40.32	26.11	66.04	41.48	27.20	0.23
	6% CaCO <sub>4</sub>	91.42	40.36	27.86	88.22	40.41	27.88	70.42	41.37	28.79	0.23
	10% CaCO <sub>5</sub>	93.96	40.32	28.80	89.59	40.36	28.79	71.26	41.16	29.58	0.24
	12% CaCO <sub>6</sub>	95.47	40.34	29.60	91.42	40.30	29.64	72.38	40.95	30.44	0.24
1000 °C	2% CaCO <sub>3</sub>	86.30	40.37	26.43	83.83	40.36	26.46	66.14	41.95	27.84	0.23
	6% CaCO <sub>4</sub>	90.75	40.28	27.63	86.91	40.29	27.57	68.77	41.57	28.83	0.24
	10% CaCO <sub>5</sub>	93.26	40.32	28.80	90.08	40.33	28.84	71.30	41.33	29.85	0.24
	12% CaCO <sub>6</sub>	95.00	40.30	29.50	91.26	40.32	29.38	72.10	41.35	30.45	0.24
1020 °C	50KST_50CaCO <sub>3</sub>	81.29	40.39	26.15	79.98	40.39	26.18	79.38	39.80	25.72	0.02
	50KST_50CaCO <sub>3</sub> _5Brx	85.05	40.36	27.40	82.97	40.28	27.35	79.74	40.57	28.09	0.06
	2% CaCO <sub>3</sub>	86.60	40.38	28.02	84.81	40.32	28.03	80.35	39.56	29.70	0.07
	6% CaCO <sub>4</sub>	90.32	40.28	27.68	87.11	40.33	27.67	66.93	41.61	28.78	0.26
	10% CaCO <sub>5</sub>	93.47	40.35	28.82	89.94	40.32	28.83	71.08	41.40	29.95	0.24
	12% CaCO <sub>6</sub>	95.18	40.30	29.45	91.75	40.29	29.47	71.92	41.29	30.45	0.24



Πίνακας Π.2: Αναλυτικά αποτελέσματα μετρήσεων των διαστάσεων και βάρους των κεραμικών 2<sup>ης</sup> ομάδας σε όλα τα στάδια.

ερμοκρασία έψησης (°C)	Δοκίμιο	Άψητα			Μετά την ξήρανση			Ψημένα			Συρρίκνωση (%)
		Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	Βάρος (gr)	Πλάτος (mm)	Ύψος (mm)	
900 °C	KST	80.98	40.36	22.01	80.31	40.37	22.07	79.21	40.33	22.07	0.02
	2% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	83.48	40.30	22.97	82.36	40.34	23.09	80.93	40.34	23.05	0.03
950 °C	KST	80.89	40.35	22.19	80.18	40.40	22.24	78.92	40.35	22.21	0.02
	2% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	83.17	40.30	22.80	82.12	40.37	22.91	80.30	40.32	22.83	0.03
	6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	85.25	40.31	23.80	84.89	40.40	23.82	82.91	40.31	23.83	0.03
	10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	89.40	40.36	24.80	88.08	40.40	24.84	84.86	40.26	24.80	0.05
	12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	90.91	40.33	25.58	89.03	40.36	25.62	86.45	40.27	25.54	0.05
1000 °C	KST	80.97	40.30	22.29	80.04	40.39	22.30	78.75	40.32	22.27	0.03
	2% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	82.46	40.34	22.67	81.62	40.40	22.73	79.83	40.35	22.71	0.03
	6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	85.54	40.31	23.84	84.78	40.39	23.93	82.42	40.23	23.87	0.04
	10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	88.99	40.35	24.91	87.55	40.38	24.88	84.70	40.23	24.82	0.05
	12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	90.45	40.35	25.27	89.25	40.40	25.32	85.99	40.21	25.27	0.05
1020 °C	KST	81.59	40.33	22.25	80.49	40.35	22.34	78.94	40.34	22.25	0.03
	2% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	82.72	40.33	22.53	81.25	40.31	22.55	79.35	40.33	22.56	0.04
	6% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	87.34	40.28	23.86	85.18	40.33	23.84	82.38	40.25	23.79	0.06
	10% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	89.44	40.31	24.60	87.25	40.36	24.69	84.20	40.33	24.54	0.06
	12% Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	90.37	40.30	25.28	88.58	40.36	25.31	85.53	40.15	25.18	0.05