



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Διπλωματική Εργασία της
Ελευθερίας Ιατρού

Μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων
στην σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη
τέφρα

Χανιά, Δεκέμβριος, 2020

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό.

Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης."



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία της
Ελευθερίας Ιατρού

***Μελέτη φυσικοχημικών παραμέτρων
στην σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη
τέφρα***

Τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Καθηγητής Γιαννής Απόστολος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Καρατζάς Γεώργιος

Καθηγήτρια Παναγιωτοπούλου Παρασκευή

Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον κ. Απόστολο Γιαννή (επιβλέπων καθηγητής), ο οποίος μου ανέθεσε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα δείχνοντας παράλληλα εμπιστοσύνη στο άτομό μου. Η καθοδήγησή του ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμα, οφείλω να ευχαριστήσω την κ. Ελένη Καστανάκη (ΕΔΙΠ), η οποία ήταν πανταχού παρούσα για τυχόν απορίες και διευκρινήσεις, όσον αφορά την εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας, παροτρύνοντας με να συνεχίσω όταν προέκυπταν τυχόν δυσκολίες. Η καθοδήγησή της ήταν ουσιαστική για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Η συνεισφορά του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και ιδιαίτερα του κ. Αντώνιου Στρατάκη (ΕΔΙΠ), του κ. Ευάγγελου Πετράκη (ΕΔΙΠ), της κ. Όλγας Παντελάκη (ΕΔΙΠ), της κ. Παυλίνας Ροτόντο (ΕΤΕΠ) και της κ. Αικατερίνης Βαβουράκη (PhD), είναι αδιαμφισβήτητη.

Με την φίλη και συμφοιτήτρια Αναστασία Ροβίθη είχαμε μια άψογη συνεργασία στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων, όπου διεξάχθηκε το πειραματικό σκέλος της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής κ. Γεώργιο Καρατζά και την κ. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου για τον χρόνο που αφιέρωσαν στη μελέτη της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου που είναι το βασικό μου στήριγμα σε κάθε εγχείρημα που καλούμαι να φέρω εις πέρας.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων, για την παραγωγή συνθετικού ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που μελετήθηκαν αφορούσαν: την αναλογία στερεού (τέφρας) - υγρού (καυστικού νατρίου) (S/L), την αναλογία διοξειδίου του πυριτίου-οξειδίου του αργιλίου (SiO_2/Al_2O_3), την περιεκτικότητα οξειδίου του ασβεστίου (CaO), το χρόνο (t) παραμονής του δείγματος στον κλίβανο κατά την υδροθερμική επεξεργασία και τη θερμοκρασία (T) του κλίβανου.

Αρχικά, έγινε προσδιορισμός υγρασίας (%), τέφρας (%) και απώλειας πύρωσης (%) του υλικού και στη συνέχεια τα δείγματα υπέστησαν χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού -X (XRF), προκειμένου να ρυθμιστεί κατάλληλα η αναλογία SiO_2/Al_2O_3 . Στη συνέχεια, έγινε επεξεργασία της τέφρας με HCl (πλυμένη τέφρα) προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου. Έτσι τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δύο υλικά: την αρχική (ανεπεξεργαστη) και την πλυμένη τέφρα.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων η τέφρα (αρχική ή πλυμένη), αναμίχθηκε με καυστικό νάτριο (NaOH) και σε μερικές περιπτώσεις έγινε προσθήκη SiO_2 ή Al_2O_3 . Το διάλυμα επεξεργάστηκε υδροθερμικά για τη δημιουργία κρυσταλλικής δομής.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, τέφρα (αρχική ή πλυμένη) αναμίχθηκε με λειοτριβημένες πελλέτες καυστικού νατρίου (NaOH). Η πύρωση των στερεών του μίγματος στους 550°C (σε μερικά πειράματα), η υδροθερμική επεξεργασία, η ανάδευση του μίγματος καθώς επίσης η επεξεργασία με τη μέθοδο των υπερήχων, εφαρμόστηκαν με διαφορετική σειρά σε κάθε πείραμα, ώστε να αξιολογηθεί η πιο αποτελεσματική αλληλουχία (σειρά) για τη σύνθεση ζεολιθικών δομών. Φαίνεται πως η χρήση υπερήχων μετά την υδροθερμική επεξεργασία είχε θετική επίδραση στη μείωση του άμορφου υλικού.

Επιπρόσθετα, έγινε ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) στα υλικά που προέκυψαν μετά το πέρας των πειραμάτων, ώστε να ανιχνευθεί η ύπαρξη ζεολιθικού σχηματισμού. Ακόμη διεξάχθηκε κοκκομετρική ανάλυση τέφρας και προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια (BET) η οποία δείχνει να επηρεάζεται από το μέγεθος της διαμέτρου των κόκκων του υλικού. Οι λεπτόκοκκες τέφρες δείχνει να ευνοούν τη σύνθεση ζεόλιθων.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η θερμοκρασία είναι η πιο σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση κρυσταλλικών δομών. Από την άλλη, για τη σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου ο πιο σημαντικός παράγοντας φαίνεται να είναι ο λόγος S/L, ακολουθούμενος από την θερμοκρασία και την αναλογία SiO_2/Al_2O_3 . Συμπερασματικά, η σύνθεση ζεόλιθου αποτελεί μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες.

Abstract

The purpose of this dissertation is the study of various physicochemical parameters to produce synthetic zeolite from fly ash. They were examined: the solid (ash) – liquid (sodium hydroxide) ratio (S/L), the silica-aluminum oxide ratio ($^{SiO_2}/_{Al_2O_3}$), the calcium oxide content (CaO), the time (t) and the temperature (T) of the hydrothermal treatment.

Initially, moisture (%), ash content(%) and loss of ignition (LOI%) of the fly ashes were determined. The dried samples were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), in order to properly adjust the $^{SiO_2}/_{Al_2O_3}$ ratio. The fly ash was also pre-treated with HCl (washed fly ash) to reduce the calcium content. So, the experiments were conducted with raw or washed fly ash samples.

In the first series of experiments, the ash (raw or washed with HCl), was mixed with sodium hydroxide (NaOH) and in some cases SiO_2 or Al_2O_3 was added. The solution was hydrothermally treated, in order to form a crystalline structure.

In the second series of experiments, the ash (raw or washed with HCl) was mixed with sodium hydroxide (NaOH) pellets. The fusion of the mixture at 550 °C, the hydrothermal treatment, the agitation, as well as the ultrasonic method, were applied in a different sequence, in order to evaluate the most efficient mode for the synthesis of zeolite structures. The ultrasound method after hydrothermal treatment, had a good influence on reduction of amorphous matter.

In addition, mineralogical analyses with X-ray diffractometer (XRD) of the obtained samples were performed in order to detect the presence of zeolite formation. Particle size and BET analyses of the samples were also conducted. The fine-grained ash appeared to enhance zeolite formation.

According to the results, temperature was the most important parameter for the crystalline synthesis. On the other hand, the most important factor for the single zeolite formation was the S/L ratio, followed by temperature and $^{SiO_2}/_{Al_2O_3}$ ratio. In conclusion, the zeolite synthesis is a complicated process affected by many parameters.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	1
Περίληψη.....	2
Abstract	3
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	6
Ευρετήριο Εικόνων.....	6
Ευρετήριο Πινάκων	7
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1: Ιπτάμενη Τέφρα.....	9
1.1 Ιπτάμενη Τέφρα.....	9
1.1.1 Ορισμός	9
1.1.2 Παραγωγή ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας.....	10
1.1.3 Σύσταση και Ιδιότητες Ιπτάμενης Τέφρας	12
1.1.4 Βιολογικές και Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις	14
1.1.5 Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας - Μέθοδοι Επεξεργασίας.....	15
Κεφάλαιο 2: Ζεόλιθοι.....	17
2.1 Παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων – Γενική θεώρηση.....	17
2.1.1 Ορισμός	17
2.1.2 Ονοματολογία	18
2.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης.....	22
2.1.4 Ιδιότητες.....	23
2.1.5 Χρήσεις	24
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος	27
3.1 Χαρακτηρισμός των υλικών	27
3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης	27
3.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF) ..	29
3.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD).....	30
3.1.4 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας.....	32
3.2 Σύνθεση ζεόλιθων	33
3.2.1 Εργαστηριακή Μεθοδολογία	33
3.2.2 Παράμετροι υπό διερεύνηση (Προετοιμασία υλικών, Πλύση με HCl, Φυγοκέντρωση, Ξήρανση)	35
3.2.3 Υδροθερμική Επεξεργασία (1 ^η Σειρά Πειραμάτων)	37
3.2.4 Επεξεργασία με υπέρηχους (2 ^η Σειρά Πειραμάτων).....	42
Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα – Προτάσεις	52

4.1 Χαρακτηρισμός των υλικών	52
4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης	52
4.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) ..	55
4.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD).....	63
4.1.4 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας.....	65
4.1.5 Υπολογισμός Ειδικής Επιφάνειας με τη μέθοδο B.E.T.....	68
4.2 Σύνθεση Ζεόλιθων.....	69
4.2.1 Παράμετροι υπό διερεύνηση.....	69
4.2.2 Υδροθερμική Επεξεργασία (1 ^η Σειρά Πειραμάτων)	71
4.2.3 Επεξεργασία με Υπερήχους (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	74
5. Συμπεράσματα – Προτάσεις	76
Βιβλιογραφία.....	78

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Μέγεθος κόκκων τέφρας σε συνάρτηση με το άθροισμα των διερχόμενων ακτίνων διαμέσου της τέφρας.....	32
Διάγραμμα 2: Προετοιμασία πλυμένης τέφρας.....	36
Διάγραμμα 3: Πειραματική διαδικασία σύνθεσης ζεόλιθων	39
Διάγραμμα 4: Παρουσίαση 1 ^{ου} Πειράματος της 2 ^{ης} Σειράς Πειραμάτων.....	44
Διάγραμμα 5: Παρουσίαση 2 ^{ου} Πειράματος της 2 ^{ης} Σειράς Πειραμάτων.....	46
Διάγραμμα 6: Παρουσίαση 3 ^{ου} Πειράματος της 2 ^{ης} Σειράς Πειραμάτων.....	48
Διάγραμμα 7: Παρουσίαση 4 ^{ου} Πειράματος της 2ης Σειράς Πειραμάτων	50
Διάγραμμα 8: Κοκκομετρική Καμπύλη Πειραμάτων	66
Διάγραμμα 9: Η επίδραση των μεταβλητών στη σύνθεση ζεολιθικών δομών (Main Effects Plot)	69
Διάγραμμα 10: Αλληλεπίδραση μεταβλητών στην σύνθεση ζεόλιθου (Interaction Plot)	70
Διάγραμμα 11: Συσχέτιση ανεξάρτητων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεων τους με τη σύνθεση ενός συνόλου ζεόλιθων (SUM Zeolite Pareto Chart).....	71
Διάγραμμα 12: Συσχέτιση ανεξάρτητων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεων τους με τη σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite Pareto Chart).....	72
Διάγραμμα 13: Απόδοση αθροίσματος του συνόλου των ζεόλιθων και της σύνθεσης ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite) για κάθε πείραμα της 1 ^{ης} Σειράς.	73
Διάγραμμα 14: Απόδοση σχηματισμού ζεολιθικών δομών κατά την 1 ^η Σειρά Πειραμάτων.....	74
Διάγραμμα 15: Επιρροή της χρήσης των υπερήχων πριν ή μετά την υδροθερμική επεξεργασία, στην απόδοση αθροίσματος του συνόλου ζεόλιθων και στο σχηματισμό ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite) (Πειράματα 1-2 υπέρηχοι πριν την υδροθερμική επεξεργασία, Πειράματα 3-6 υπέρηχοι μετά την υδροθερμική επεξεργασία)	75
Διάγραμμα 16: Απόδοση σχηματισμού ζεολιθικών Δομών κατά την 2 ^η Σειρά Πειραμάτων.....	75

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Διαδικασία Παραγωγής Ιπτάμενης Τέφρας (4)	9
Εικόνα 2: Spectro - XLab Pro (55).....	29
Εικόνα 3: Δειγματοφορείς για ποιοτική ανάλυση	30
Εικόνα 4: Δειγματοφορείς για ποσοτική ανάλυση (Οι δύο επιπλέον δειγματοφορείς υφίστανται για την ποσοτική ανάλυση της αρχικής τέφρας και της πλυμένης τέφρας).	31
Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο ακτίνων-X Brucker τύπου D8 Advance (56)	31
Εικόνα 6: Πειραματικός Σχεδιασμός Fractional Factorial	34
Εικόνα 7: Αντιδραστήρας Υδροθερμικής Επεξεργασίας (59)	37
Εικόνα 8: Πρόβλεψη της βέλτιστης τιμής των παραμέτρων για την εμφάνιση ζεόλιθου	70

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Χημικές συστάσεις ιπτάμενης τέφρας (%) από διαφορετικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας (9)	10
Πίνακας 2: Ονοματολογία Ζεόλιθων (45)	18
Πίνακας 3: Τα πειράματα που προέκυψαν από το σχεδιασμό 1/2 fraction	34
Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός Πίνακας 1ης Σειράς Πειραμάτων	41
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός Πίνακας 2ης Σειράς Πειραμάτων	42
Πίνακας 6: Προσδιορισμός Υγρασίας για την αρχική τέφρα λιγνίτη.....	52
Πίνακας 7: Προσδιορισμός Υγρασίας της τέφρας λιγνίτη κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.....	52
Πίνακας 8: Προσδιορισμός Τέφρας	53
Πίνακας 9: Ποσοστά Απόδοσης για την 1 ^η Σειρά Πειραμάτων	53
Πίνακας 10: Αποτελέσματα Απώλειας Πύρωσης (LOI).....	54
Πίνακας 11: Ποσοστά απωλειών πύρωσης για τέφρες FY1, FY2, FY3	55
Πίνακας 12: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY1, FY2 και FY3 με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads.....	56
Πίνακας 13: Υπολογισμός αναλογίας για FY1.....	57
Πίνακας 14: Υπολογισμός αναλογίας για FY2.....	57
Πίνακας 15: Υπολογισμός αναλογίας για FY3.....	56
Πίνακας 16: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY3E και FY3 με τη μέθοδο P_acid majorel beads	57
Πίνακας 17: Υπολογισμός αναλογίας για FY3E.....	58
Πίνακας 18: Υπολογισμός αναλογίας για FY3.....	57
Πίνακας 19: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY1 και FY2 με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads.....	58
Πίνακας 20: Υπολογισμός αναλογίας για FY1.....	59
Πίνακας 21: Υπολογισμός αναλογίας για FY2.....	58
Πίνακας 22: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY3E και FY3 με τη μέθοδο P_acid majorel beads	59
Πίνακας 23: Υπολογισμός αναλογίας για FY3E.....	60
Πίνακας 24: Υπολογισμός αναλογίας για FY3.....	59
Πίνακας 25: Δεδομένα αρχικής τέφρας μετά την ανάλυση XRF	60
Πίνακας 26: Δεδομένα πλυμένης τέφρας μετά την ανάλυση XRF	61
Πίνακας 27: Υπολογισμοί μάζας στοιχείων και περιεκτικότητας οξειδίων για το μίγμα τέφρας ..	62
Πίνακας 28: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας για την 1 ^η Σειρά Πειραμάτων.....	63
Πίνακας 29: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας για την 2 ^η Σειρά Πειραμάτων.....	64
Πίνακας 30: Αθροιστικά ποσοστά των κόκκων που διέρχονται από τα κόσκινα.....	65
Πίνακας 31: Χαρακτηρισμός υλικού με βάση το μέγεθος των κόκκων.....	67
Πίνακας 32: Αποτελέσματα Ειδικής Επιφάνειας BET	68

Εισαγωγή

Τα τελευταία 50 χρόνια η Ελλάδα έχει στραφεί στην καύση λιγνιτών για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση παραπροϊόντων. Ένα εξ αυτών είναι και η ιπτάμενη τέφρα. Η ιπτάμενη τέφρα έχει αρνητικό αντίκτυπο τόσο στην περιβαλλοντική υποβάθμιση των γύρω περιοχών όσο και στην πρόκληση ασθενειών. Παρότι σχετικά πρόσφατα έχει ξεκινήσει προσπάθεια απολιγνιτοποίησης και έχουν γίνει σημαντικά βήματα στροφής στην πράσινη ενέργεια, τα εκατομμύρια τόνοι τέφρας που παράγονται ετησίως θα πρέπει να επαναχρησιμοποιηθούν ως μέρος της κυκλικής οικονομίας.

Μια τέτοια προσπάθεια αποτελεί και η παρούσα εργασία, η οποία μελετά τη σύνθεση ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα και εξετάζει τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη διαδικασία. Ο ζεόλιθος λειτουργεί ως προσροφητικό υλικό και έχει ποικίλες εφαρμογές στην περιβαλλοντική μηχανική όπως είναι και η προσρόφηση βαρέων μετάλλων.

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε προέρχεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό στην περιοχή της Καρδιάς (Πτολεμαΐδα). Η πλειοψηφία των βιβλιογραφικών πηγών που μελετήθηκαν αναφέρονται στην υδροθερμική επεξεργασία της τέφρας. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε εκτός από την υδροθερμική επεξεργασία και χρήση υπερήχων, που αποτελεί μια καινοτόμα μέθοδο βελτίωσης του υλικού.

Η αξιοποίηση ενός υλικού που θεωρητικά δεν είναι πια χρήσιμο για την σύνθεση ενός νέου προϊόντος, δεν παρουσιάζει μόνο οικονομικά οφέλη αλλά και περιβαλλοντικά, καθώς ενισχύει την κυκλική οικονομία και αυξάνει την βιωσιμότητα.

Κεφάλαιο 1: Ιπτάμενη Τέφρα

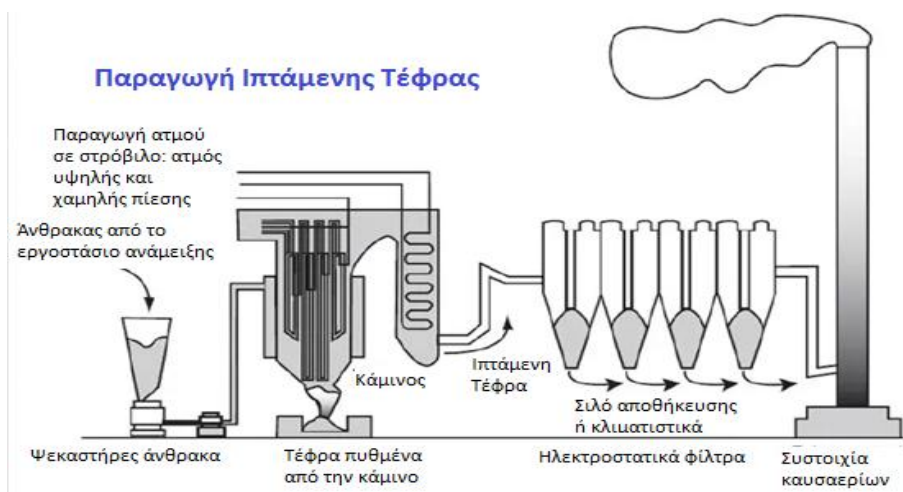
1.1 Ιπτάμενη Τέφρα

1.1.1 Ορισμός

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται από την καύση γαιάνθρακα στις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής ενέργειας και ατμού (1). Αποτελείται από σωματίδια που εξάγονται από καυστήρες και απελευθερώνονται με τα καυσαέρια. Η τέφρα που καταπίπτει στον θάλαμο καύσης ονομάζεται τέφρα βάσης. Στους σύγχρονους σταθμούς καύσης άνθρακα, η ιπτάμενη τέφρα παγιδεύεται με ηλεκτροστατικά φίλτρα ή με κάποιον άλλο σωματιδιακό διαχωριστικό εξοπλισμό, πριν τα καυσαέρια φτάσουν στην καμινάδα (2).

Κατά τη διάρκεια της καύσης του λειοτριβημένου άνθρακα σε σύγχρονες ατμοηλεκτρικές εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας, ο άνθρακας συνήθως κονιορτοποιείται και διοχετεύεται με αέρα στον θάλαμο καύσης του λέβητα όπου αναφλέγεται αμέσως (1). Περνώντας από τη ζώνη υψηλής θερμοκρασίας της υψικαμίνου, η πτητική ύλη και ο άνθρακας καίγονται ενώ οι περισσότερες από τις ορυκτές προσμίξεις που εναποτέθηκαν στον άνθρακα κατά το σχηματισμό του, γενικά κολλούν δια τήξεως και παραμένουν σε αιώρηση στα καυσαέρια. Η λιωμένη ύλη γρήγορα μεταφέρεται στις ζώνες χαμηλότερης θερμοκρασίας (ψύξη καυσαερίων) όπου στερεοποιείται σε μορφή σφαιρικών σωματιδίων. Το μεγαλύτερο μέρος της ορυκτής ύλης συμπαρασύρεται από τα καυσαέρια και έτσι ονομάζεται "Ιπτάμενη Τέφρα". Αυτή η τέφρα στη συνέχεια απομακρύνεται από τα καυσαέρια με μηχανικούς, ηλεκτροστατικούς κατακρημνιστές ή ειδικά φίλτρα. Η απομάκρυνση της ιπτάμενης τέφρας σε συνδυασμό με εκείνη της τέφρας βάσης είναι γνωστή ως η τέφρα του άνθρακα (2). Η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή της ιπτάμενης τέφρας αναπαριστάται με την Εικόνα 1.

Εξαρτώμενα από την πηγή και την σύνθεση του άνθρακα που καίγεται, τα συστατικά της ιπτάμενης τέφρας ποικίλουν αναλόγως, παρόλα αυτά η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) (άμορφο και κρυσταλλικό), οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO), των κύριων δηλαδή ανθρακικών ενώσεων των πετρωδών στρωμάτων (3).



Εικόνα 1: Διαδικασία Παραγωγής Ιπτάμενης Τέφρας (4)

1.1.2 Παραγωγή ελληνικής Ιπτάμενης Τέφρας

Περισσότερο από το 73% της συνολικής απαίτησης σε ηλεκτρική ενέργεια στην Ελλάδα, παράγεται από πέντε σταθμούς (4438 MW) στη Δυτική Μακεδονία (Πτολεμαΐδα-Αμύνταιο) που καίνε λιγνίτη και από άλλους δύο σταθμούς (850 MW) στην Μεγαλόπολη (Πελοπόννησος). Αυτοί οι σταθμοί παράγουν σχεδόν 12 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενη τέφρα κάθε χρόνο (5). Οι δύο κύριες περιοχές εξόρυξης λιγνίτη στην Ελλάδα βρίσκονται στην Φλώρινα – Πτολεμαΐδα – Κοζάνη (Βόρεια Ελλάδα) και στο λιγνιτικό κέντρο της Μεγαλόπολης στην Πελοπόννησο (Νότια Ελλάδα) (6).

Συγκεκριμένα, η τέφρα περιέχει μεταξύ άλλων και δυνητικά τοξικά στοιχεία όπως το Cr, As και Ni (7), (5) (8). Από τους 12 εκατ. τόνους τέφρας, περίπου το 10% αγοράζεται από τη βιομηχανία τσιμέντου για να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό στο μείγμα των δομικών υλικών. Η υπόλοιπη ποσότητα παραμένει αναξιοποίητη και το μεγαλύτερο μέρος αυτής καταλήγει σε λιγνιτωρυχεία ή εναποτίθενται σε ειδικές σωρούς ρυπαίνοντας εκ νέου το περιβάλλον.

Οι χημικές συστάσεις των κύριων οξειδίων που περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα διαφορετικών σταθμών αναλύονται στον παρακάτω Πίνακα 1. Είναι εμφανές ότι η ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την ευρύτερη περιοχή της Πτολεμαΐδας είναι κυρίως ασβεστούχα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα από την περιοχή της Μεγαλόπολης είναι πυριτική (9).

Πίνακας 1: Χημικές συστάσεις ιπτάμενης τέφρας (%) από διαφορετικούς σταθμούς παραγωγής ενέργειας (9)

	Άγιος Δημήτριος	Καρδιά	Πτολεμαΐδα	Αμύνταιο	Μεγαλόπολη
SiO ₂	33-42	26-34	28-41	31-38	47-52
Al ₂ O ₃	9-12	12-17	13-19	17-21	12-22
CaO	29-38	33-41	23-39	27-35	5.0-15
Fe ₂ O ₃	5.0-6.0	4.5-5.5	4.0-7.0	2.5-4.0	5.0-10
TiO ₂	0.7-0.9	0.2-0.5	0.2-0.5	0.7-1.2	-
MgO	4.0-6.0	2.0-6.0	2.0-4.0	3.0-5.0	1.5-3.0
K ₂ O	0.8-1.0	0.5-1.0	1.2-1.5	0.6-1.2	1.5-3.0
Na ₂ O	0.5-1.5	0.3-0.6	0.3-0.8	0.5-0.7	0.3-0.7
SO ₃	4.0-9.0	6.0-8.0	4.0-8.0	4.0-9.0	3.0-5.0

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια απολιγνιτοποίησης των εργοστασίων της ΔΕΗ, η οποία θα έχει ολοκληρωθεί μέχρι το 2028. Αυτή η δράση θα έχει θετικό αντίκτυπο όσο αφορά, την ελαχιστοποίηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου καθώς επίσης και τη μείωση του κόστους της παροχής ενέργειας (10).

Η καύση των απορριμμάτων αποτελεί μια αρκετά διαδεδομένη θερμική μέθοδο επεξεργασίας καθώς συνδυάζει την ενεργειακή ανάκτηση με τη μείωση ή την πλήρη αποφυγή χρήσης των χώρων διάθεσης των αποβλήτων (ΧΥΤΑ). Παρόλα αυτά η πρόκληση περιβαλλοντικών επιπτώσεων και προβλημάτων στην ανθρώπινη υγεία, είναι ζητήματα που απασχολούν έντονα τους ερευνητές αλλά και διάφορες περιβαλλοντικές οργανώσεις (11). Τα τελευταία χρόνια η καύση απορριμμάτων συζητείται ευρέως και στην Ελλάδα, ώστε να μειωθεί ο όγκος των αποβλήτων (12). Σημαντικό είναι να αναλογιστεί κάποιος τι θα γίνει με την ιπτάμενη τέφρα που θα προκύψει από τα εργοστάσια καύσης των απορριμμάτων, η επεξεργασία της οποίας θα προκαλέσει ένα εκ νέου μεγάλο περιβαλλοντικό πρόβλημα.

Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας

Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ανομοιογενής και λεπτόκοκκη. Η ανομοιογένεια θεωρείται ότι προκαλείται από τον τρόπο που εξορύσσεται ο λιγνίτης καθώς επίσης και από τις συνθήκες που επικρατούν κατά την καύση του (13). Η απουσία προδιαγραφών για τη χρήση της ελληνικής ιπτάμενης τέφρας (μέχρι το τελευταίο χρονικό διάστημα), σε συνδυασμό με μερικά άλλα χαρακτηριστικά της, την καθιστούν λιγότερο αξιοποιήσιμη σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ευρωπαϊκές ιπτάμενες τέφρες (14).

Η ελληνική τέφρα της Πτολεμαΐδας, είναι πλούσια σε Νικέλιο (Ni), Χρώμιο (Cr), Ψευδάργυρο (Zn), Βάριο (Ba), Λανθάνιο (La), Στρόντιο (Sr) και Βόριο (B). Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι μερικά από τα περιεχόμενα ιχνοστοιχεία που εμφανίζουν υψηλή ρυπαντική δράση όπως τα: Κάδμιο (Cd), Αντιμόνιο (Sb), Βισμούθιο (Bi), Χρώμιο (Cr) και Νικέλιο (Ni), τα οποία βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με την τυπική κονιορτοποιημένη ιπτάμενη τέφρα, που παράγεται από την καύση άνθρακα. Αυτό οφείλεται στη γεωλογία των περιοχών που βρίσκονται γύρω από το λεκανοπέδιο του λιγνιτικού εργοστασίου της Πτολεμαΐδας, οι οποίες χαρακτηρίζονται από βασικά και έξτρα-βασικά πετρώματα, πλούσια σε Cr και Ni. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στο εργοστάσιο της Πτολεμαΐδας είναι ο λιγνίτης, ο οποίος εξορύσσεται από ένα ανοιχτό ορυχείο στον περιβάλλοντα χώρο της εγκατάστασης. Το καύσιμο αυτό περιλαμβάνει εκτός από λιγνιτικά μεταλλεύματα, υλικά που προέρχονται από εναποθέσεις στη λίμνη και η σύνθεσή του σχετίζεται αρκετά με τα βουνά που περιβάλλουν τη λίμνη (15).

Οι κυρίαρχες μεταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν σε διαφορετικά δείγματα ιπτάμενης τέφρας από το λιγνιτικό κέντρο της Δυτικής Μακεδονίας, ήταν: το θειικό ασβέστιο, ο ασβέστης, ο ασβεστίτης, ο χαλαζίας και ο άστριος. Σε μικρότερο βαθμό βρέθηκαν επίσης τα εξής: μαρμαρυγίες, πορτλανδίτης, μελιτίτης, ετρινγγίτης και αιματίτης. Μερικά από τα μέταλλα που εμπεριέχονταν στην ιπτάμενη τέφρα ήταν δομικά συστατικά του εξορυγμένου λιγνίτη, ενώ μερικά από τα υπόλοιπα, σχηματίστηκαν κατά την καύση του λιγνίτη ή κατά την βύθιση της ιπτάμενης τέφρας στο νερό, κατά τη διαδικασία της μετακίνησής της από τους μάντες μεταφοράς των εργοστασίων στην περιοχή εναπόθεσης της τέφρας (16).

1.1.3 Σύσταση και Ιδιότητες Ιπτάμενης Τέφρας

Η σύσταση της ιπτάμενης τέφρας και οι ιδιότητές της είναι απαραίτητα εφόδια για την βέλτιστη αξιοποίησή της.

Κριτήρια ταξινόμησης ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με το **Ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1**:

- **Πυριτικές (V)**, οι οποίες εμφανίζουν ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου (CaO) μικρότερα από 10%
- **Ασβεστολιθικές (W)**, οι οποίες εμφανίζουν ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου (CaO) από 10-35%

Ποζολανικές ιδιότητες εμφανίζουν κατά κύριο λόγο οι πυριτικές τέφρες, ενώ υδραυλικές ιδιότητες εμφανίζουν οι ασβεστολιθικές τέφρες.

Κριτήρια ταξινόμησης ιπτάμενης τέφρας σύμφωνα με το **Αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618**:

- **Τέφρες τύπου N**, που περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3) και αιματίτη (Fe_2O_3)
- **Τέφρες τύπου F**, που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιτουμενιούχου κάρβουνου με τουλάχιστον 70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3
- **Τέφρες τύπου C**, όπου παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπό-βιτουμενιούχου κάρβουνου και περιέχουν από 50-70% SiO_2 , Al_2O_3 και Fe_2O_3

Οι τέφρες τύπου F συνήθως εμπεριέχουν λιγότερο από 5% CaO, ενώ οι τέφρες τύπου C εσωκλείουν μεγάλη ποσότητα CaO (10-35%). (17)

Η πιο βασική διάκριση τεφρών γίνεται με βάση τη χημική τους σύσταση και συγκεκριμένα από την τιμή του λόγου CaO/SiO_2 (18). Η τιμή αυτή κατατάσσει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- **Τέφρες βασικές ή υψηλής ασβέστου (HA)** ή Calcareous fly ashes

Τέφρες που χαρακτηρίζονται βασικές, παρουσιάζουν συντελεστή $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 1$

- **Τέφρες όξινης ή χαμηλής ασβέστου (LA)** ή Siliceous fly ashes

Τέφρες που χαρακτηρίζονται όξινης, παρουσιάζουν συντελεστή $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0,3$

Σε κάθε χώρα ανάλογα με την περιοχή προέλευσης του στερεού καυσίμου παράγεται βασική (30 – 40% CaO) ή όξινη τέφρα (2 – 15% CaO).

Στην Ελλάδα, στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δυτικής Μακεδονίας παράγονται κατά κανόνα τέφρες υψηλής ασβέστου ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,86-1,40$), ενώ στους σταθμούς της Μεγαλόπολης χαμηλής ασβέστου ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,25-0,38$). (13)

Οι **φυσικές** και **χημικές ιδιότητες** της ιπτάμενης τέφρας ποικίλουν ανάλογα με τις μεθόδους καύσης, τις πηγές άνθρακα και το σχήμα των σωματιδίων. (1)

Φυσικές Ιδιότητες

Φυσικές ιδιότητες θεωρείται ότι είναι:

- η λεπτότητα
- η πυκνότητα
- η ειδική επιφάνεια
- και η κατανομή

των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας.

Η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από μικρά, λεπτόκοκκα σωματίδια, κατά κύριο λόγο σφαιρικού σχήματος είτε στερεά είτε κούφια, κυρίως άμορφης φύσης. Βασισμένη στην κατανομή του μεγέθους των κόκκων, το μέγεθος των οποίων ποικίλει από 0,5-200 μm , η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να ταυτοποιηθεί από αμμώδης λάσπη (sandy silt) έως λασπώδης άμμος (silty sand). Επιπλέον παρουσιάζει υψηλή ειδική επιφάνεια και χαμηλή πυκνότητα όγκου. Το χρώμα της ιπτάμενης τέφρας επηρεάζεται από την ποσότητα του άκαυστου άνθρακα και του σιδήρου και κυμαίνεται από πορτοκαλί έως βαθύ κόκκινο, καφέ, λευκό, γκρι έως κίτρινο. (19)

Από ορυκτολογική άποψη, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται κατά κύριο λόγο από αργιλοπυριτικά υαλώδους φάσης με μικρές ποσότητες σιδήρου, νατρίου, καλίου, ασβεστίου, μαγνησίου και τιτανίου. Οι άλλες εσωτερικές φάσεις είναι μουλίτης, χαλαζίας, αιματίτης, μαγνητίτης όπως επίσης και καύσιμη ύλη (13).

Χημικές ιδιότητες

Όλα τα είδη ιπτάμενης τέφρας εμπεριέχουν σημαντικές ποσότητες τόσο άμορφου όσο και κρυσταλλικού διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), οξειδίου του αργιλίου (Al_2O_3) και οξειδίου του ασβεστίου (CaO). Τα παραπάνω είναι οι κύριες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στα στρώματα των πετρωμάτων του άνθρακα. Οι ιπτάμενες τέφρες με βάση το pH και την αναλογία ασβεστίου/θείου ταξινομούνται ως όξινες (pH 1,2 έως 7), ελαφρώς αλκαλικές (pH 8 έως 9) και έντονα αλκαλικές (pH 11 έως 13). Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τύποι άνθρακα από τους οποίους προήλθε η ιπτάμενη τέφρα: ο ανθρακίτης, ο βιτουμενιούχος, ο υποβιτουμενιούχος και ο λιγνίτης. (19)

Ποζολανικές-υδραυλικές ιδιότητες

Οι ιπτάμενες τέφρες με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο Ca παράγονται συνήθως από την καύση υποβιτουμενιούχων γαιανθράκων ή λιγνιτών και παρουσιάζουν υδραυλικές (σκληραίνουν όταν αντιδρούν με το νερό) και ποζολανικές ιδιότητες. Υδραυλική ιδιότητα είναι η ικανότητα που έχει ένα υλικό όταν σε λεπτόκοκκο διαμερισμό μετά από ανάμιξη με νερό πήζει και σκληραίνεται στον αέρα ή εντός νερού (20). Όταν ο λόγος $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1-1,5$ τότε η τέφρα παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες. Ποζολανικές ιδιότητες υφίστανται όταν το ενεργό τμήμα του SiO_2 αντιδρά με την άσβεστο και δημιουργούνται σκληρές και ανθεκτικές ασβεστοπυριτικές ενώσεις.

Η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε ασβέστιο (Ca) μπορεί να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά του υλικού κατά την απόθεσή του στο περιβάλλον (21) (22), καθώς και τις δυνατότητες αξιοποίησής του σε διάφορες εφαρμογές (23).

Η ιπτάμενη τέφρα η οποία είναι λεπτόκκοκη, είναι μια ουσία που εμφανίζει καλά ποζολανικά χαρακτηριστικά. Μαζί με την σκωρία υψικαμίνου βρίσκονται μεταξύ των πιο συνηθισμένων ποζολανικών υλικών που χρησιμοποιούνται στην τσιμεντοβιομηχανία. Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας στο τσιμέντο ή μετά το πέρας διαφορετικών διαδικασιών όπως είναι και η ενεργοποίηση της. Οι συνδετικές ουσίες διατηρούνται από την αλκαλική ενεργοποίηση των πολυμερών της ιπτάμενης τέφρας, που είναι γνωστά για την μεγάλη αντοχή σε ανταγωνιστικά περιβάλλοντα, τη δύναμη, τη μικρή τους συρρίκνωση και τη θερμική τους αντίσταση. Ωστόσο ο περιοριστικός παράγοντας για ευρύτερη χρήση της ιπτάμενης τέφρας μέσω της σύνθεση των γεωπολυμερών, είναι η χαμηλή αντιδραστικότητα και κατά συνέπεια ο χαμηλός ρυθμός αντίδρασης και η μικρή αντοχή σε θερμοκρασίες δωματίου (24).

1.1.4 Βιολογικές και Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις

Από την καύση λιγνίτη προκύπτουν ιπτάμενα σωματίδια τέφρας, τα οποία προκαλούν προβλήματα ρύπανσης στην περιοχή (25), (26). Τα ιπτάμενα σωματίδια τέφρας, θεωρείται ότι αυξάνουν κατά μεγάλο βαθμό τα επίπεδα ρύπανσης, λόγω της μεγάλης επιφάνειας της περιοχής και προκαλούν την ενίσχυση πιθανών τοξικών στοιχείων, τα οποία συμπυκνώνονται κατά την ψύξη των αερίων της (27). Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει ότι βραχυπρόθεσμες αυξήσεις στη μαζική συγκέντρωση αερομεταφερόμενων σωματιδίων σχετίζονται με την αύξηση της θνησιμότητας και τη νοσηρότητα από αναπνευστικές και καρδιαγγειακές ασθένειες (28).

Στην Ελλάδα οι περισσότερες περιοχές που αποθηκεύεται ο λιγνίτης βρίσκονται στη Φλώρινα, την Πτολεμαΐδα και την Κοζάνη, οι οποίες αποτελούν μια αρκετά εκτεταμένη περιοχή στη Βόρεια Ελλάδα.

Στην επιφάνεια της περιοχής αυτής, υπάρχουν λιγνιτωρυχεία τα οποία τροφοδοτούν τους κοντινούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής. Παρά τη χρήση ηλεκτροστατικών φίλτρων στους σταθμούς παραγωγής, η περιοχή υπέφερε στο παρελθόν από υψηλά επίπεδα ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP) στην ατμόσφαιρα. Τα τελευταία χρόνια, οι περισσότεροι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας έχουν εξοπλιστεί με ηλεκτροστατικά φίλτρα με υψηλή αποδοτικότητα στη συγκράτηση σωματιδίων. Ωστόσο σημαντικές ποσότητες λεπτών σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, εξαιτίας της μεγάλης ποσότητας λιγνίτη που καίγεται και λόγω της προβληματικής ή/και της παλιάς κατασκευής των ηλεκτροστατικών καταβυθίσεων.

Αρκετές έρευνες έχουν ασχοληθεί με το αντίκτυπο που έχει η χρήση λιγνίτη στο περιβάλλον και συγκεκριμένα για την πρόκληση αέριας ρύπανσης στην περιοχή της Πτολεμαΐδας και της Κοζάνης (29), (30), (31). Μια έρευνα για τις καταστροφικές επιπτώσεις όσο αφορά το αναπνευστικό σύστημα των παιδιών που κατοικούν στην δυτική Μακεδονία, υπογραμμίζει ότι στην περιοχή επικρατούν ασθένειες όπως η ρινίτιδα και η μολυσματική βρογχίτιδα, με επίκεντρο την περιοχή της Πτολεμαΐδας και αυτά τα ευρήματα σχετίζονταν και με τα υψηλά ποσοστά ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Η εκμετάλλευση του λιγνίτη είχε και μια σειρά επιπτώσεις στο ευρύτερο περιβάλλον, όπως:

- Δέσμευση μεγάλων εκτάσεων γης για μεγάλα χρονικά διαστήματα
- Αλλοίωση της μορφολογίας του εδάφους
- Διατάραξη της χλωρίδας και της πανίδας
- Μετακινήσεις οικισμών, καθώς και συγκοινωνιακού δικτύου
- Έκλυση σκόνης από τις μεταφορές άγονων υλικών και τέφρας (32)

Τα οικολογικά προβλήματα που σχετίζονται με τις τρέχουσες πρακτικές απόθεσης, όπως η ρύπανση του αέρα από την επίγεια εναπόθεση ή η ρύπανση του νερού από την απελευθέρωση τοξικών μετάλλων κατά την απόθεση σε λίμνες ή ποτάμια και η οικονομική ωφέλεια που προκύπτει από τη χρήση της σε διάφορες εφαρμογές (33), καθιστούν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης νέων εφαρμογών για την αξιοποίηση της υπτάμενης τέφρας.

1.1.5 Χρήσεις υπτάμενης τέφρας - Μέθοδοι Επεξεργασίας

Χρήσεις υπτάμενης τέφρας:

- για την παραγωγή τσιμέντου, σκυροδέματος και πλινθοδομών
- για την στερεοποίηση επικίνδυνων αποβλήτων
- για την παραγωγή γεωπολυμερών
- για την παραγωγή ζεόλιθων
- για τη σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- για τον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία
- στη γεωργία για εξουδετέρωση των όξινων αποβλήτων
- για την παραγωγή ελαστικών και πλαστικών υλικών πλήρωσης
- στην οδοποιία και ως πληρωτικό υλικό για επιστρώσεις
- για την παραγωγή χρωμάτων
- για την ανάκτηση μετάλλων
- για την πλήρωση ορυκτών και την αποκατάσταση των ορυχείων
- για την απορρόφηση ανόργανων ουσιών που μπορεί να υπάρχουν στα απόβλητα
- για την απομάκρυνση των επικίνδυνων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

Μέθοδοι Επεξεργασίας της Υπτάμενης Τέφρας

Τα απόβλητα που παράγονται από την υπτάμενη τέφρα χρήζουν ειδικής μεταχείρισης και θα πρέπει να επεξεργαστούν με συγκεκριμένες μεθόδους. Η διαδικασία που θα πρέπει να ακολουθείται αποτελείται από:

1. Διεργασίες Διαχωρισμού

Πλύση

Κατά τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται ένα υγρό διάλυμα ως μέσο εκχύλισης (π.χ. νερό ή οξύ) προκειμένου να μειωθούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, του χλωρίου των αλκαλίων και των αλάτων.

Έκπλυση

Η έκπλυση αποσκοπεί στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την τέφρα. Με την διαδικασία αυτή επιπλέον επιτυγχάνεται ανάκτηση των βαρέων μετάλλων από το έκπλυμα (34).

Ηλεκτροχημική Επεξεργασία

Με χρήση του ηλεκτρικού δυναμικού ενισχύονται οι αντιδράσεις οξείδωσης και απομάκρυνσης στην άνοδο και την κάθοδο. Η κάθοδος είναι το σημείο που συγκεντρώνονται τα βαρέα μέταλλα.

Θερμική Επεξεργασία

Χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων τα οποία απομακρύνονται με εξάτμιση ενώ ταυτόχρονα επιτυγχάνεται και ανακύκλωση μετάλλων. (35)

Συσσωμάτωση/Φίλτραση

Η συσσωμάτωση επιτυγχάνεται με τη χρήση κροκιδωτικού μέσου. Ο προσδιορισμός της βέλτιστης αναλογίας καθίσταται απαραίτητος για την βέλτιστη απόδοση της φίλτρασης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται επίσης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. (36)

2. Θερμικές Διεργασίες

Μειωμένος όγκος αποβλήτων από 60% και άνω, καθώς επίσης και βελτίωση της τέφρας ως δευτερογενής πρώτη ύλη, παρατηρείται έπειτα από την εφαρμογή θερμικών διεργασιών. Επίσης ένα ακόμη πλεονέκτημα αυτών των διεργασιών, είναι ότι προκύπτει ένα τελικά σταθερό προϊόν απαλλαγμένο από διοξίνες, φουράνια και άλλες τοξικές ενώσεις, που είναι υπεύθυνες για σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον (37).

Υαλοποίηση

Κατά την υαλοποίηση το υλικό τήκεται προκειμένου να διορθωθούν οι μολυσματικοί παράγοντες στο τελικό στάδιο (αργιλοπυριτικά). Η υαλοποίηση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με υψηλά κόστη, παρόλα αυτά στην Ιαπωνία χρησιμοποιείται ευρέως ως μέθοδος, καθώς είναι πολύ αποτελεσματική όσο αφορά την μείωση του όγκου των αποβλήτων. (38)

Σύντηξη

Η θερμοκρασία αυξάνεται έως ότου τα χημικά είδη ενδιαφέροντος να μπορούν να αναδιαρθρωθούν. Συνήθως οι θερμοκρασίες που εμπλέκονται σε αυτή τη διαδικασία κυμαίνονται από 900-1000°C και το προϊόν που προκύπτει είναι πυκνότερο (38).

3. Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Οι μεθοδολογίες για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μπορεί να περιλαμβάνουν τη μείωση της συνολικής περιεκτικότητας του μολυσματικού παράγοντα (π.χ. μέσω πλύσης), τη μείωση της διαθεσιμότητας μολυσματικών ουσιών για έκπλυση (π.χ. με μεθόδους σταθεροποίησης) ή τη μείωση των ποσοστών έκπλυσης (π.χ. μέσω μεθόδων Στερεοποίησης /Σταθεροποίησης) (38).

Η συνδυασμένη διαδικασία στερεοποίησης-σταθεροποίησης δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τις μεμονωμένες διαδικασίες για τη μείωση της συγκέντρωσης μολύβδου Pb που μπορεί να εκπλυθεί. (39)

Κεφάλαιο 2: Ζεόλιθοι

2.1 Παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων – Γενική θεώρηση

2.1.1 Ορισμός

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται ως μικροπορώδη, αργιλοπυριτικά ορυκτά που εμπεριέχουν μέταλλα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (40) και συνήθως χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά και καταλύτες. Ο ορυκτολόγος σουηδικής καταγωγής Axel Cronstedt ήταν εκείνος που το 1756, επινόησε τον όρο ζεόλιθος. Ο Cronstedt παρατηρώντας το ορυκτό στηλίβιτης κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού από το οποίο απελευθερώνονταν υδρατμοί, οφειλόταν στο νερό που είχε απορροφήσει το υλικό. Από το ελληνικό ζέω, που σημαίνει «βράζω» και λίθος, που σημαίνει «πέτρα» προέκυψε ο όρος <<Ζεόλιθος>> (41).

Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται από τα εξής χημικά στοιχεία: άτομα φωσφόρου, αλουμινίου, οξυγόνου και πυριτίου. Η δομή και το πλαίσιο των ζεόλιθων είναι καλά καθορισμένα. (42) Το βασικό δομικό χαρακτηριστικό ενός ζεόλιθου, είναι ένα τρισδιάστατο τετραεδρικό πλαίσιο στο οποίο κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται από δύο τετράεδρα (40).

Οι ζεόλιθοι ταξινομούνται σε συνθετικούς και φυσικούς.

Τεράστιες ποσότητες φυσικών ζεόλιθων έχουν ανακαλυφθεί από γεωλόγους σε ηφαιστειακούς τόφφους. Σε όλες τις ηπείρους υπάρχουν οροσειρές που αποτελούνται από κλινοπηλόλιθο, φιλλιπσίτη και χαμπαζίτη σε συγκεντρώσεις άνω του 60%. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κυρίως ως εδαφοβελτιωτικά, ως προσθήκη στις ζωοτροφές, ως εναλλάκτες ιόντων για την διαχείριση βιοχημικών και γεωργικών αποβλήτων κλπ (43).

Οι συνθετικοί ζεόλιθοι παράγονται από το συνδυασμό συγκεκριμένων ουσιών μέσω γρήγορου σχηματισμού (42). Οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στο εμπόριο σε αντίθεση με τους φυσικούς ζεόλιθους λόγω της καθαρότητας των κρυσταλλικών προϊόντων και της ομοιομορφίας του μεγέθους των σωματιδίων τους. Οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάστηκαν με τη βοήθεια τυπικών χημικών αντιδραστηρίων. Το κύριο πλεονέκτημα των συνθετικών έναντι των φυσικών ζεόλιθων είναι η ποικιλία χημικών ιδιοτήτων και μεγέθους πόρων και η μεγαλύτερη θερμική τους σταθερότητα (44). Στις αρχές του 21ου αιώνα οι κορυφαίοι παραγωγοί συνθετικού ζεόλιθου στον κόσμο ήταν η Κίνα, η Νότια Κορέα, η Ιαπωνία, η Τουρκία και η Ιορδανία (40).

2.1.2 Ονοματολογία

Ο παρακάτω Πίνακας 2 συγκεντρώνει τις ονομασίες, τους γενικούς τύπους και τον κώδικα που χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση διαφορετικών ειδών ζεόλιθων.

Πίνακας 2: Ονοματολογία Ζεόλιθων (45)

Όνομα	Γενικός Τύπος	Κώδικας Πλαισίου
Alflarsenite	$ \text{NaCa}_2(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Be}_3\text{Si}_4\text{O}_{13}(\text{OH})]$	Not assigned
Amicite	$ \text{K}_4\text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	GIS
Ammonioleucite	$ (\text{NH}_4) [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	ANA
Analcime	$ \text{Na}(\text{H}_2\text{O}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	ANA
Barrerite	$ \text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{26} [\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]$	STI
Bellbergite	$ (\text{K},\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca},\text{Na})_4(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}]$	EAB
Bikitaite	$ \text{Li}(\text{H}_2\text{O}) [\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	BIK
Boggsite	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{70} [\text{Al}_{18}\text{Si}_{78}\text{O}_{192}]$	BOG
Brewsterite series	$ (\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$	BRE
Brewsterite-Ba	$ (\text{Ba},\text{Sr})_2(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$	BRE
Brewsterite-Sr	$ (\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{H}_2\text{O})_{10} [\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}]$	BRE
Chabazite series	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_x(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 2.4-5.0$	CHA
Chabazite-Ca	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{K},\text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 2.4-5.0$	CHA
Chabazite-K	$ (\text{K},\text{Na},\text{Ca}_{0.5})_x(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 3.0-4.5$	CHA
Chabazite-Na	$ (\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5})_x(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 2.5-4.8$	CHA
Chabazite-Sr	$ (\text{Sr}_{0.5},\text{Ca}_{0.5},\text{K})_4(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$	CHA
Chiavennite	$ \text{CaMn}(\text{H}_2\text{O})_2 [\text{Be}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}(\text{OH})_2]$	-CHI
Clinoptilolite series	$ (\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	HEU
Clinoptilolite-Ca	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K},\text{Sr}_{0.5},\text{Ba}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	HEU
Clinoptilolite-K	$ (\text{K},\text{Na},\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5},\text{Ba}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	HEU
Clinoptilolite-Na	$ (\text{Na},\text{K},\text{Ca}_{0.5},\text{Sr}_{0.5},\text{Ba}_{0.5},\text{Mg}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	HEU
Cowlesite	$ \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_{5.3} [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$	Unknown
Dachiardite series	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_{4-5}(\text{H}_2\text{O})_{13} [\text{Al}_{4-5}\text{Si}_{20-19}\text{O}_{48}]$	DAC
Dachiardite-Ca	$ (\text{Ca}_{0.5},\text{Na},\text{K})_5(\text{H}_2\text{O})_{13} [\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}]$	DAC

Dachiardite-Na	$ (\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5})_4(\text{H}_2\text{O})_{13} [\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}]$	DAC
Direnzoite	$ \text{NaK}_6\text{MgCa}_2(\text{H}_2\text{O})_{36} [\text{Al}_{13}\text{Si}_{47}\text{O}_{120}]$	EON
Edingtonite	$ \text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]$	EDI
Epistilbite	$ (\text{Ca}, \text{Na}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}]$	EPI
Erionite series	$ \text{K}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_8(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]$	ERI
Erionite-Ca	$ \text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_8(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]$	ERI
Erionite-K	$ \text{K}_2(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_7(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$	ERI
Erionite-Na	$ \text{K}_2(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_7(\text{H}_2\text{O})_{30} [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$	ERI
Faujasite series	$ (\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{K})_x(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 3.2-3.8$	FAU
Faujasite-Ca	$ (\text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{K})_x(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 3.3-3.9$	FAU
Faujasite-Mg	$ (\text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Na}, \text{K})_{3.5}(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_{3.5}\text{Si}_{8.5}\text{O}_{24}]$	FAU
Faujasite-Na	$ (\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5}, \text{K})_x(\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \quad x = 3.2-4.3$	FAU
Ferrierite series	$ (\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	FER
Ferrierite-K	$ (\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	FER
Ferrierite-Mg	$ (\text{Mg}_{0.5}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	FER
Ferrierite-Na	$ (\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5})_6(\text{H}_2\text{O})_{20} [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]$	FER
Flörkeite	$ (\text{K}_3\text{Ca}_2\text{Na})(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	PHI
Garronite	$ (\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_6(\text{H}_2\text{O})_{14} [\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]$	GIS
Gaultite	$ \text{Na}_4(\text{H}_2\text{O})_5 [\text{Zn}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}]$	VSV
Gismondine	$ \text{Ca}_4(\text{H}_2\text{O})_{18} [\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]$	GIS
Gmelinite series	$ (\text{Na}, \text{Ca}_{0.5}, \text{K})_8(\text{H}_2\text{O})_{22} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	GME
Gmelinite-Ca	$ (\text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Na})_8(\text{H}_2\text{O})_{22} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	GME
Gmelinite-K	$ (\text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Na})_8(\text{H}_2\text{O})_{22} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	GME
Gmelinite-Na	$ (\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5})_8(\text{H}_2\text{O})_{22} [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]$	GME
Gobbinsite	$ \text{Na}_5(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}]$	GIS
Gonnardite	$ (\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{8+x}(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_{8+x}\text{Si}_{12-x}\text{O}_{40}] \quad x = 0.0-2.0$	NAT
Goosecreekite	$ \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5 [\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}]$	GOO
Gottardiite	$ (\text{Na}, \text{K})_3\text{Mg}_3\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{O})_{93} [\text{Al}_{19}\text{Si}_{117}\text{O}_{272}]$	NES
Harmotome	$ (\text{Ba}_{0.5}, \text{Ca}_{0.5}, \text{K}, \text{Na})_5(\text{H}_2\text{O})_{12} [\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}]$	PHI

Heulandite series	$ (Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Heulandite-Ca	$ (Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Heulandite-Na	$ (Na, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, K)_9(H_2O)_{24} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Heulandite-K	$ (K, Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na)_9(H_2O)_{24} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Heulandite-Sr	$ (Sr_{0.5}, Ca_{0.5}, Ba_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{24} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Heulandite-Ba	$ (Ba_{0.5}, Ca_{0.5}, K, Na, Sr_{0.5})_9(H_2O)_{22} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	HEU
Hsianghualite	$ Li_2Ca_3F_2 [Be_3Si_3O_{12}]$	ANA
Kalborsite	$ K_6B(OH)_4Cl [Al_4Si_6O_{20}]$?EDI
Kirchhoffite	$ Cs [BSi_2O_6]$	ANA
Laumontite	$ Ca_4(H_2O)_{18} [Al_8Si_{16}O_{48}]$	LAU
Leucite	$ K [AlSi_2O_6]$	ANA
Levyne series	$ (Ca_{0.5}, Na, K)_6(H_2O)_{17} [Al_6Si_{12}O_{36}]$	LEV
Levyne-Ca	$ (Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, K, Na)_6(H_2O)_{17} [Al_6Si_{12}O_{36}]$	LEV
Levyne-Na	$ (Na, K, Ca_{0.5})_6(H_2O)_{17} [Al_6Si_{12}O_{36}]$	LEV
Lovdarite	$ K_4Na_{12}(H_2O)_{18} [Be_8Si_{28}O_{72}]$	LOV
Maricopaite	$ (Pb_7Ca_2)(H_2O)_n [Al_{12}Si_{36}(O, OH)_{100}]$?MOR
Mazzite series	$ (Mg_{0.5}, Ca_{0.5}, K, Na)_9(H_2O)_{30} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	MAZ
Mazzite-Mg	$ (Mg_{2.5}K_2Ca_{1.5})(H_2O)_{30} [Al_{10}Si_{26}O_{72}]$	MAZ
Mazzite-Na	$ Na_8(H_2O)_{30} [Al_8Si_{28}O_{72}]$	MAZ
Merlinoite	$ (K, Ca_{0.5}, Ba_{0.5}, Na)_{10}(H_2O)_{22} [Al_{10}Si_{22}O_{64}]$	MER
Mesolite	$ Na_2Ca_2(H_2O)_8 [Al_6Si_9O_{30}]$	NAT
Montesommaite	$ K_9(H_2O)_{10} [Al_9Si_{23}O_{64}]$	MON
Mordenite	$ (Na_2, Ca, K)_4(H_2O)_{28} [Al_8Si_{40}O_{96}]$	MOR
Mutinaite	$ Na_3Ca_4(H_2O)_{60} [Al_{11}Si_{85}O_{192}]$	MFI
Nabesite	$ Na_2(H_2O)_4 [BeSi_4O_{10}]$	NAB
Natrolite	$ Na_2(H_2O)_2 [Al_2Si_3O_{10}]$	NAT
Offretite	$ CaKMg(H_2O)_{16} [Al_5Si_{13}O_{36}]$	OFF
Pahasapaite	$ (Ca_{5.5}Li_{3.6}K_{1.2}Na_{0.2})Li_8(H_2O)_{38} [Be_{24}P_{24}O_{96}]$	RHO
Parthéite	$ Ca_2(H_2O)_4 [Al_4Si_4O_{15}(OH)_2]$	-PAR

Paulingite series	$ (K, Ca_{0.5}, Na, Ba_{0.5})_{10}(H_2O)_{27-44} [Al_{10}Si_{32}O_{84}]$	PAU
Paulingite-K	$ (K, Ca_{0.5}, Na)_{10}(H_2O)_{44} [Al_{10}Si_{32}O_{84}]$	PAU
Paulingite-Ca	$ (Ca_{0.5}, K, Na, Ba_{0.5})_{10}(H_2O)_{27-34} [Al_{10}Si_{32}O_{84}]$	PAU
Perialite	$ K_9Na(Ca, Sr)(H_2O)_{15} [Al_{12}Si_{24}O_{72}]$	LTL
Phillipsite series	$ (K, Na, Ca_{0.5})_x(H_2O)_{12} [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 3.8-6.4$	PHI
Phillipsite-Na	$ (Na, K, Ca_{0.5})_x(H_2O)_{12} [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 3.7-6.7$	PHI
Phillipsite-K	$ (K, Na, Ca_{0.5})_x(H_2O)_{12} [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 3.8-6.4$	PHI
Phillipsite-Ca	$ (Ca_{0.5}, K, Na)_x(H_2O)_{12} [Al_xSi_{16-x}O_{32}] \quad x = 4.1-6.8$	PHI
Pollucite	$ (Cs, Na)(H_2O)_n [AlSi_2O_6] \quad (Cs + n = 1)$	ANA
Roggianite	$ Ca_2(H_2O)_{2-2.5} [BeAl_2Si_4O_{13}(OH)_2]$	-ROG
Scolecite	$ Ca(H_2O)_3 [Al_2Si_3O_{10}]$	NAT
Stellerite	$ Ca_4(H_2O)_{28} [Al_8Si_{28}O_{72}]$	STI
Stilbite series	$ (Ca_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{30} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	STI
Stilbite-Ca	$ (Ca_{0.5}, Na, K)_9(H_2O)_{30} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	STI
Stilbite-Na	$ (Na, K, Ca_{0.5})_9(H_2O)_{30} [Al_9Si_{27}O_{72}]$	STI
Terranovaite	$ NaCa(H_2O)_{13} [Al_3Si_{17}O_{40}]$	TER
Thomsonite series	$ (Ca, Sr)_2Na(H_2O)_{6-7} [Al_5Si_5O_{20}]$	THO
Thomsonite-Ca	$ Ca_2Na(H_2O)_6 [Al_5Si_5O_{20}]$	THO
Thomsonite-Sr	$ (Sr, Ca)_2Na(H_2O)_7 [Al_5Si_5O_{20}]$	THO
Tschernichite	$ (Ca, Mg, Na_2)(H_2O)_8 [Al_2Si_6O_{16}]$	BEA
Tschörtnerite	$ Ca_4(K_2, Ca, Sr, Ba)_3Cu_3(OH)_8(H_2O)_n [Al_{12}Si_{12}O_{48}]$	TSC
Tvedalite	$ (Ca, Mn)_4(H_2O)_3 [Be_3Si_6O_{17}(OH)_4]$	Unknown
Wairakite	$ Ca(H_2O)_2 [Al_2Si_4O_{12}]$	ANA
Weinebeneite	$ Ca(H_2O)_4 [Be_3P_2O_8(OH)_2]$	WEI
Willhendersonite	$ Ca_{3-x}K_{2x}(H_2O)_{10} [Al_6Si_6O_{24}] \quad x = 0.0-2.0$	CHA
Yugawaralite	$ Ca(H_2O)_4 [Al_2Si_6O_{16}]$	YUG

2.1.3 Μηχανισμός σύνθεσης

Οι συνήθεις πρακτικές που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία συνθετικών ζεόλιθων περιλαμβάνουν υδροθερμική κρυσταλλοποίηση αργιλοπυριτικής γέλης (η οποία δημιουργείται με τη μίξη αργιλικού και πυριτικού διαλύματος παρουσία υδροξειδίου του αλκαλίου και/ή οργανικής βάσης), ή διαλυμάτων σε βασικό περιβάλλον. Η κρυσταλλοποίηση λαμβάνει χώρα σε ένα κλειστό υδροθερμικό σύστημα αυξανόμενης θερμοκρασίας, αυτογενούς πίεσης και διαφορετικών χρόνων (που ποικίλουν από λίγες ώρες έως μερικές μέρες).

Ο τύπος των ζεόλιθων επηρεάζεται από τους **εξής παράγοντες**:

-Τη σύνθεση του μίγματος που αντιδρά (αναλογία πυριτίου/αργιλίου, υδροξείδιο OH^- , ανόργανα κατιόντα)

Αρχικά, αυξάνοντας την αναλογία Si/Al επηρεάζονται αρκετά οι φυσικές ιδιότητες ζεόλιθων. Δεύτερον, το υδροξείδιο μεταβάλλει το χρόνο πυρηνοποίησης επιδρώντας στη μεταφορά των πυριτικών από τη στερεά φάση στη διαλυτή. Τρίτον, τα ανόργανα κατιόντα συμπεριφέρονται σαν μια δομή που καθοδηγεί τα προϊόντα και ισορροπεί το γενικό πλαίσιο της φόρτισης. Επηρεάζουν την καθαρότητα των κρυστάλλων και την απόδοση του προϊόντος.

-Τη φύση των αντιδρώντων και την προεπεξεργασία τους. Η σύνθεση των ζεόλιθων διεξάγεται με ανόργανους, καθώς επίσης και με οργανικούς προδρόμους.

Οι ανόργανοι πρόδρομοι αποδίδουν περισσότερες υδροξυλικές επιφάνειες, ενώ οι οργανικοί πρόδρομοι ενσωματώνουν εύκολα τα μέταλλα μέσα στο σύστημα.

-Η θερμοκρασία κατά την διαδικασία. Η αναλογία της κρυσταλλοποίησης είναι απευθείας ανάλογη της θερμοκρασίας, ενώ η αναλογία της πυρηνοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας.

-Ο χρόνος της αντίδρασης. Η παράμετρος της κρυσταλλοποίησης πρέπει να προσαρμοστεί για την ελαχιστοποίηση της παραγωγής άλλων φάσεων, ενώ ο χρόνος που χρειάζεται προκειμένου να διατηρηθεί η επιθυμητή κρυσταλλική φάση πρέπει να ελαχιστοποιηθεί.

-Το pH του μίγματος που αντιδρά. Η διαδικασία της ζεολιθοποίησης πραγματοποιείται σε αλκαλικό μέσο ($\text{pH} < 10$).

-Άλλοι παράγοντες. Η σύνθεση μπορεί να διεξαχθεί σε συνεχόμενο ή ημισυνεχόμενο μοτίβο, το οποίο ενισχύει τη χωρητικότητα, κάνοντας τους ζεόλιθους κατάλληλους για βιομηχανικές εφαρμογές. (44)

Για την επίτευξη κρυσταλλικής φάσης το δείγμα οπωσδήποτε θα πρέπει να επεξεργαστεί υδροθερμικά είτε χρησιμοποιώντας τον συμβατικό εργαστηριακό φούρνο είτε με μικροκύματα.

Υδροθερμική Επεξεργασία

Βήματα που ακολουθούνται κατά την υδροθερμική επεξεργασία:

1. Αντιδραστήρια που περιέχουν πυρίτιο και αργίλιο αναμιγνύονται σε βασικό pH (υψηλή τιμή pH).
2. Το υδατικό μίγμα που προκύπτει θερμαίνεται (σε θερμοκρασία άνω των 100°C), συνήθως σε εργαστηριακό σφαιρισμένο φούρνο.
3. Για κάποιο χρονικό διάστημα μετά την αύξηση της θερμοκρασίας, τα αντιδρώντα παραμένουν άμορφα.

4. Μετά το πέρας του παραπάνω χρονικού διαστήματος, δημιουργείται το κρυσταλλικό προϊόν του ζεόλιθου.

5. Η μετατροπή της άμορφης μάζας σε κρυσταλλικό προϊόν πραγματοποιείται σταδιακά. Το άμορφο υλικό αντικαθίσταται από περίπου ίση μάζα κρυστάλλων ζεόλιθου, που ανακτώνται με διήθηση, έκπλυση και τέλος ξήρανση. (46)

2.1.4 Ιδιότητες

Το φαινόμενο της προσρόφησης και της ιοντοανταλλαγής

Η προσρόφηση και η ιοντοανταλλαγή, εμφανίζουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά όσον αφορά τις εφαρμογές σε batch (διαλείποντος έργου) και σταθερής κλίνης διαδικασίες για μια ενοποιημένη διαχείριση. Αυτές οι διαδικασίες περιλαμβάνουν τη μεταφορά και τη συνεισφορά των διαλυμένων ουσιών, μεταξύ της ρευστής φάσης και των σωματιδίων.

Οι προσροφητές είναι φυσικά ή συνθετικά υλικά άμορφης και μικροκρυσταλλικής δομής. Εκείνοι που χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα είναι ο ενεργός άνθρακας, τα μοριακά κόσκινα, το silica gel και το ενεργό αργίλιο.

Η ιοντοανταλλαγή λαμβάνει χώρα διαμέσου ενός στερεού πολυμερούς, το οποίο προσροφά μερικούς διαλύτες ρευστή φάσης. Στην ιοντοανταλλαγή τα ιόντα θετικού φορτίου (κατιόντα) σε μερικές περιπτώσεις και σε άλλες τα ιόντα αρνητικού φορτίου (ανιόντα) του ρευστού, αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα ίδιας αρχικής φόρτισης, στο στερεό.

Το φαινόμενο της προσρόφησης στους ζεόλιθους

Η προσρόφηση περιλαμβάνει γενικά την συσσώρευση (ή την ελάττωση) των διαλυτών μορίων σε μια διεπιφάνεια (περιλαμβανομένων των διεπιφανειών αέριου-υγρού, όπως κατά τον διαχωρισμό του αφρού, και των διεπιφανειών υγρού-υγρού, όπως στα απορρυπαντικά).

Οι περισσότερες διαδικασίες προσρόφησης είναι διεπαφής αέριου-στερεού και υγρού-στερεού, με τους διαλύτες να κατανέμονται επιλεκτικά μεταξύ ρευστής και στερεής φάσης. Η συσσώρευση ανά μονάδα επιφάνειας είναι μικρή, επομένως προτιμώνται τα στερεά με υψηλό πορώδες και πολύ μεγάλη εσωτερική περιοχή ανά μονάδα όγκου.

Δύο κλάσεις προσρόφησης έχουν αναγνωριστεί, η φυσική προσρόφηση και η χημική. Η φυσική προσρόφηση περιλαμβάνει δυνάμεις van der Waals (όπως στη συμπύκνωση υδρατμών), ενώ η χημική προσρόφηση είναι εκείνη που εμπεριέχει χημικούς δεσμούς. Η πρώτη αρμόζει καλύτερα για μια διαδικασία αναγνώρισης, ενώ η δεύτερη γενικά καταστρέφει τη χωρητικότητα του προσροφητή.

Οι ζεόλιθοι είναι οι πιο σημαντικοί ανόργανοι ανταλλάκτες κατιόντων και προσροφητές υλικών. Παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα ανταλλαγής κατιόντων, καλή αντίσταση στη θερμοκρασία και στις ακτινοβολίες ιονισμού και εξαιρετική συμβατότητα με το περιβάλλον.

Επιπλέον οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στις σύγχρονες τεχνολογίες ως επιλεκτικοί προσροφητές, ως μοριακά κόσκινα και ως καταλύτες. Η ιδιότητα της ιοντοανταλλαγής χρησιμοποιείται επίσης σαν ένα εργαλείο προσαρμογής της δομής, προκειμένου να διατηρηθούν συγκεκριμένες ιδιότητες και επίσης συμπληρώνει με ανταλλαγή κατιόντων τις ρητίνες, κατά την διαχείριση του νερού και κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και των λυμάτων.

Οι ζεόλιθοι έχουν δύο κύριες ιδιότητες: την **προσρόφηση** και την **ιοντοανταλλαγή**. Αυτές οι δύο ιδιότητες εξαρτώνται από την ενεργή επιφάνεια, από την παρουσία Al^{3+} και Si^{4+} κατά την προσρόφηση και από τους μικροπόρους του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι ιδιότητες αυτές

επιτρέπουν στους ζεόλιθους να είναι χρήσιμοι για πολλές εφαρμογές. Οι ζεόλιθοι είναι απαραίτητως μη τοξικοί και δεν εμφανίζουν κανέναν κίνδυνο για το περιβάλλον. Ο ζεόλιθος επίσης χρησιμοποιείται στην οδοντόπαστα προκειμένου να δεσμεύσει το ασβέστιο.

Εξαιτίας της ευνοϊκής ιδιότητας της ιοντοανταλλαγής για συγκεκριμένα κατιόντα, τα μέταλλα των ζεόλιθων και ειδικότερα ο κλινοπτιλόλιθος, εμφανίζουν ενδιαφέρον κατά τη χρήση τους για τη διαχείριση υγρών αποβλήτων, δημοτικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, την αποστράγγιση οξέων στα ορυχεία και άλλων κατασκευαστικών υλικών.

Το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής στους ζεόλιθους

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια λειτουργία σύνθεσης στερεής και υδαρούς φάσης και συγκέντρωσης, υδαρούς διαλύματος.

Η ισορροπία κατά την ιοντοανταλλαγή επιτυγχάνεται μεταξύ δύο ή περισσότερων φάσεων, μία εξ αυτών είναι η υγρή, η οποία ανταλλάσσει δύο ή περισσότερα ιόντα (κατιόντα ή ανιόντα), περισσότερο ή λιγότερο δεσμευμένα μεταξύ τους σε κάθε φάση. Η ποσότητα ιοντοανταλλαγής από έναν σταθερό ανταλλάκτη εξαρτάται από τα δομικά χαρακτηριστικά και ονομάζεται χωρητικότητα ιοντοανταλλαγής, η οποία εκφράζεται σε meq/g. Η μεταφορά ιόντων από τη μία φάση στην άλλη, έγκειται στην παρατήρηση της ηλεκτροουδετερότητας και ρυθμίζεται από την συγκέντρωση των ιόντων στις δύο φάσεις. Αυτή η παράμετρος εξαρτάται από την αντίδραση της ενέργειας του δικτύου των ιόντων και από την ενέργεια που απαιτείται για την ενυδάτωση (αλληλεπίδραση ιοντικού διαλύματος). (47)

2.1.5 Χρήσεις

Χαρακτηριστικά γνωρίσματα των ζεόλιθων είναι η δομή μοριακού κόσκινου, η ιοντοανταλλαγή και η υδροαπορροφητικότητα. Η μοναδική τους δομή και συμπεριφορά καθιστά τους ζεόλιθους χρήσιμους σε ποικίλες εφαρμογές. (42)

Βιομηχανία

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία:

- Στη διύλιση πετρελαίου για τον διαχωρισμό των υδρογονανθράκων (48), (40)
- Ως καταλύτες στην πετροχημική βιομηχανία (49)
- Για την παραγωγή βιοκαυσίμων (π.χ. βιοντίζελ) (48)
- Για την παραγωγή και εξυγίανση του φυσικού αερίου
- Για την απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από το φυσικό αέριο
- Διευκόλυνση αντιδράσεων όξινων καταλυτών (π.χ. ισομερισμός, αλκαλίωση, πυρόλυση)
- Στα πυρηνικά απόβλητα για την απομάκρυνση των προϊόντων σχάσης
- Απορρόφηση ραδιενεργών υλικών (π.χ. στην περίπτωση της Fukushima)

Εμπορική και Οικιακή

Οι εφαρμογές του ζεόλιθου τόσο στο εμπόριο όσο και στο σπίτι είναι ποικίλες.

Εμπορικές Χρήσεις:

- ως προσθετικό κατά τη διαδικασία παραγωγής θερμού μίγματος σκυροδέματος ασφάλτου (50)
- για την παραγωγή χημικών (fine chemicals)
- για την μετατροπή της βιομάζας (51)
- για την αποσκλήρυνση του νερού (48)

Οικιακές Χρήσεις:

- στα φίλτρα νερού
- για την εξουδετέρωση των οσμών σε κλειστούς χώρους
- στο ψυγείο για την εξάλειψη των οσμών και την βελτίωση της οξυγόνωσής του (52)
- ως θερμοσυλλέκτες για την συλλογή κυρίως θερμότητας και ηλιακής ενέργειας
- ως μοριακά κόσκινα κρυοαπορρόφησης στις αντλίες κενού (50)

Βιολογική

- Έλεγχος και μείωση της ρύπανσης με επιλεκτική μοριακή προσρόφηση (40) (49).
- Ως φίλτρα για διαχωρισμό και καθαρισμό των αερίων (51).
- Ως προσροφητής ρύπων από το νερό και τα λύματα (48).
- Στους βιολογικούς καθαρισμούς σε αερόβιες διεργασίες. Σε αυτή την περίπτωση, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της αφαίρεσης του αζώτου και των ιδιοτήτων καθίζησης της ιλύος, καθώς και για την απομάκρυνση του φωσφόρου μέσω της ακινητοποίησης βακτηρίων που συσσωρεύουν Ρ. Στη διαδικασία νιτροποίησης, ο ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό ανταλλαγής ιόντων, λόγω της ικανότητάς του να απομακρύνει ιόντα αμμωνίου από τα λύματα. Στην περίπτωση στερεών αποβλήτων, ο ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση του προϊόντος της λιπασματοποίησης (53).
- Εφαρμογή σε συστήματα ενεργούς λάσπης για την προσέλκυση σωματιδίων και βαρέων μετάλλων και τη βελτίωση της λάσπης.
- Ελαχιστοποίηση των οσμών της λυματολάσπης και μείωση των απαιτήσεων σε πολυμερή κατά τη διαδικασία της αφυδάτωσης (52).

Εφαρμογές ζεόλιθου στην γεωργία :

- αύξηση της παραγωγής γεωργικών προϊόντων κατά 17-66%
- βελτίωση της ποιότητας γεωργικών προϊόντων κατά 4-46%
- μείωση της χρήσης λιπασμάτων κατά 56-100%
- Ο ζεόλιθος σε συνδυασμό με την τεχνολογία των Ενεργών Μικροοργανισμών, βοηθάει στον έλεγχο των φυτών για τυχόν μυκητολογικές ασθένειες (52).

Εφαρμογές ζεόλιθου στην κτηνοτροφία:

- Έλεγχος οσμών, κυρίως αμμωνίας και υδρόθειου στις εγκαταστάσεις αποθήκευσης των τροφών.
- Προφυλάσσει τα ζώα από εντερικές παθήσεις, διευκολύνει την απορρόφηση μετάλλων και θρεπτικών στοιχείων και συμβάλλει στην ανάπτυξή τους (52).
- Για την απορρόφηση νερού και αμμωνίας από τα περιττώματα των πουλερικών (50).
- Ως πρόσθετα ζωοτροφών (48).

Εφαρμογές ζεόλιθου στην τεχνολογία τροφίμων:

- Μειώνει την εμφάνιση ελεύθερων ριζών, δρώντας ως ανασταλτικός παράγοντας για την πρόωρη γήρανση.
- Απομακρύνει τα βαρέα μέταλλα και τις τοξίνες μειώνοντας τον κίνδυνο για καρκίνο.
- Βοηθάει στη μείωση των συμπτωμάτων από τις περιβαλλοντικές αλλεργίες αφού τείνει να παγιδεύει τα αλλεργιογόνα στο αίμα και την πεπτική οδό (52).

Ιατρική και Φαρμακευτική:

Οι ζεόλιθοι έχουν μεγάλες δυνατότητες για ένα ευρύ φάσμα τεχνικών, βιομηχανικών, γεωργικών, εμπορικών και βιοϊατρικών εφαρμογών.

- Έχουν αντιβακτηριακή δράση και σε συνδυασμό με άλλα συμπληρωματικά στοιχεία ενισχύουν τις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες.
- Επούλωση πληγών λόγω της απορροφητικής τους ιδιότητας (42)
- Βοηθούν στην αλκαλοποίηση του pH.
- Σταθεροποιούν και ρυθμίζουν το ανοσοποιητικό σύστημα.
- Μειώνουν τις παρενέργειες της χημειοθεραπείας/ακτινοβολίας.
- Δρουν ως μοριακά κόσκινα για την παραγωγή ιατρικού οξυγόνου (50).
- Ως συστατικά σε καλλυντικά (π.χ. κρέμες και μάσκες προσώπου).

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

3.1 Χαρακτηρισμός των υλικών

3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης

Υγρασία

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας της αρχικής τέφρας, πρώτα ζυγίστηκε περίπου 1g αρχικής τέφρας σε ειδικό σκεύος (γνωστού βάρους) και στη συνέχεια το σκεύος με την τέφρα τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους 100-105 °C για 24h. Μετά την ξήρανση, το σκεύος μεταφέρθηκε στον ξηραντήρα προκειμένου να έρθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ώστε να μην απορροφήσει υγρασία από τον περιβάλλοντα χώρο. Τέλος, το δοχείο με την περιεχόμενη τέφρα ζυγίστηκε ξανά, ώστε να γίνει εφικτός ο υπολογισμός της υγρασίας του μίγματος.

Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας ζυγίζονταν η ποσότητα της τέφρας που χρησιμοποιούνταν σε κάθε πείραμα. Πριν από κάθε διήθηση, ζυγιζόταν το βάρος του φίλτρου που θα χρησιμοποιούνταν κατά τη διαδικασία και στη συνέχεια, αφού το φίλτρο με την συγκρατούμενη τέφρα ολοκλήρωνε την διαδικασία της ξήρανσης (κλίβανος στους 100-105 °C για 24h), τοποθετούνταν στον ξηραντήρα. Το εναρμονισμένο με τη θερμοκρασία του χώρου δείγμα, ζυγιζόταν μαζί με το φίλτρο ώστε να μπορέσει να προσδιοριστεί μέσω της απώλειας μάζας, η περιεχόμενη υγρασία.

Υπολογισμός υγρασίας της αρχικής τέφρας λιγνίτη (καθαρό υλικό) και της υγρασίας που εμπεριέχεται στην τέφρα των πειραμάτων

Ο προσδιορισμός της υγρασίας γίνεται με βάση τη σχέση:

$$\%Y = \frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} * 100$$

όπου:

- W_{in} : το αρχικό βάρος της τέφρας πριν την ξήρανση (g)
- W_{fin} : το τελικό βάρος της τέφρας μετά την ξήρανση (g)

Τέφρα

Για τον προσδιορισμό της τέφρας χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα τέφρας, στα οποία είχε γίνει προηγουμένως ανάλυση της υγρασίας τους. Τα ξηρά δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά πορσελάνινα δοχεία γνωστού βάρους και αφότου ζυγίστηκαν μπήκαν στον κλίβανο στους 550 °C για 1h. Έπειτα αφαιρέθηκαν από το φούρνο, τοποθετήθηκαν στον ξηραντήρα προκειμένου να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία τους με εκείνη του περιβάλλοντος και στη συνέχεια ξαναζυγίστηκαν.

Υπολογισμός της τέφρας που εμπεριέχεται στο αφυδατωμένο αρχικό υλικό

$$\%T = \frac{F - G}{W} * 100$$

Υπολογισμός τέφρας άκαυστων που εμπεριέχεται στο αφυδατωμένο αρχικό υλικό

$$\% \text{ Άκαυστα} = (1 - T) * 100$$

Υπολογισμός της απόδοσης κατά την πειραματική διαδικασία

$$\% \text{ Απόδοση} = \frac{W_{fin}}{W_{in}} * 100$$

όπου

- F : το μεικτό βάρος της τέφρας μετά την πυρόλυση (550 °C) και του δοχείου (g)
- G : Το καθαρό βάρος του πορσελάνινου δοχείου (g)
- W : το καθαρό βάρος τέφρας μετά την ξήρανση (100 °C) (g)
- $\%T$: το % ποσοστό της τέφρας μετά την πυρόλυση
- $\% \text{ Άκαυστα}$: το % ποσοστό των άκαυστων υλικών στην τέφρα
- $\% \text{ Απόδοση}$: το % ποσοστό της απόδοσης κατά την πειραματική διαδικασία
- W_{in} : το αρχικό βάρος της τέφρας πριν την ξήρανση (g)
- W_{fin} : το τελικό βάρος της τέφρας μετά την ξήρανση (g)

Απώλεια Πύρωσης

Αρχικά ζυγίστηκαν ποσότητες περίπου 3g, για αρχική τέφρα (FY1), για πλυμένη με HCl τέφρα που έχει μπει στους υπέρηχους για 30 min (FY2) και για πλυμένη με HCl τέφρα που έχει μπει στους υπέρηχους για 1h (FY3). Τα 3g για κάθε διαφορετικό είδος τέφρας, τοποθετήθηκαν σε 3 πορσελάνινα δοχεία αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τα δοχεία αυτά μπήκαν για 1h σε φούρνο στους 1050 °C προκειμένου να πυρωθούν και αφού έμειναν στον ξηραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος, ξαναζυγίστηκαν.

Υπολογισμός Απώλειας Πύρωσης

$$\%LOI = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} * 100$$

όπου

- W_{in} : το βάρος της τέφρας και του πορσελάνινου δοχείου πριν την πύρωση
- W_{out} : το βάρος της τέφρας και του πορσελάνινου δοχείου μετά την πύρωση

3.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)

Η ανάλυση στοιχείων και ιχνοστοιχείων σε γεωλογικά υλικά από το XRF καθίσταται δυνατή από την συμπεριφορά των ατόμων όταν αυτά αλληλεπιδρούν με την ακτινοβολία Χ. Το φασματοφωτόμετρο λειτουργεί με τον εξής τρόπο: το δείγμα δέχεται έντονη ακτινοβολία Χ, η οποία είναι γνωστή ως προσπίπτουσα δέσμη. Η ακτινοβολία αυτή διασκορπίζεται και μέρος αυτής απορροφάται ανάλογα με την χημική σύσταση του δείγματος. Όταν η δέσμη των ακτίνων-Χ φωτίζει το δείγμα, εκείνο διεγείρεται. Το διεγερμένο δείγμα με τη σειρά του εκπέμπει ακτίνες-Χ κατά μήκος του φάσματος του μήκους κύματος που χαρακτηρίζει τους τύπους ατόμων που υπάρχουν στο δείγμα. Εάν ένα δείγμα έχει πολλά στοιχεία, όπως είναι σύνηθες για τα περισσότερα ορυκτά ή πετρώματα, η χρήση ενός φασματοφωτόμετρου διασποράς μήκους κύματος επιτρέπει τον διαχωρισμό ενός συμπλόκου που εκπέμπεται από το διεγερμένο δείγμα για κάθε στοιχείο που υπάρχει, ανάλογα με το χαρακτηριστικό μήκος κύματος. (54)

Προετοιμασία δειγμάτων για στοιχειακή ανάλυση:

Αρχικά, ζυγίστηκε δείγμα λειοτριβημένης τέφρας περίπου 1,5 g για κάθε δείγμα τέφρας αντίστοιχα (αρχική τέφρα, που έχει τοποθετηθεί στους υπέρηχους για 30 min, τέφρα που έχει τοποθετηθεί στους υπέρηχους για 1h).

Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά μέρους της τέφρας για την κατασκευή δισκίων με την εφαρμογή πίεσης ή κατασκευή δισκίων γυαλιού με σύντηξη (950-1100 °C).

Τα δισκία τοποθετούνται στο όργανο (Spectro-XLab Pro βλ.Εικόνα 2) και το όργανο τίθεται σε λειτουργία.

Το όργανο παράγει αποτελέσματα με τη μορφή φασματικών γραμμών οι οποίες σε περιπτώσεις αλληλοκάλυψης, διορθώνονται μέσω λογισμικού με τη μέθοδο της προσομοίωσης των καμπύλων με μαθηματικούς αλγόριθμους.



Εικόνα 2: Spectro - XLab Pro (55)

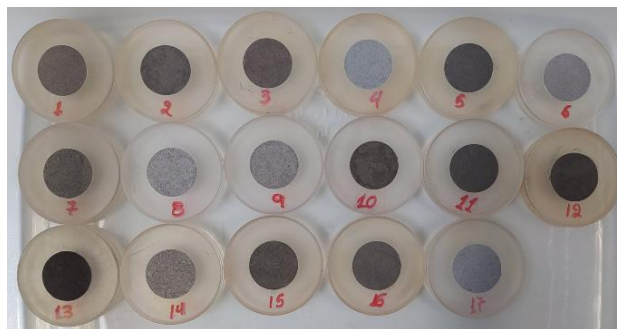
3.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων-X είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση της φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού, προκειμένου να αποκτηθούν πληροφορίες για τις διαστάσεις της κυτταρικής μονάδας (56). Στην παρούσα εργασία με την παραπάνω ανάλυση, πιστοποιήθηκε το ποσοστό του άμορφου και κρυσταλλικού υλικού που σχηματίστηκε, παράλληλα με την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών δομών που συντέθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία.

Προετοιμασία δειγμάτων για την ορυκτολογική ανάλυση:

- Ποιοτικός Χαρακτηρισμός :

Αρχικά τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη ώστε να προκύψει λεπτόκοκκη σκόνη. Στη συνέχεια η λεπτόκοκκη τέφρα τοποθετούνταν σε δειγματοφορέα από πολυμερές PMMA. Η πάκτωση και η ομογενοποίηση της επιφάνειας του δείγματος επιτεύχθηκε με γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα. Τέλος, οι δειγματοφορείς (βλ.Εικόνα 3) τοποθετήθηκαν στο XRD για ποιοτική ανάλυση.



Εικόνα 3: Δειγματοφορείς για ποιοτική ανάλυση

- Ποσοτικός Χαρακτηρισμός :

Αφότου τα δείγματα κονιοποιήθηκαν σε γουδί από αχάτη για την επίτευξη λειοτριβημένης τέφρας, στη συνέχεια ακολούθησε η προσθήκη κορούνδιου (Al_2O_3), το οποίο είναι ορυκτό οξείδιο του αργιλίου και χρησιμοποιείται ως ορυκτό αναφοράς για την ένταση και την αύξηση των κορυφών στο XRD. Το επιθυμητό ποσοστό του κορούνδιου είναι 15-20% της συνολικής μάζας της λεπτόκοκκης τέφρας. Για γνωστή ποσότητα αρχικής τέφρας εφαρμόστηκε ο παρακάτω τύπος:

$$m_{\text{αρχ.τέφρας}} + 0,15 * m_{\text{τελ.τέφρας}} = m_{\text{τελ.τέφρας}}$$

Λύνοντας την εξίσωση προκύπτει η ποσότητα της τέφρας που θα χρησιμοποιηθεί τελικά.

Με τον τύπο που ακολουθεί υπολογίστηκε η μάζα του κορούνδιου:

$$m_{\text{κορούνδιου}} = 0,15 * m_{\text{τελ.τέφρας}}$$

Για επαλήθευση της διατήρησης της αναλογίας κορούνδιου τέφρας (15-20%) εφαρμόστηκε ο τύπος: $\frac{m_{\text{κορούνδιου}}}{m_{\text{τελ.τέφρας}}} * 100\%$

Τέλος, αναμείχθηκε η τέφρα με το κορούνδιο, ώστε να προκύψει ένα ομοιογενές μίγμα και τοποθετήθηκε σε μεταλλικούς δειγματοφορείς (βλ.Εικόνα 4) με τη χρήση γυάλινης αντικειμενοφόρου πλάκας, η οποία βοηθάει στην πάκτωση του μίγματος. Τα δισκία τοποθετήθηκαν στο περιθλασίμετρο ακτίνων-X (βλ.Εικόνα 5) για ποσοτικό χαρακτηρισμό. Οι δύο επιπλέον δειγματοφορείς υφίστανται για την ποσοτική ανάλυση της αρχικής τέφρας και της πλυμένης τέφρας.



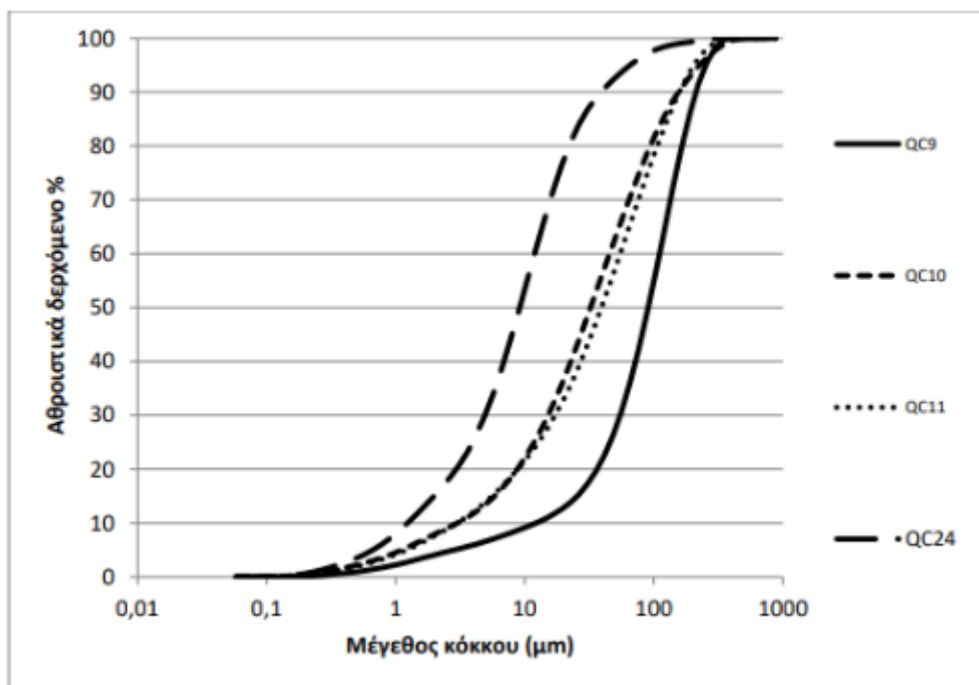
Εικόνα 4: Δειγματοφορείς για ποσοτική ανάλυση (Οι δύο επιπλέον δειγματοφορείς υφίστανται για την ποσοτική ανάλυση της αρχικής τέφρας και της πλυμένης τέφρας).



Εικόνα 5: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Brucker τύπου D8 Advance (56)

3.1.4 Κοκκομετρία υπάμενης τέφρας

Η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων laser, μέσω του συστήματος “Mastersizer S” του οίκου Malvern instruments, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Με τη μέθοδο περίθλασης των ακτίνων laser, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (d_v) και το εύρος μεγεθών που μετράται, περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια (από $1000\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$) που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις άλλες μεθόδους. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτίνων από αιωρούμενα σωματίδια. Καθώς η ακτίνα laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα, ανακλάται, σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε αθροιστικές καμπύλες διερχόμενων μεγεθών όπως στο παρακάτω Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1: Μέγεθος κόκκων τέφρας σε συνάρτηση με το άθροισμα των διερχόμενων ακτίνων διαμέσου της τέφρας

3.2 Σύνθεση ζεόλιθων

3.2.1 Εργαστηριακή Μεθοδολογία

Πειραματικός Σχεδιασμός

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη της βιβλιογραφίας για τη σύνθεση ζεόλιθου σε εργαστηριακό χώρο. Προέκυψε ότι τα εργαστηριακά πειράματα θα πρέπει να επικεντρωθούν στη μελέτη πέντε διαφορετικών παραμέτρων οι οποίες παίζουν καταλυτικό ρόλο στη σύνθεση κρυσταλλικών δομών.

Αυτές είναι:

- η θερμοκρασία
- ο χρόνος παραμονής στον κλίβανο
- ο λόγος υγρού (NaOH) - στερεού (τέφρα)
- η περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου
- η αναλογία οξειδίων πυριτίου - αργιλίου

Ο πειραματικός σχεδιασμός έγινε με τη χρήση του προγράμματος Minitab. Η επιλογή της εντολής Create Factorial Design (Δημιουργία Παραγοντικού Σχεδιασμού), βοηθάει στη διερεύνηση των επιδράσεων που μπορεί να έχουν οι προαναφερθείσες παράμετροι στην δημιουργία ζεόλιθου. Διαφοροποιώντας ταυτόχρονα όλες τις παραμέτρους που εξετάζονται αντί να διαφοροποιείται μία παράμετρος τη φορά, καλύπτεται και το κομμάτι της αλληλεπίδρασης μεταξύ των παραγόντων. Η σειρά διεξαγωγής των πειραμάτων διαμορφώνεται έτσι, ώστε να μην ακολουθούν συνεχόμενα πειράματα που εμφανίζουν κοινές τιμές παραμέτρων. Συνεπώς, αυτός ο τρόπος σχεδιασμού βοηθά το χρήστη από περιττά πειράματα και συνάμα δημιουργεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τον τρόπο συσχετισμού των παραμέτρων.

Για να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερο αποτέλεσμα, έγινε κλασματικός παραγοντικός σχεδιασμός πειραμάτων (fractional factorial design), αποφεύγοντας ουσιαστικά την πραγμάτωση του πλήρους πειραματικού σχεδιασμού που θα καθιστούσε την διαδικασία αρκετά απαιτητική από θέμα χρόνου και πόρων. Με τη χρήση του προγράμματος Minitab και με την επιλογή $\frac{1}{2}$ fraction, προέκυψε ένα ικανοποιητικό σύνολο 16 πειραμάτων (βλ.Εικόνα 6) που είχαν ως στόχο τη σύνθεση ζεόλιθου. Προκειμένου να εξεταστούν εκτός από τις ακραίες τιμές των προαναφερθέντων μεταβλητών και τα μεσαία σημεία, προστέθηκε ένα ακόμα πείραμα στη λίστα (βλ.Πίνακας 3). Κάθε πείραμα επαναλήφθηκε μία φορά προκειμένου το αποτέλεσμα που θα προκύψει να είναι πιο εμπεριστατωμένο. Συνεπώς, στα αποτελέσματα εμφανίζεται ο μέσος όρος των κοινών πειραμάτων. Ο συνολικός αριθμός πειραμάτων διαμορφώθηκε σε 34.

Create Factorial Design: Designs

Designs	Runs	Resolution	$2^{(k-p)}$
1/4 fraction	8	III	$2^{(5-2)}$
1/2 fraction	16	V	$2^{(5-1)}$
Full factorial	32	Full	2^5

Number of center points per block:

Number of replicates for corner points:

Number of blocks:

Help OK Cancel

Εικόνα 6: Πειραματικός Σχεδιασμός Fractional Factorial

Πίνακας 3: Τα πειράματα που προέκυψαν από το σχεδιασμό 1/2 fraction

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	L/S	temperature	time	CaO	zeolite
4,3	4	90	2	3,67	6
6,3	2	150	6	3,67	38
4,3	2	90	2	40,56	3
4,3	4	90	6	40,56	9
5,3	3	120	4	22,09	6
4,3	4	150	6	3,67	17
6,3	2	90	2	3,67	7
4,3	2	150	6	40,67	17
4,3	2	150	2	3,67	5
6,3	4	150	6	40,67	9
6,3	2	150	2	40,67	12
6,3	4	90	6	3,67	5
6,3	2	90	6	40,67	11
6,3	4	90	2	40,67	9
4,3	2	90	6	3,67	5
4,3	4	150	2	40,67	9
6,3	4	150	2	3,67	9

3.2.2 Παράμετροι υπό διερεύνηση (Προετοιμασία υλικών, Πλύση με HCl, Φυγοκέντρωση, Ξήρανση)

Προετοιμασία υλικών

Πλύση με HCl

Μετά από μια πρώτη εκτέλεση πειραμάτων με στόχο τη δημιουργία ζεολιθικών δομών, έγινε προσπάθεια βελτίωσης της υπτάμενης τέφρας. Αρχικά τοποθετήθηκε τέφρα σε δύο δοχεία και αναμείχθηκε με HCl σε αναλογία 1:10 (20 gr αρχική τέφρα και 200 mL HCl στο κάθε δοχείο).

Υπέρηχοι

Αφότου ανακινηθούν οι φιάλες, τοποθετούνται στους υπέρηχους για 30min.

Ανάδευση

Έπειτα αδειάζεται το μίγμα σε ειδικά πλαστικά δοχεία, αραιώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι να φτάσει στη χαραγή του δοχείου και σφραγίζεται με το καπάκι. Τα δοχεία τοποθετούνται σε τράπεζα ανάδευσης (200 grm) και γίνεται διαλογή τεσσάρων δοχείων, τα οποία επιλέγονται έπειτα από ομοιότητες που εμφανίζουν ανά δύο οπτικά.

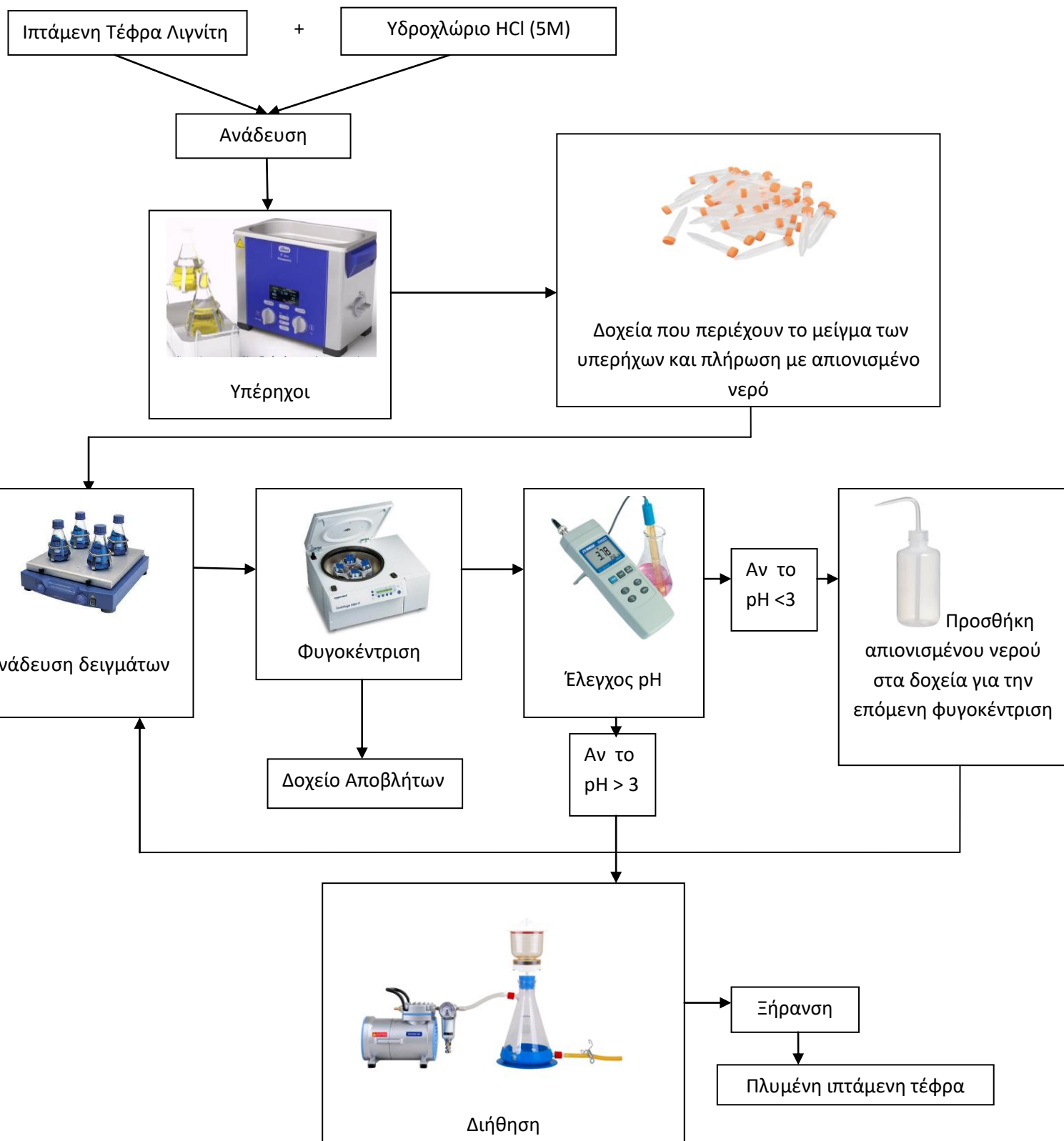
Φυγοκέντρωση

Συνεπώς, τα δοχεία με κοινά χαρακτηριστικά (περίπου ίδια ποσότητα τέφρας και ωχρής όψης λόγω του HCl), τοποθετούνται αντιδιαμετρικά στη συσκευή φυγοκέντρωσης προκειμένου να περατωθεί στο βέλτιστο βαθμό η διαδικασία. Η φυγοκέντρωση επαναλήφθηκε για κάθε τετράδα δειγμάτων 3 φορές, για χρόνο 5 min τη φορά. Μετά την πρώτη φυγοκέντρωση, το υγρό που είχε απομείνει εναποτέθηκε σε δοχείο συλλογής αποβλήτων και στη συνέχεια τα δοχεία πληρώθηκαν εκ νέου με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν ξανά στην τράπεζα ανάδευσης και στη συνέχεια για φυγοκέντρωση. Αφότου έγινε ξανά μια επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας, το υγρό που προέκυψε μετρήθηκε με πεχάμετρο και εφόσον το pH είχε ανέβει πάνω από τρία κατέληγε στο νεροχύτη. Τυχόν σταγόνες που είχαν περισσέψει από κάθε δοχείο διηθούνταν σε ειδικό φίλτρο διαμέτρου 25μm.

Ξήρανση, Λειοτριβή & Αποθήκευση

Τα δοχεία μαζί με την τέφρα που είχε μείνει στον πυθμένα τους και μαζί με το φίλτρο, έμπαιναν στο φούρνο στους 55°C για 24h προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Τέλος, η αφυδατωμένη τέφρα αφού περαστεί από το γουδί ώστε να μην υπάρχουν σβόλοι ή τυχόν πετραδάκια αποθηκεύεται σε σακουλάκι που κλείνει αεροστεγώς για να χρησιμοποιηθεί αργότερα και να μην απορροφήσει υγρασία το υλικό.

Το Διάγραμμα 2 βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση της προετοιμασίας της πλυμένης τέφρας.



Διάγραμμα 2: Προετοιμασία πλυμένης τέφρας

3.2.3 Υδροθερμική Επεξεργασία (1^η Σειρά Πειραμάτων)

Η υδροθερμική σύνθεση βασίζεται στην αναγκαστική υδρόλυση των αντιδρώντων για την παραγωγή οξειδωμένων πήλινων προϊόντων. Αυτό επιτυγχάνεται σε μέτριες θερμοκρασίες (<200 °C) και υψηλές πιέσεις, τοποθετώντας τα αντιδραστήρια σε σφραγισμένο δοχείο που ονομάζεται υδροθερμικός αντιδραστήρας (βλ. Εικόνα 7) και θερμαίνοντας το σύστημα στις θερμοκρασίες αντίδρασης. Ο διαλύτης είναι συνήθως το νερό. Ένα μεταλλικό υδροξείδιο (π.χ. NaOH) προστίθεται ως ορυκτοποιητής, ενώ τα αλκαλοξείδια μετάλλων ή τα μεταλλικά άλατα χρησιμεύουν ως πηγή μεταλλικών ιόντων. Όπως και στα συστήματα καταβύθισης, η πυρήνωση ακολουθείται από ανάπτυξη σωματιδίων για να δώσει μια σκόνη με συγκεκριμένη κατανομή μεγέθους σωματιδίων (57).

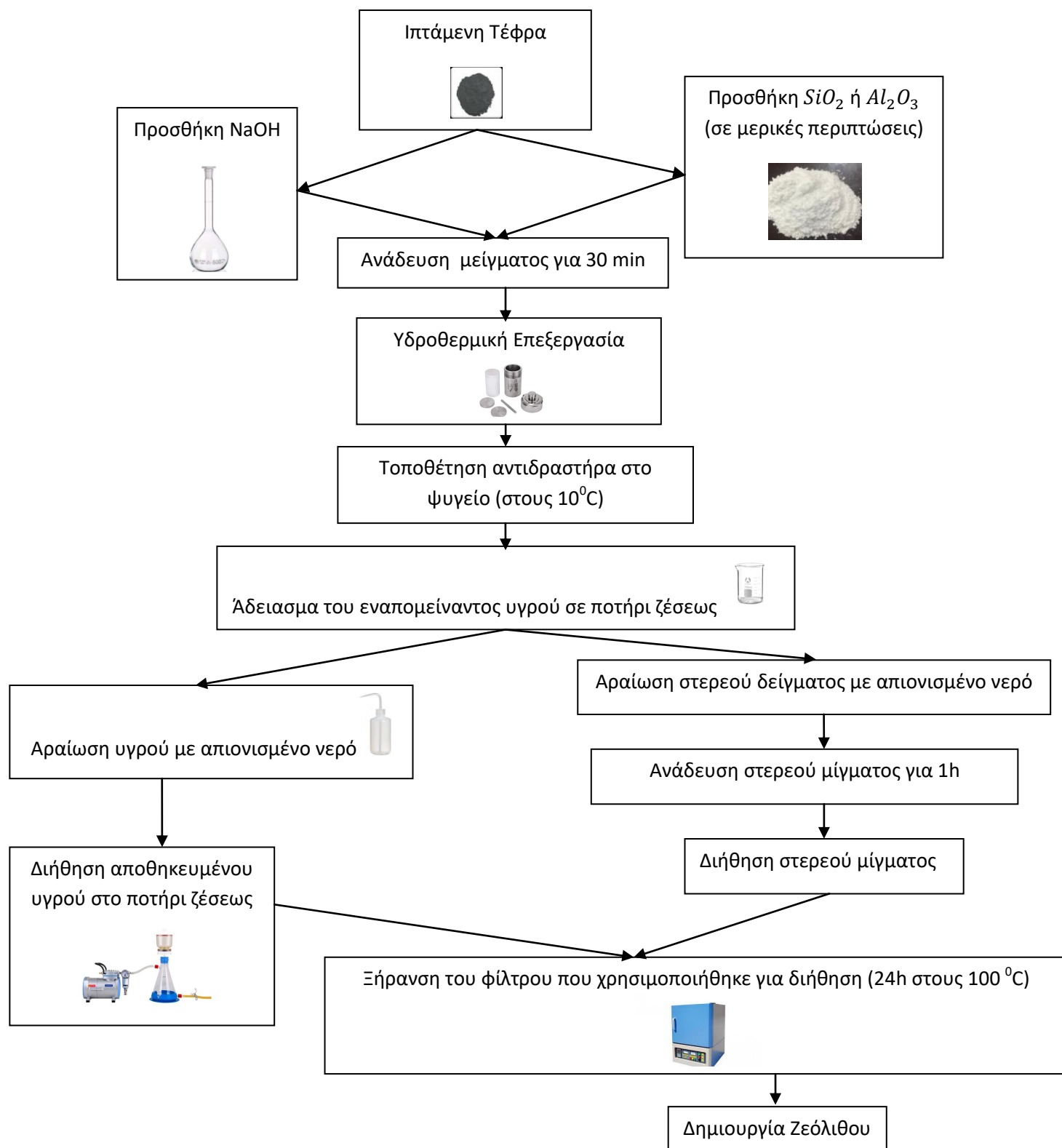
Η επιτυχία και η ευελιξία της υδροθερμικής τεχνικής στη σύνθεση μικρόπορων υλικών, πιστεύεται ότι προέρχεται από την εξαιρετικά αποτελεσματική ικανότητα διαλυτοποίησης του νερού, υπό αυτές τις συνθήκες. Αυτό επιτρέπει τη διάλυση και ανάμιξη των στερεών αντιδραστηρίων για το σχηματισμό μιας ανομοιογενούς γέλης στα αρχικά στάδια της αντίδρασης. Σε μετέπειτα χρόνους σχηματίζονται κέντρα πυρήνωσης που στη συνέχεια αναπτύσσονται, καθώς η αντίδραση προχωρά για να σχηματίσει το τελικό κρυσταλλικό προϊόν (58).



Εικόνα 7: Αντιδραστήρας Υδροθερμικής Επεξεργασίας (59)

Αρχικά, ζυγίστηκε η ποσότητα της αρχικής ή πλυμένης ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη, προκειμένου να γίνει ρύθμιση της περιεκτικότητας σε CaO . Η τέφρα αναμείχθηκε με κατάλληλη ποσότητα NaOH ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή αναλογία στερεού υγρού (S/L). Στη συνέχεια το μίγμα τοποθετούνταν στο αποσπώμενο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα και σειρά είχε η τράπεζα ανάδευσης όπου έμενε εκεί για 30 min. Στη συνέχεια, το δοχείο σφραγιζόταν από το εξωτερικό περίβλημα του αντιδραστήρα και στη συνέχεια έμπαινε στο φούρνο για μερικές ώρες. Έπειτα, ο αντιδραστήρας τοποθετούνταν σε ψυγείο στους 10°C , προκειμένου το δείγμα να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και να γίνει εφικτή η επεξεργασία του το συντομότερο δυνατό. Ανοίγεται ο αντιδραστήρας και το υγρό που έχει απομείνει φυλάσσεται σε ένα ποτήρι ζέσεως και πραγματοποιείται αραιώση του με απιονισμένο νερό. Το υπόλοιπο δείγμα, αφότου αραιωθεί και εκείνο με απιονισμένο νερό, τοποθετείται σε δοχείο με καπάκι και μένει να αναδευτεί στην τράπεζα για 1h. Τέλος, διηθείται το αραιωμένο υγρό και στη συνέχεια το αραιωμένο στερεό. Το φίλτρο αφαιρούνταν από την συσκευή διήθησης και τοποθετούνταν στο φούρνο στους 100°C για 24h για ξήρανση. Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται σχηματικά με τη βοήθεια του Διαγράμματος 3 που ακολουθεί.

Διαδικασία σύνθεσης ζεόλιθου με τη χρήση υδροθερμικής επεξεργασίας



Διάγραμμα 3: Πειραματική διαδικασία σύνθεσης ζεόλιθων

Στάδια Επεξεργασίας: Ανάδευση – Υδροθερμική Επεξεργασία – Διήθηση – Ξήρανση

Αρχικά, ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα της ιπτάμενης τέφρας η οποία πρέπει να είναι λεπτόκοκκη, ενώ σε αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να κονιορτοποιηθεί σε γουδί από αχάτη. Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν είτε η ανεπεξέργαστη τέφρα, είτε η πλυμένη με υδροχλωρικό οξύ HCl (5N) τέφρα. Η όξινη επεξεργασία της τέφρας συνεισφέρει στην απομάκρυνση του αλουμινίου και σε ορισμένο βαθμό στην αφαίρεση του σιδήρου, αυξάνοντας έτσι τη δραστηριότητα, τη θερμική σταθερότητα και την οξύτητα του ζεόλιθου, στοχεύοντας στη βελτίωση των καταλυτικών εφαρμογών (60). Επιπλέον η πλυμένη τέφρα παρεμποδίζει τη δημιουργία ασβεστίου. Σε ορισμένα πειράματα, κρίθηκε απαραίτητη η προσθήκη σκόνης διοξειδίου του πυριτίου SiO_2 ή σκόνης οξειδίου του αργιλίου Al_2O_3 (αλουμίνα), ώστε να αυξηθεί ή να μειωθεί η αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, με στόχο την βελτίωση της διαδικασίας σχηματισμού του ζεόλιθου. Στη συνέχεια, ως ορυκτοποιητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το καυστικό νάτριο NaOH (5N), το οποίο αναμίχθηκε με τα παραπάνω υλικά ώστε να προκύψει ένα ομογενοποιημένο μείγμα. Το υδροξείδιο του νατρίου που προστίθεται στην ιπτάμενη τέφρα, όχι μόνο λειτουργεί ως ενεργοποιητής, αλλά επίσης ρυθμίζει την περιεκτικότητα σε νάτριο στο αρχικό υλικό (60). Έπειτα, το μίγμα τοποθετήθηκε στην κάψα του υδροθερμικού αντιδραστήρα και αναδεύτηκε με τη βοήθεια τράπεζας για χρόνο 30 min. Αφότου σφραγιστεί ο υδροθερμικός αντιδραστήρας, τοποθετείται στο φούρνο όπου ξεκινά η διαδικασία σύνθεσης του ζεόλιθου. Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου, το μίγμα τοποθετείται στο ψυγείο ώστε να μπορέσει να φτάσει γρηγορότερα σε θερμοκρασία δωματίου και να είναι έτοιμο για περαιτέρω επεξεργασία. Ανοίγεται ο αντιδραστήρας και το υγρό που έχει απομείνει φυλάσσεται σε ένα ποτήρι ζέσεως όπου πραγματοποιείται αραιώση με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του υδροξειδίου του νατρίου (60). Το προκύπτον ίζημα, αφότου αραιωθεί και εκείνο με απιονισμένο νερό τοποθετείται σε δοχείο με καπάκι και μένει να αναδευτεί στην τράπεζα για 1h. Τέλος, διηθείται το αραιωμένο υγρό και στη συνέχεια το αραιωμένο στερεό και το φίλτρο τοποθετείται στο φούρνο για ξήρανση (24h). Το ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και κατά συνέπεια η διαδικασία της διήθησης, σταματάει όταν επιτευχθεί $\text{pH} < 12$.

Αρχικά, διεξάχθηκαν δεκαεπτά πειράματα που το καθένα επαναλήφθηκε από μία φορά (1^η σειρά πειραμάτων). Η τέφρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν είτε τέφρα αρχικού δείγματος είτε πλυμένη τέφρα με HCl. Η βελτίωση της αναλογίας που εφαρμόστηκε στα πειράματα 5, 6, 11, 12, 13, 14, 15, 16 (μίγμα) & 17 έγινε έπειτα από μελέτη διαφορετικών μεθόδων της ανάλυσης XRF. Στον Πίνακα 4 παραθέτονται οι τιμές των παραμέτρων που εξετάστηκαν σε κάθε πείραμα.

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός Πίνακας 1ης Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα	Ratio (S/L)	Τέφρα (g)	Προσθήκη SiO ₂ ή Al ₂ O ₃	NaOH (mL)	Φούρνος (h)	Θερμοκρασία (°C)
1	1 προς 2	2	-	8	2	150
2	1 προς 2	6	-	12	2	90
3	1 προς 4	4	-	16	6	90
4	1 προς 2	6	-	12	6	130
5	1 προς 2 (+SiO ₂)	4	0,518	9,036	6	90
6	1 προς 4 (+SiO ₂)	4	0,518	18,07	2	90
7	1 προς 2	6 πλυμ.	-	12	2	90
8	1 προς 2	4 πλυμ.	-	8	6	90
9	1 προς 4	4 πλυμ.	-	16	2	150
10	1 προς 2	6	-	12	6	150
11	1 προς 2 (+SiO ₂)	6	0,78	13,56	2	150
12	1 προς 4 (+Al ₂ O ₃)	3,64 πλυμ.	0,28	15,68	2	90
13	1 προς 2 (+Al ₂ O ₃)	4 πλυμ.	0,307	8,615	2	150
14	1 προς 2 (+Al ₂ O ₃)	4 πλυμ.	0,307	8,615	6	90
15	1 προς 4 (+SiO ₂)	4	0,518	18,07	6	150
16	1 προς 3 (+Al ₂ O ₃)	2+2 πλυμ.	0,021	12,06	4	120
17	1 προς 4 (+Al ₂ O ₃)	4 πλυμ.	0,307	17,23	6	150

3.2.4 Επεξεργασία με υπέρηχους (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Στάδια Επεξεργασίας: Επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων - Υδροθερμική Επεξεργασία - Διήθηση - Ξήρανση

Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι οι μάζες των πελλετών υγροσκοπικού καυστικού νατρίου (NaOH) και της τέφρας, υπολογίστηκαν ώστε μετά την ανάμιξη με απιονισμένο νερό, να προκύπτει διάλυμα NaOH 5N, όπως και στα αρχικά πειράματα (1^η Σειρά Πειραμάτων). Το 5N NaOH διατηρήθηκε σταθερό και δεν διερευνήθηκε περεταίρω.

Στον Πίνακα 5 εμφανίζονται οι παράμετροι που εξετάστηκαν σε κάθε πείραμα της 2^{ης} Σειράς.

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός Πίνακας 2ης Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα	Τέφρα (g)	Πελλέτες NaOH (g)	Πύρωση στερεών στους 550°C για 1h	Φούρνος (h)	Θερμοκρασία φούρνου (°C)	Υπέρηχοι (πριν ή μετά την υδροθερμική επεξεργασία)
1	4 πλυμ.	4,1	όχι	10	150	πριν
2	4 πλυμ.	4,1	ναι	10	150	πριν
3	4 πλυμ.	4,1	ναι	10	150	μετά
4	4 πλυμ.	4,1	όχι	10	150	μετά
5	4 αρχ.	4,1	ναι	10	150	μετά
6	4 πλυμ.	4,1	ναι	6	150	μετά

Πείραμα 1 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Μέρα 1

Ζυγίστηκαν 4,1 g πελλέτες υγροσκοπικού νατρίου NaOH και λειοτριβήθηκαν στο γουδί κάτω από τον απαγωγό, μέχρι να γίνουν σκόνη. Ζυγίστηκαν 4g πλυμένης τέφρας, η οποία επίσης λειοτριβήθηκε στο γουδί. Έγινε ανάμειξη της σκόνης καυστικού νατρίου NaOH με την πλυμένη τέφρα, μέχρι να προκύψει ένα ομοιογενές μίγμα και στη συνέχεια μεταφέρεται στο δοχείο υπερήχων, όπου προσθέτονται 20,5 mL απιονισμένο H₂O. Το δοχείο τοποθετείται στη συσκευή υπερήχων για 30min ώστε να αναδευτεί το μίγμα. Στη συνέχεια, το δοχείο αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα.

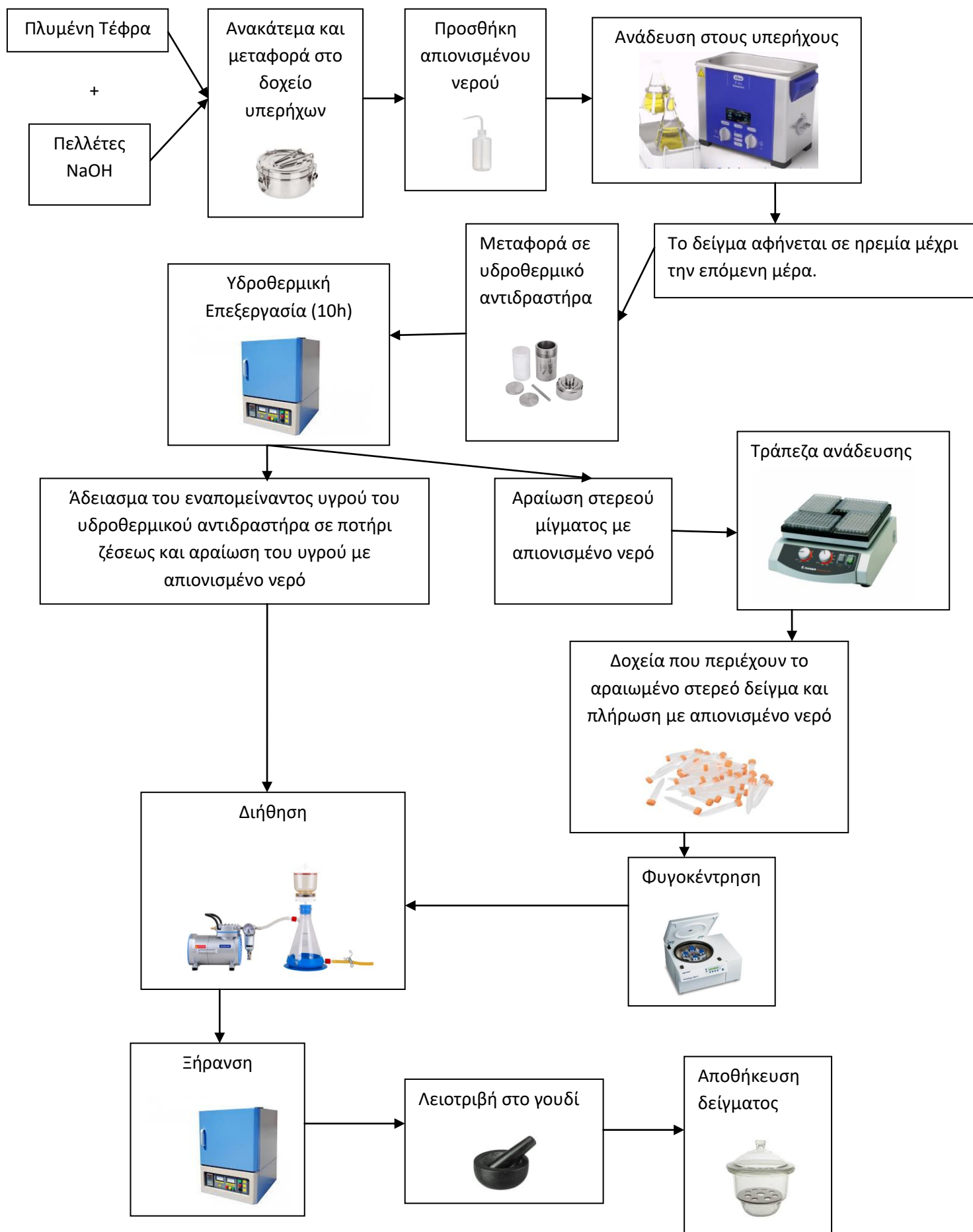
Μέρα 2

Γίνεται μεταφορά του υλικού από το δοχείο των υπερήχων στον υδροθερμικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια, ο αντιδραστήρας τοποθετείται στο φούρνο στους 150°C. Ο χρόνος που χρειάζεται ο φούρνος για να φτάσει στην παραπάνω θερμοκρασία είναι 30min και ο χρόνος που επεξεργάζεται υδροθερμικά το δείγμα είναι οι 10h. Συνολικά το δείγμα μένει στο φούρνο για 10h και 30 min. Στη συνέχεια το δοχείο αφαιρείται από το φούρνο και αρχικά μένει σε λαμαρίνα να κρυώσει για περίπου 10 min. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε λεκάνη με νερό μέχρι τη μέση και θα πρέπει να περιτοιχίζεται από παγοκύστες, προκειμένου να έρθει γρηγορότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το δείγμα. Το υγρό που έχει απομείνει στο δοχείο μετά το πέρας της υδροθερμικής επεξεργασίας αποθηκεύεται προσωρινά σε βαθμονομημένο ποτήρι ζέσεως και γίνεται αραιώση με απιονισμένο νερό, μέχρι να φτάσει ο όγκος του συνολικού υγρού τα 100mL. Στη συνέχεια το υπόλοιπο υλικό του αντιδραστήρα μεταφέρεται σε μεγάλο μπολ και αραιώνεται με 900 mL απιονισμένο H₂O. Το μπολ τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης για 30 min. Ύστερα, το μείγμα του μπολ εναποτίθενται σε δοχεία falcon και όπου κρίνεται απαραίτητο, προστίθεται απιονισμένο H₂O μέχρι την χαραγή των δοχείων, ώστε όλα τα δοχεία να έχουν περίπου ίση ποσότητα στερεού και υγρού. Έπειτα, γίνεται ανάδευση των δειγμάτων στην τράπεζα δόνησης για περίπου 10min, μέχρι να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Τα δείγματα φυγοκεντρούνται περίπου 3 με 4 φορές, μέχρι το pH των δειγμάτων να έχει <<πέσει>> κατά προσέγγιση κάτω από 10. Το υγρό που έχει μείνει στα δοχεία μετά την τελευταία φυγοκέντρωση, διηθείται, αφού προηγουμένως έχει διηθηθεί το υγρό του ποτηριού ζέσεως. Κατά την διήθηση προστίθεται απιονισμένο νερό, μέχρι το pH του υγρού που απομακρύνεται να έχει πέσει κάτω από 10. Τα δοχεία Falcon και τα φίλτρα από τη συσκευή διήθησης, τοποθετούνται στο φούρνο στους 55°C για 24h, ώστε το δείγμα να ξηρανθεί.

Μέρα 3

Επακόλουθα το δείγμα λειοτριβείται στο γουδί και αποθηκεύεται σε σακουλάκι που κλείνει αεροστεγώς και στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα, προκειμένου να μην απορροφήσει υγρασία μέχρι να δοθεί για ανάλυση.

Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται σχηματικά το 1^ο Πείραμα.



Διάγραμμα 4: Παρουσίαση 1^{ου} Πειράματος της 2^{ης} Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα 2 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Μέρα 1

Ζυγίστηκαν 4,1 g πελλέτες υγροσκοπικού νατρίου NaOH και 4g πλυμένης τέφρας. Λειτουργίζουν στο γουδί οι τέφρα και οι πελλέτες κάτω από τον απαγωγό, μέχρι να γίνουν σκόνη. Γίνεται τοποθέτηση του μίγματος σε ψηλό κεραμικό δοχείο και το μίγμα αναμιγνύεται μέχρι να γίνει ομοιογενές. Στη συνέχεια το ψηλό κεραμικό ποτήρι μπαίνει στον κλίβανο για 40min μέχρι να ανέβει η θερμοκρασία στους 550°C και μένει εκεί για 1h. Όταν ολοκληρωθεί το χρονικό διάστημα της 1h και των 40min, το κεραμικό ποτήρι μένει για άλλα 10 min μέσα στον κλίβανο ώστε να αρχίσει να πέφτει η θερμοκρασία. Έπειτα το ψηλό κεραμικό ποτήρι τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min, χρησιμοποιώντας λαβίδα. Αφού κρυώσει, το δείγμα λειοτριβείται και ύστερα μεταφέρεται σε δοχείο υπερήχων, προσθέτοντας παράλληλα 20,5 mL απιονισμένο νερό. Γίνεται ανάδευση στους υπερήχους για 30 min και έπειτα το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα.

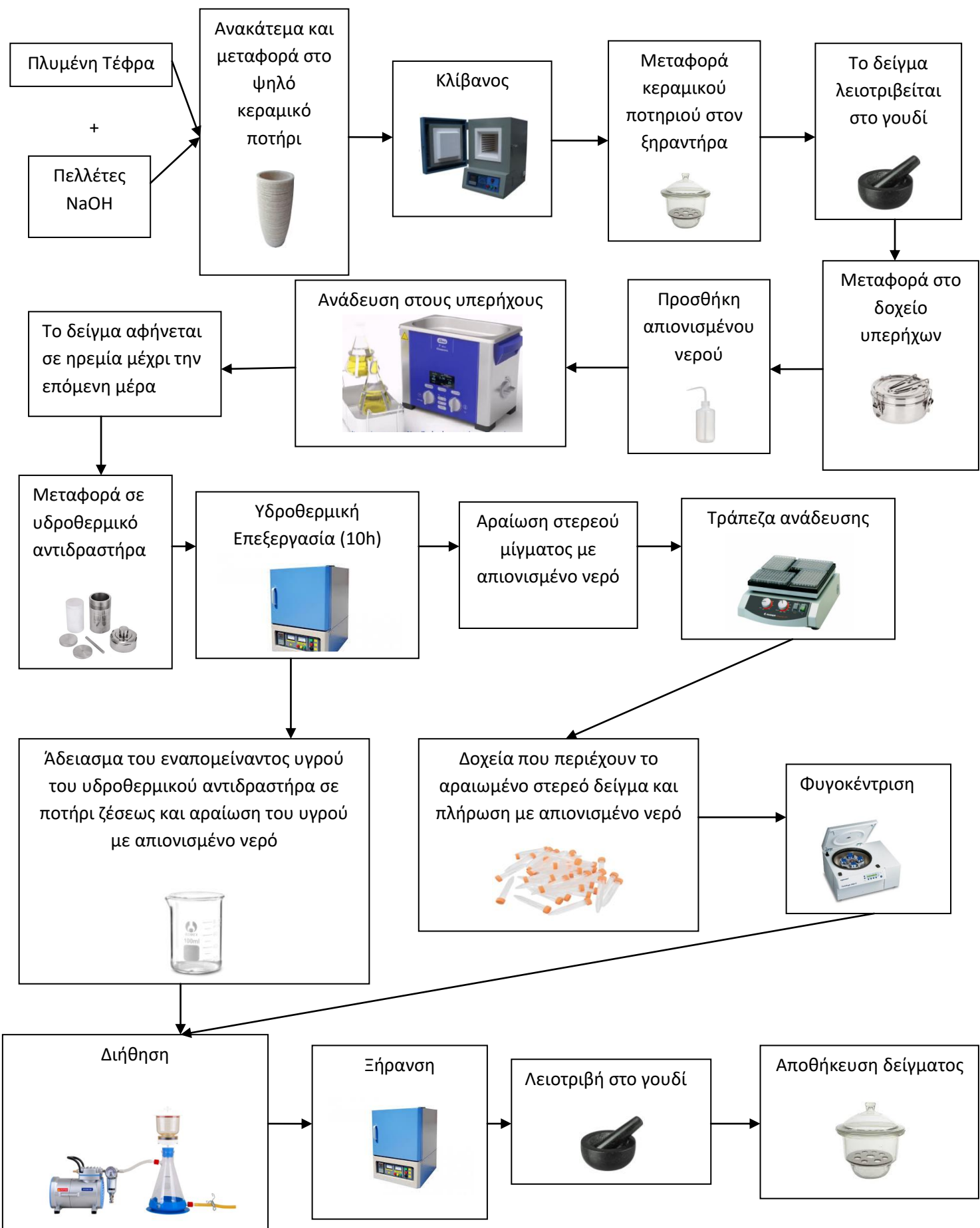
Μέρα 2

Γίνεται μεταφορά του υλικού από το δοχείο των υπερήχων στον υδροθερμικό αντιδραστήρα. Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετείται στο φούρνο στους 150°C. Ο χρόνος που χρειάζεται ο φούρνος για να φτάσει στην παραπάνω θερμοκρασία είναι 30min και ο χρόνος που επεξεργάζεται υδροθερμικά το δείγμα είναι οι 10h. Συνολικά το δείγμα μένει στο φούρνο για 10h και 30 min. Στη συνέχεια το δοχείο αφαιρείται από το φούρνο και αρχικά μένει σε λαμαρίνα να κρυώσει για περίπου 10min. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε λεκάνη με νερό μέχρι τη μέση και θα πρέπει να περιστοιχίζεται από παγοκύστες, προκειμένου να έρθει γρηγορότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το δείγμα. Το υγρό που έχει απομείνει στο δοχείο μετά το πέρας της υδροθερμικής επεξεργασίας αποθηκεύεται προσωρινά σε βαθμονομημένο ποτήρι ζέσεως και γίνεται αραιώση με απιονισμένο νερό, μέχρι να φτάσει ο όγκος του συνολικού υγρού τα 100mL. Στη συνέχεια, το υπόλοιπο υλικό του αντιδραστήρα μεταφέρεται σε μεγάλο μπολ και αραιώνεται με 900 mL απιονισμένο H₂O. Το μπολ τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης για 30 min. Ύστερα, το μείγμα του μπολ εναποτίθενται σε δοχεία falcon και όπου κρίνεται απαραίτητο, προστίθεται απιονισμένο H₂O μέχρι την χαραγή των δοχείων, ώστε όλα τα δοχεία να έχουν περίπου ίση ποσότητα στερεού και υγρού. Έπειτα, γίνεται ανάδευση των δειγμάτων στην τράπεζα δόνησης για περίπου 10min, μέχρι να ομογενοποιηθεί το δείγμα. Τα δείγματα φυγοκεντρούνται περίπου 3 με 4 φορές, μέχρι το pH των δειγμάτων να έχει <<πέσει>> κατά προσέγγιση κάτω από 10, όπως ακριβώς έγινε και στο προηγούμενο πείραμα. Τα δοχεία Falcon και τα φίλτρα από τη συσκευή διήθησης τοποθετούνται στο φούρνο στους 55°C για 24h, ώστε το δείγμα να ξηρανθεί.

Μέρα 3

Επακόλουθα το δείγμα λειοτριβείται στο γουδί και αποθηκεύεται σε σακουλάκι που κλείνει αεροστεγώς και στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα, προκειμένου να μην απορροφήσει υγρασία μέχρι να δοθεί για ανάλυση.

Η παραπάνω διαδικασία περιγράφεται παραστατικά από το Διάγραμμα 5.



Διάγραμμα 5: Παρουσίαση 2^{ου} Πειράματος της 2^{ης} Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα 3 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Μέρα 1

Ζυγίστηκαν 4,1 g πελλέτες υγροσκοπικού νατρίου NaOH και λειοτριβήθηκαν στο γουδί κάτω από τον απαγωγό, μέχρι να γίνουν σκόνη. Ζυγίστηκαν 4g πλυμένης τέφρας η οποία επίσης λειοτριβήθηκε στο γουδί. Γίνεται τοποθέτηση του μίγματος σε ψηλό κεραμικό δοχείο και το μίγμα αναμιγνύεται μέχρι να γίνει ομοιογενές. Στη συνέχεια το ψηλό κεραμικό ποτήρι μπαίνει στον κλίβανο για 40min μέχρι να ανέβει η θερμοκρασία στους 550°C και μένει εκεί για 1h. Όταν ολοκληρωθεί το χρονικό διάστημα της 1h και των 40min, το κεραμικό ποτήρι μένει για άλλα 10 min μέσα στον κλίβανο, ώστε να αρχίσει να πέφτει η θερμοκρασία. Έπειτα, το ψηλό κεραμικό ποτήρι τοποθετείται στον ξηραντήρα για 15 min χρησιμοποιώντας λαβίδα. Αφού κρυώσει, το δείγμα λειοτριβείται και ύστερα μεταφέρεται στο εσωτερικό δοχείο του υδροθερμικού επεξεργαστή, προσθέτοντας ταυτόχρονα 20,5 mL απιονισμένο νερό. Το δοχείο τοποθετείται για ανάδευση 1h και έπειτα αφού αφαιρεθεί από την τράπεζα ανάδευσης, αφήνεται μέχρι την επόμενη μέρα σε ηρεμία.

Μέρα 2

Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετείται στο φούρνο στους 150°C. Ο χρόνος που χρειάζεται ο φούρνος για να φτάσει στην παραπάνω θερμοκρασία είναι 30min και ο χρόνος που επεξεργάζεται υδροθερμικά το δείγμα είναι οι 10h. Συνολικά, το δείγμα μένει στο φούρνο για 10h και 30 min. Στη συνέχεια, το δοχείο αφαιρείται από το φούρνο και αρχικά μένει σε λαμαρίνα να κρυώσει για περίπου 10min. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε λεκάνη με νερό μέχρι τη μέση και θα πρέπει να περιστοιχίζεται από παγοκύστες, προκειμένου να έρθει γρηγορότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το δείγμα. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα μεταφέρεται στο δοχείο υπερήχων και αφού γίνει προσθήκη 20,5 mL απιονισμένου νερού, το μίγμα ανακατεύεται με κουταλάκι. Γίνεται ανάδευση του μίγματος στους υπερήχους για 30 min και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα.

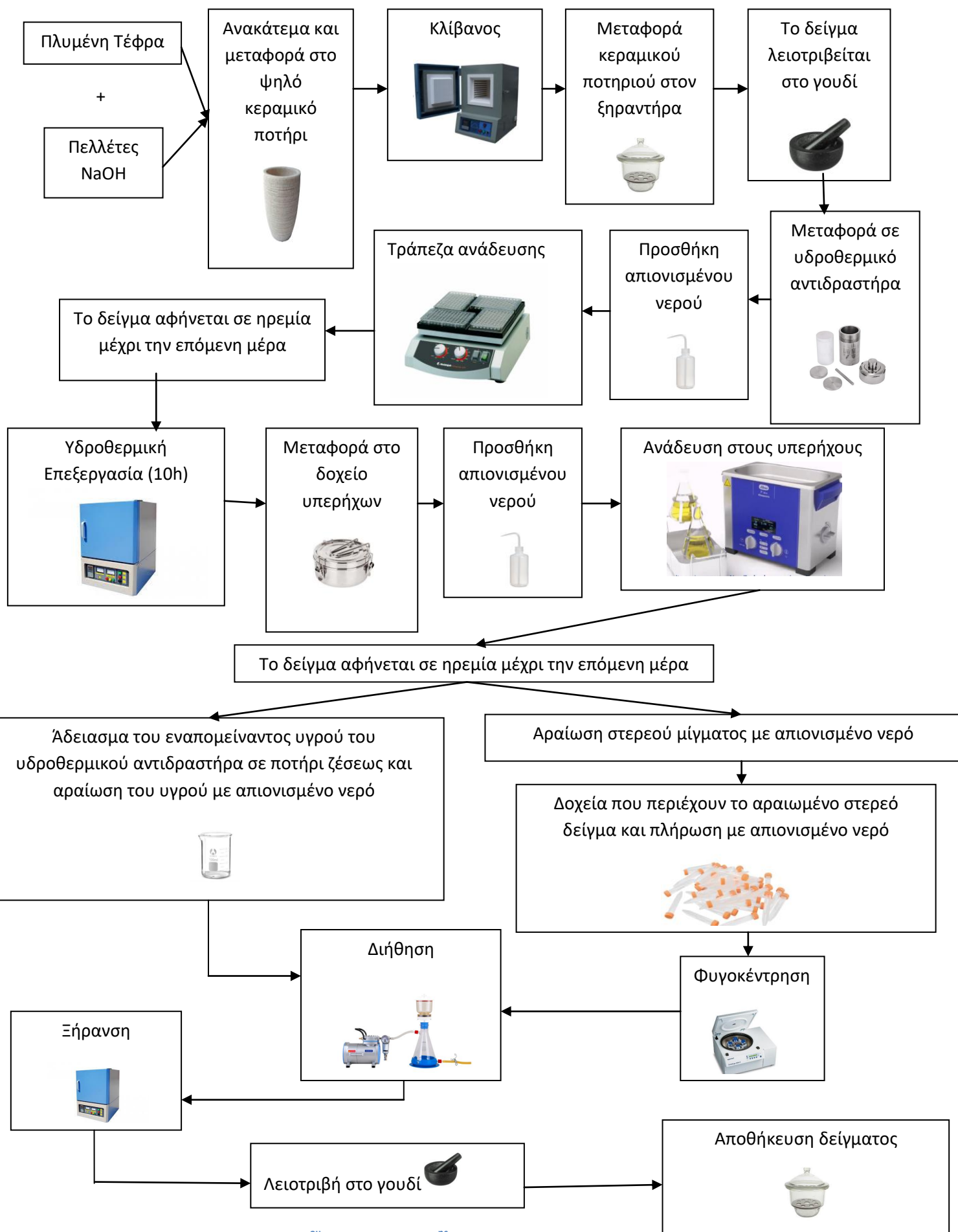
Μέρα 3

Ακολουθείται η διαδικασία της φυγοκέντρισης και τα δοχεία Falcon και τα φίλτρα που διηθήθηκαν, τοποθετούνται στο φούρνο για 24h στους 55°C.

Μέρα 4

Την επόμενη μέρα το δείγμα λειοτριβείται στο γουδί και αποθηκεύεται σε σακουλάκι που κλείνει αεροστεγώς και στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα, προκειμένου να μην απορροφήσει υγρασία μέχρι να δοθεί για ανάλυση.

Στο Διάγραμμα 6 που ακολουθεί, παρουσιάζεται σχηματικά το 3^ο Πείραμα.



Διάγραμμα 6: Παρουσίαση 3^{ου} Πειράματος της 2^{ης} Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα 4 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Μέρα 1

Ζυγίζονται 4,1 g πελλέτες υγροσκοπικού νατρίου NaOH και λειοτριβούνται στο γουδί κάτω από τον απαγωγό, μέχρι να γίνουν σκόνη. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για 4g πλυμένης τέφρας. Το μίγμα τέφρας και πελλετών τοποθετείται στο δοχείο του υδροθερμικού επεξεργαστή και γίνεται προσθήκη 20,5 mL απιονισμένου νερού. Το δοχείο που εμπεριέχει το μίγμα εναποτίθενται για ανάδευση 1h στην τράπεζα και μετά το πέρασ του χρόνου, αφαιρείται από την τράπεζα και αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα.

Μέρα 2

Στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τοποθετείται στο φούρνο στους 150°C. Ο χρόνος που χρειάζεται ο φούρνος για να φτάσει στην παραπάνω θερμοκρασία είναι 30min και ο χρόνος που επεξεργάζεται υδροθερμικά το δείγμα είναι οι 10h. Συνολικά το δείγμα μένει στο φούρνο για 10h και 30 min. Στη συνέχεια το δοχείο αφαιρείται από το φούρνο και αρχικά μένει σε λαμαρίνα να κρυώσει για περίπου 10min. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε λεκάνη με νερό μέχρι τη μέση και θα πρέπει να περιστοιχίζεται από παγοκύστες, προκειμένου να έρθει γρηγορότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το δείγμα. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα μεταφέρεται στο δοχείο υπερήχων και αφού γίνει προσθήκη 20,5 mL απιονισμένου νερού, το μίγμα ανακατεύεται με κουταλάκι. Γίνεται ανάδευση του μίγματος στους υπερήχους για 30 min και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία μέχρι την επόμενη μέρα.

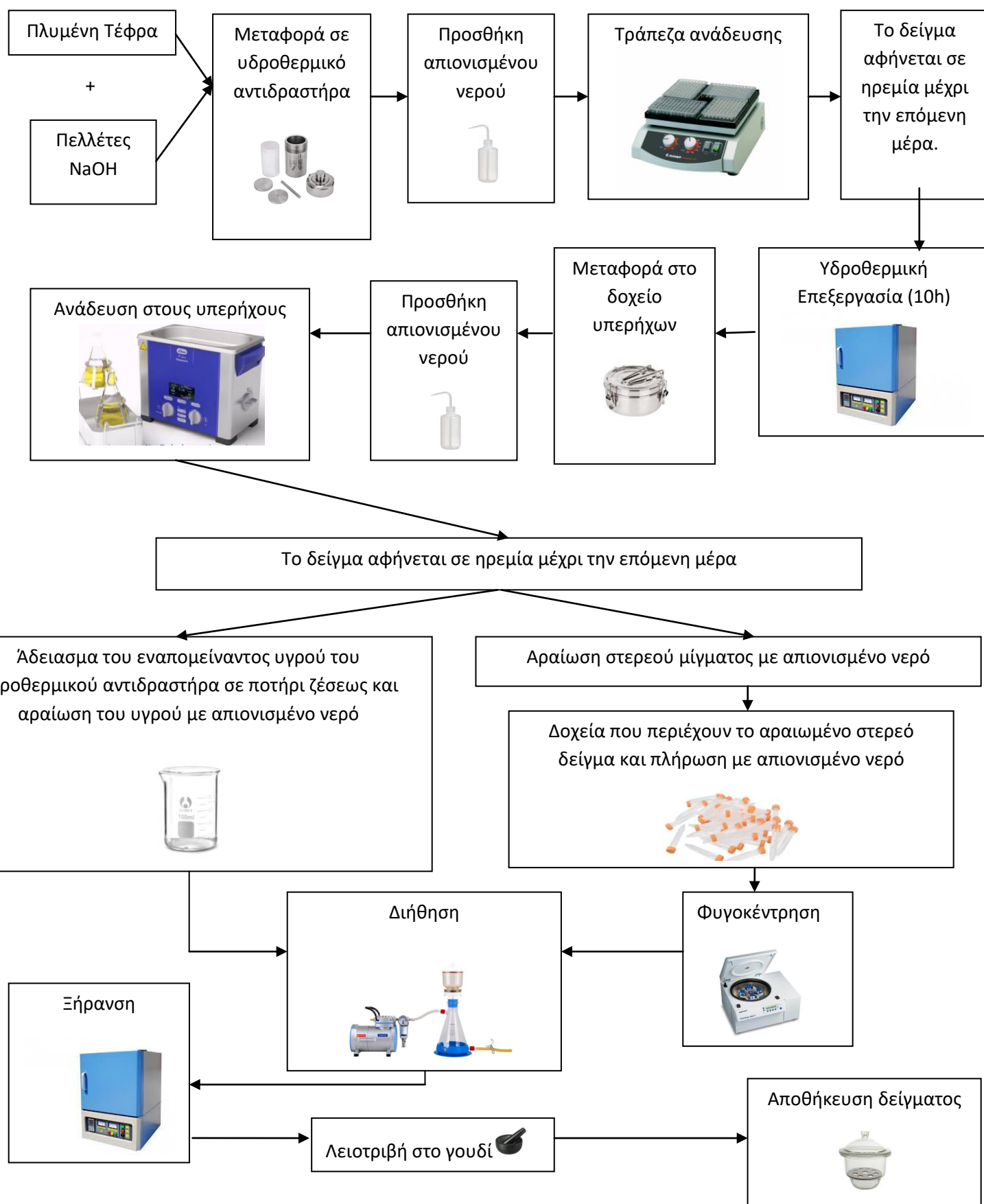
Μέρα 3

Ακολουθείται η διαδικασία της φυγοκέντρισης και τα δοχεία Falcon και τα φίλτρα που διηθήθηκαν, τοποθετούνται στο φούρνο για 24h στους 55°C.

Μέρα 4

Την επόμενη μέρα το δείγμα λειοτριβείται στο γουδί και αποθηκεύεται σε σακουλάκι που κλείνει αεροστεγώς και στη συνέχεια τοποθετείται σε ξηραντήρα, προκειμένου να μην απορροφήσει υγρασία μέχρι να δοθεί για ανάλυση.

Η διαδικασία που ακολουθείται στο 4^ο Πείραμα απεικονίζεται στο 7^ο Διάγραμμα.



Διάγραμμα 7: Παρουσίαση 4^{ου} Πειράματος της 2ης Σειράς Πειραμάτων

Πείραμα 5 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Στο 5^ο Πείραμα ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με το 3^ο Πείραμα, με μόνη αλλαγή τη χρήση αρχικής τέφρας στη θέση της πλυμένης.

Πείραμα 6 (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Στο 6^ο Πείραμα η διαδικασία και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι όμοια με του 3^{ου} Πειράματος, με τη διαφορά ότι ο χρόνος που το δείγμα επεξεργάστηκε υδροθερμικά ήταν 6h αντί για 10h.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα – Συμπεράσματα – Προτάσεις

4.1 Χαρακτηρισμός των υλικών

4.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης

Υγρασία

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για αρχικό δείγμα λιγνιτικής τέφρας από την περιοχή της Καρδιάς (Πτολεμαΐδα) που εμφανίζονται στον Πίνακα 6, δείχνουν να εμπεριέχουν ελάχιστη υγρασία (Μ.Ο.=0,54%).

Πίνακας 6: Προσδιορισμός Υγρασίας για την αρχική τέφρα λιγνίτη

Υγρασία αρχικού δείγματος τέφρας (Humidity)	
Υ1 (%)	0,73
Υ2 (%)	0,34
Μ.Ο.	0,54

Ωστόσο παρατηρείται αύξηση των ποσοστών της υγρασίας έπειτα από την υδροθερμική επεξεργασία που εφαρμόστηκε κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Το γεγονός αυτό είναι θετικό δείγμα για τη σύνθεση ζεόλιθου. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου, οι ενδοκρυσταλλικοί κενοί χώροι καταλαμβάνουν το 20-50% του συνολικού όγκου του κρυστάλλου (61). Συνεπώς το 18,21% που είναι ο μέσος όρος της υγρασίας που εσωκλείεται στο υλικό μετά το πέρας των πειραμάτων, είναι ένα αρκετά καλό ποσοστό. Στον Πίνακα 7 αποτυπώνονται τα ποσοστά της υγρασίας μετά το πέρας των πειραμάτων.

Πίνακας 7: Προσδιορισμός Υγρασίας της τέφρας λιγνίτη κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας

Αριθμός Πειράματος	Υ(%)
1	19,45
2	5,58
3	7,30
4	12,72
5	15,26
6	21,62
7	72,37
8	12,49
9	12,01
10	46,28
11	11,21
12	15,63
13	10,48
14	10,64
15	12,87
16	5,44
17	18,17
Μ.Ο.	18,21

Τέφρα

Το ποσοστό τέφρας που εμπεριέχεται στο αφυδατωμένο υλικό φαίνεται να είναι αρκετά υψηλό και επακόλουθα το ποσοστό των άκαυστων είναι αρκετά χαμηλό (βλ. Πίνακας 8). Τα υψηλά ποσοστά της τέφρας στις πραγματικές συνθήκες καύσης πρέπει να οφείλονται στα ενδιάμεσα λεπτά στρώματα «στείρων» ανόργανων υλικών τα οποία υποχρεωτικά συνδιοχετεύονται στους καυστήρες κατά την καύση, γιατί δεν μπορούν να διαχωριστούν από τα στρώματα του λιγνίτη (62).

Πίνακας 8: Προσδιορισμός Τέφρας

Τέφρα (Ash)	
T1 (%)	93,0
T2 (%)	91,5
M.O.	92,3
Άκαυστα 1	6,9
Άκαυστα 2	8,5
M.O.	7,7

Οι αποδόσεις των πειραμάτων της 1^{ης} Σειράς, συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Ποσοστά Απόδοσης για την 1^η Σειρά Πειραμάτων

Αριθμός Πειράματος	%Απόδοση
1	80,55
2	94,42
3	92,70
4	87,28
5	84,74
6	78,38
7	27,63
8	87,51
9	87,99
10	53,72
11	88,79
12	84,37
13	89,52
14	89,35
15	87,13
16	94,56
17	81,83
MO	81,79

Απώλεια Πύρωσης

Οι τέφρες FY1, FY2, FY3 εμφανίζουν πολύ χαμηλά ποσοστά απώλειας θερμότητας γεγονός που συνδέεται άρρηκτα με το χαμηλό ποσοστό άκαυστων που παρατηρείται στα δείγματα. Η τιμή LOI μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του δείγματος σε ζεόλιθο (63).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ιπτάμενες τέφρες με LOI χαμηλότερο από 6% είναι επίσης κατάλληλες για την βιομηχανία του τσιμέντου (64), συνεπώς οι παραπάνω τέφρες μπορούν να δοκιμαστούν και στην τσιμεντοβιομηχανία.

Στον Πίνακα 10 παραθέτονται τα τελικά αποτελέσματα των Απωλειών Πύρωσης.

Πίνακας 10: Αποτελέσματα Απώλειας Πύρωσης (LOI)

Code	Win-Wout(g)	LOI%
FY1 (αρχική τέφρα)	0,4737	0,56
FY2 (1N HCl, Ultrasound 30 min)	0,3084	0,34
FY3 (3N HCl, Ultrasound 1h)	0,3448	0,39
	M.O.	0,43

4.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF)

Διόρθωση αναλογιών με τη χρήση XRF

Στον παρακάτω Πίνακα 11 υπενθυμίζονται τα ποσοστά των απωλειών πύρωσης για τα διαφορετικά είδη τέφρας τα οποία είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό της ποσοτικής σύστασης των χημικών στοιχείων και κατά συνέπεια για τη διόρθωση της αναλογίας SiO_2/Al_2O_3 .

Πίνακας 11: Ποσοστά απωλειών πύρωσης για τέφρες FY1, FY2, FY3

Code	LOI%
FY1 (αρχική τέφρα)	0,56
FY2 (1N HCl, Ultrasound 30 min)	0,34
FY3 (3N HCl, Ultrasound 1 h)	0,39
FY3_E (5N HCl, Ultrasound 30 min)	-
MO	0,43

Ποσοτική Σύσταση (x) στοιχείου διορθωμένη % =

$$\frac{\text{Ποσοτική Σύσταση x στοιχείου της τέφρας πριν τη διόρθωση \%} \times (\text{\% Άθροισμα της σύστασης των στοιχείων της τέφρας\%} - \text{LOI\% της τέφρας})}{\text{\% Άθροισμα της σύστασης των στοιχείων της τέφρας\%}}$$

Παράδειγμα : Ποσοτική Σύσταση Na_2O διορθωμένη % = $\frac{0,51 \times (92,9772 - 0,56)}{92,9772} = 0,51$

Η αναλογία υπολογίστηκε από τον εξής τύπο: $\text{Αναλογία} = \frac{\frac{\% \kappa. \beta. SiO_2}{Mr_{SiO_2}}}{\frac{\% \kappa. \beta. Al_2O_3}{Mr_{Al_2O_3}}} = \frac{mol_{SiO_2}}{mol_{Al_2O_3}}$

Παράδειγμα : $\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{\frac{28,39}{60}}{\frac{11,19}{102}} = \frac{0,4731 \text{ mol}_{SiO_2}}{0,1097 \text{ mol}_{Al_2O_3}} = 4,311$

Πίνακας 12: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY1, FY2 και FY3 με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads

μέτρηση με μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads (βαθμονόμηση)													
Ποσοτική Σύσταση(%)													
Code	Na_2O (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	MgO (%)	P_2O_5 (%)	NiO (%)	Cr_2O_3 (%)	Sum
FY1	0,51	1,08	40,56	0,33	0,06	6,12	11,26	28,56	3,44	0,95	0,0645	0,0427	92,9772
FY2	0	1,54	16,58	0,65	0,08	11,23	17,34	43,79	3,27	0,46	0,0829	0,0728	95,0957
FY3	0,91	2,03	5,26	0,87	0,07	11,14	18	57,66	3,18	0,11	12,00%	0,085	99,4350
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)													
Code	Na_2O (%)	K_2O (%)	CaO (%)	TiO_2 (%)	MnO (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	MgO (%)	P_2O_5 (%)	NiO (%)	Cr_2O_3 (%)	Sum+LOI
FY1	0,51	1,07	40,32	0,33	0,06	6,08	11,19	28,39	3,42	0,94	0,06	0,04	92,9772
FY2	0,00	1,53	16,52	0,65	0,08	11,19	17,28	43,63	3,26	0,46	0,08	0,07	95,0957
FY3	0,91	2,02	5,24	0,87	0,07	11,10	17,93	57,43	3,17	0,11	0,12	0,08	99,4350

Από την ποσοτική ανάλυση XRF προκύπτει ότι η τέφρα αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από οξείδια του ασβεστίου ($CaO \approx 40\%$) (βλ.Πίνακας 12). Γενικά θεωρείται ότι οι τέφρες που είναι πλούσιες σε CaO παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες, ενώ οι τέφρες που εμπεριέχουν μεγάλα ποσοστά διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) εμφανίζουν ποζολανικές ιδιότητες (65).

Πίνακας 13: Υπολογισμός αναλογίας για FY1

FY1				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO_2	28,39	60	0,473137	4,311901
Al_2O_3	11,19	102	0,109728	

Πίνακας 14: Υπολογισμός αναλογίας για FY2

FY2				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO_2	43,63	60	0,72723	4,293137
Al_2O_3	17,28	102	0,169394	

Πίνακας 15: Υπολογισμός αναλογίας για FY3

FY3				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO_2	57,43	60	0,95721	5,445667
Al_2O_3	17,93	102	0,175775	

Είναι φανερό ότι οι πλυμένες με HCl τέφρες εμφανίζουν αισθητά μειωμένα ποσοστά οξειδίου του ασβεστίου CaO και παράλληλα παρατηρείται μεγάλη αύξηση (διπλασιασμός) στα ποσοστά του διοξειδίου του πυριτίου SiO₂, σε σχέση με την αρχική τέφρα (βλ. Πίνακας 16). Η αναλογία SiO₂/Al₂O₃ και το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου, είναι οι κύριοι παράγοντες που ρυθμίζουν την προσροφητική του ικανότητα (66). Η ζεολιθοποίηση είναι μια πολυπαραγοντική διαδικασία, η οποία διέπεται κυρίως από την αλκαλικότητα του αντιδρώντος μέσου και από την αναλογία SiO₂/Al₂O₃ που εσωκλείεται στην υπτάμενη τέφρα και στο άμορφο υλικό (67)

Πίνακας 16: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY3E και FY3 με τη μέθοδο P_acid majorel beads

μέτρηση με μέθοδο P_acid majorel beads (βαθμονόμηση)											
Ποσοτική Σύσταση(%)											
Sample	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	P ₂ O ₅ (%)	Sum
FY3E_treated_P_acid__22466	2,17	1,7	3,36	1,08	0,04	7,73	15,49	57,18	2,17	0,14	91,06
FY3_treated_P_acid__22464	2,6	1,87	5,39	1,13	0,06	10,01	17,01	56,4	2,34	0,24	97,05
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)											
Sample	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	P ₂ O ₅ (%)	Sum+LOI
FY3E_treated_P_acid__22466	2,160655	1,692679	3,345529722	1,07535	0,039828	7,69671	15,42329	56,93375	2,160655	0,139397	91,06
FY3_treated_P_acid__22464	2,589494	1,862444	5,36821997	1,12543	0,059758	9,969551	16,94127	56,1721	2,330544	0,23903	97,05

Πίνακας 17: Υπολογισμός αναλογίας για FY3E

FY3E_treated_P_acid__22466				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO ₂	56,93375	60	0,948896	6,275403
Al ₂ O ₃	15,42329	102	0,151209	

Πίνακας 18: Υπολογισμός αναλογίας για FY3

FY3_treated_P_acid__22464				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO ₂	62,4321	60	0,936202	6,264853
Al ₂ O ₃	16,94127	102	0,166091	

Πίνακας 19: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY1 και FY2 με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads

μέτρηση με μέθοδο P_inter ultra basic majorel beads (βαθμονόμηση)													
Ποσοτική Σύσταση(%)													
Sample	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	P ₂ O ₅ (%)	NiO(%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Sum
fy1_p ultr basic__22481	0,75	1,09	40,96	0,33	0,06	6,07	11,47	29,16	3,68	0,97	0,0563	0,0404	94,6367
fy2_p ultra basic__22482	0,61	1,47	16,79	0,64	0,07	11,11	17,77	44,65	3,14	0,46	0,0816	0,0715	96,8631
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)													
Sample	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	CaO(%)	TiO ₂ (%)	MnO(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	P ₂ O ₅ (%)	NiO(%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Sum+LOI
fy1_p ultr basic__22481	0,745567	1,083558	40,7179	0,32805	0,059645	6,034125	11,40221	28,98766	3,65825	0,964267	0,055967	0,040161	94,64
fy2_p ultra basic__22482	0,607864	1,464853	16,7312	0,63776	0,069755	11,0711	17,70778	44,49367	3,129006	0,458389	0,081314	0,07125	96,86

Πίνακας 20: Υπολογισμός αναλογίας για FY1

fy1_p ultr basic__22481				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO2	28,98766	60	0,483128	4,321883
Al2O3	11,40221	102	0,111786	

Πίνακας 21: Υπολογισμός αναλογίας για FY2

fy2_p ultra basic__22482				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO2	44,49367	60	0,741561	4,271525
Al2O3	17,70778	102	0,173606	

Πίνακας 22: Διόρθωση ποσοτικής σύστασης για FY3E και FY3 με τη μέθοδο P_acid majorel beads

μέτρηση με μέθοδο P_acid majorel beads (βαθμονόμηση)											
Ποσοτική Σύσταση(%)											
Sample	$Na_2O(\%)$	$K_2O(\%)$	$CaO(\%)$	$TiO_2(\%)$	$MnO(\%)$	$Fe_2O_3(\%)$	$Al_2O_3(\%)$	$SiO_2(\%)$	$MgO(\%)$	$P_2O_5(\%)$	Sum
fy3E_p acid__22483	2,41	1,81	3,4	1,1	0,04	7,67	15,67	57,93	2,09	0,14	92,26
fy3_p acid__22480	3,12	1,91	5,52	1,14	0,05	9,98	17,12	57,4	2,43	0,23	98,9
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)											
Sample	$Na_2O(\%)$	$K_2O(\%)$	$CaO(\%)$	$TiO_2(\%)$	$MnO(\%)$	$Fe_2O_3(\%)$	$Al_2O_3(\%)$	$SiO_2(\%)$	$MgO(\%)$	$P_2O_5(\%)$	Sum+LOI
fy3E_p acid__22483	2,399756	1,802306	3,3855	1,09532	0,03983	7,637398	15,60339	57,68376	2,081116	0,139405	92,26
fy3_p acid__22480	3,107628	1,902426	5,4981	1,13548	0,049802	9,940427	17,05212	57,1724	2,420364	0,229088	98,90

Πίνακας 23: Υπολογισμός αναλογίας για FY3E

fy3E_p acid__22483				
	%κβ	Mr	Mol	Αναλογία
SiO2	57,68376	60	0,961396	6,264684
Al2O3	15,60339	102	0,152974	

Πίνακας 24: Υπολογισμός αναλογίας για FY3

fy3_p acid__22480				
	%κβ	Mr	mol	Αναλογία
SiO2	57,1724	60	0,952873	5,699766
Al2O3	17,05212	102	0,167178	

Διόρθωση αναλογιών αρχικής τέφρας με τη χρήση XRF

(Πειράματα 5,6,11 &15)

- Ο μέγιστος λόγος $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ μετά τις αναλύσεις XRF ήταν ίσος με 6,27.

Στα πειράματα **5, 6, 11 & 15** χρησιμοποιήθηκε αρχική τέφρα. Ο λόγος $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ που προέκυψε μετά την ανάλυση XRF για την τέφρα FY1 ισούται με 4,31. Ο στόχος ήταν ο λόγος αυτός να αυξηθεί μέχρι να φτάσει την τιμή 6,27.

Για να αυξηθεί ο επιθυμητός λόγος πρέπει να γίνει προσθήκη SiO_2

Πίνακας 25: Δεδομένα αρχικής τέφρας μετά την ανάλυση XRF

	%κ. β. = m	Mr	Καθαρότητα
SiO_2	28,39	60	99,5%
Al_2O_3	11,19	102	100%

$$\frac{\frac{\%κ.β. SiO_2}{Mr SiO_2} + \frac{Καθαρότητα SiO_2 \times Ποσότητα της σκόνης SiO_2}{Mr SiO_2}}{\frac{\%κ.β. Al_2O_3}{Mr Al_2O_3}} = \text{επιθυμητός λόγος} \frac{\frac{m SiO_2}{Mr SiO_2}}{\frac{m Al_2O_3}{Mr Al_2O_3}}$$

Παράδειγμα :

11^ο Πείραμα

Η αναλογία που υπολογίστηκε για την αρχική τέφρα ήταν 4,31 και μετά την ανάλυση XRF ο λόγος θα πρέπει να πάρει την τιμή 6,27. Συνεπώς εφαρμόζοντας τον τύπο προκύπτει:

$$\frac{\frac{28,39}{60} + \frac{0,995 \times x}{60}}{\frac{11,19}{102}} = 6,27 \rightarrow x = 12,95$$

Στα 100g τέφρας $x=12,95$

$$\text{Στο 1g τέφρας } \omega = \frac{1 \times 12,95}{100} = 0,129$$

$$\text{Για τα 6g τέφρας } 6 \times \omega = 6 \times 0,129 = 0,78 \text{ g } SiO_2$$

Διόρθωση αναλογιών πλυμένης τέφρας με τη χρήση XRF

(Πειράματα 12,13,14 &17)

- Ο ελάχιστος λόγος $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ μετά τις αναλύσεις XRF ήταν ίσος με 4,27.

Στα πειράματα **12,13,14 & 17** χρησιμοποιήθηκε πλυμένη με HCl τέφρα 5N. Ο λόγος $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ που προέκυψε μετά την ανάλυση XRF για την τέφρα FY1 ισούται με 6,26. Ο στόχος ήταν ο λόγος αυτός να μειωθεί μέχρι να φτάσει την τιμή 4,31.

Για να μειωθεί ο επιθυμητός λόγος πρέπει να γίνει προσθήκη Al_2O_3

Πίνακας 26: Δεδομένα πλυμένης τέφρας μετά την ανάλυση XRF

	%κ. β. = m	Mr	Καθαρότητα
SiO_2	62,43	60	99,5%
Al_2O_3	16,94	102	100%

$$\frac{\frac{\%κ.β. SiO_2}{Mr SiO_2}}{\frac{\%κ.β. Al_2O_3}{Mr Al_2O_3} + \frac{Καθαρότητα Al_2O_3 \times Ποσότητα της σκόνης Al_2O_3}{Mr Al_2O_3}} = \text{επιθυμητός λόγος} \frac{\frac{m SiO_2}{Mr SiO_2}}{\frac{m Al_2O_3}{Mr Al_2O_3}}$$

Παράδειγμα :

13^ο Πείραμα

Η αρχική αναλογία που υπολογίστηκε ήταν 6,27 και μετά την ανάλυση XRF ο λόγος θα πρέπει να πάρει την τιμή 4,31. Συνεπώς εφαρμόζοντας τον τύπο προκύπτει :

$$\frac{\frac{62,43}{60}}{\frac{16,94}{102} + \frac{x}{102}} = 4,31 \rightarrow x = 7,684$$

Στα 100g πλυμένης τέφρας $x = 7,684$

$$\text{Στο 1g πλυμένης τέφρας } \omega = \frac{1 \times 7,684}{100} = 0,077$$

$$\text{Για τα 4g πλυμένης τέφρας } 4 \times \omega = 4 \times 0,077 = 0,307g \text{ } Al_2O_3$$

Διόρθωση αναλογιών μίγματος πλυμένης και αρχικής τέφρας με τη χρήση XRF

Στο μίγμα χρησιμοποιήθηκαν 2g αρχικής τέφρας και 2g πλυμένης τέφρας. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τους τύπους:

- $\text{Concentration}_{\text{actual}}(\%) = 100 \times \text{Διόρθωση} \times \text{Concentration}(\%)$
- $m_{\text{στοιχείου}} = \frac{2g \times \text{Concentration}(\%)}{100}$
- $\text{Οξείδια στο ολικό μίγμα}(\%) = \frac{m_{\text{ολικό στοιχείου}} \times 100}{4g}$

Για το 16^ο Πείραμα προκειμένου να επιτευχθεί ενδιάμεσος λόγος $\frac{4,27+6,27}{2} = 5,3$ προστέθηκε Al_2O_3 .

Στον Πίνακα 27 εμφανίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση των παραπάνω τύπων για το μίγμα αρχικής και πλυμένης ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακας 27: Υπολογισμοί μάζας στοιχείων και περιεκτικότητας οξειδίων για το μίγμα τέφρας

Formula		Z	Concentration(%)		Concentration _{actual} (%)		m _{στοιχείου} (g)		m _{ολική} (g)	Οξείδια (%)
Πλυμένη	Αρχική		Πλυμένη	Αρχική	Πλυμένη	Αρχική	Πλυμένη	Αρχική	Μίγμα	Μίγμα
Na_2O	Na_2O	11	2,25	0,51	2,24	0,51	0,045	0,0102	0,06	1,38
MgO	MgO	12	2,39	3,44	2,38	3,42	0,0478	0,0688	0,12	2,915
K_2O	K_2O	19	1,86	1,08	1,85	1,07	0,0372	0,0216	0,06	1,47
CaO	CaO	20	3,68	40,56	3,67	40,32	0,0736	0,8112	0,88	22,12
TiO_2	TiO_2	22	1,18	0,33	1,18	0,33	0,0236	0,0066	0,03	0,755
MnO	MnO	25	0,04	0,06	0,04	0,06	0,0008	0,0012	0,002	0,05
Fe_2O_3	Fe_2O_3	26	8,25	6,12	8,22	6,08	0,165	0,1224	0,29	7,185
Al_2O_3	Al_2O_3	13	17,01	11,26	16,94	11,19	0,3402	0,2252	0,57	14,135
SiO_2	SiO_2	14	62,68	28,56	62,43	28,39	1,2536	0,5712	1,82	45,62
P_2O_5	P_2O_5	15	0,16	0,95	0,16	0,94	0,0032	0,019	0,02	0,555
	NiO			0,0645		0,06		0,00129		
	Cr_2O_3			0,0427		0,04		0,000854		
			SUM(%)	SUM(%) (χωρίς NiO & Cr ₂ O ₃)			SUM (g)	SUM (g)	SUM(g)	SUM(%)
			99,50	92,77			1,99	1,859544	3,85	96,185

Παράδειγμα : Η αναλογία που υπολογίστηκε αρχικά ήταν 5,49 και μετά την ανάλυση XRF στόχος είναι να φτάσει το 5,3. Συνεπώς εφαρμόζοντας τον τύπο προκύπτει :

$$\frac{\frac{45,62}{60}}{\frac{14,135}{102} + \frac{x}{102}} = 5,3 \rightarrow x = 0,525$$

Στα 100g πλυμένης τέφρας $x = 0,525$

$$\text{Στο 1g πλυμένης τέφρας } \omega = \frac{1 \times 0,525}{100} = 0,00525$$

$$\text{Για τα 4g πλυμένης τέφρας } 4 \times \omega = 4 \times 0,00525 = 0,021 \text{ g } \text{Al}_2\text{O}_3$$

4.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ (XRD)

Τα ποσοτικά και ποιοτικά αποτελέσματα της σύνθεσης κρυσταλλικών δομών για την 1^η Σειρά Πειραμάτων φαίνονται στον Πίνακα 28.

Πίνακας 28: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας για την 1^η Σειρά Πειραμάτων

Ορυκτολογική φάση \ Δείγμα	Αρχική τέφρα	Πλυμένη 5N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Άμορφο	54	42	54	69	37	30	31	37	38	42	31	16	36	58	57	58	58	53	55
Ζεόλιθος (Κομπινσίτης) ($(\text{Na}_2, \text{Ca})_2\text{K}_2\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)	-	-	2	1	-	4	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	2	-	2
Ζεόλιθος (Φιλλιπσίτης) ($(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	-	-	3	-	4	4	4	2	-	-	1	27	4	1	-	1	2	-	12
Ζεόλιθος (Χαμπαζίτης) ($(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	-	1	2	1	3	4	3	3	3	2	4	4	4	2	2	2	3	3	2
Ζεόλιθος (Χεουλαντίτης) ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$)	-	-	2	1	2	5	4	4	4	3	4	4	4	3	3	2	2	3	1
Ανυδρίτης (CaSO_4)	3	2	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
Πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4)	5	1	5	3	8	14	6	5	1	1	1	3	7	-	-	1	8	3	-
Γκελενίτης ($(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$)	3	-	4	3	6	5	7	7	-	-	-	-	6	-	-	-	3	4	-
Ασβεστίτης (CaCO_3)	12	2	15	13	22	18	23	20	2	2	2	2	18	1	1	1	10	8	1
Πορτλανδίτης ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	5	-	2	1	2	1	1	1	-	-	-	-	2	-	-	-	1	1	-
Μπραουνμυλερίτης ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$)	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Αιματίτης (Fe_2O_3)	1	2	1	1	1	1	1	1	2	2	4	3	2	2	2	2	1	2	2
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$)	2	4	3	1	4	5	4	2	3	3	5	7	4	3	3	3	4	4	4
Περίκλαστο (MgO)	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	1	-
Άστριοι ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_{4-5}\text{O}_8$)	9	31	4	4	7	5	11	11	32	29	31	26	9	19	21	19	4	12	14
Χαλαζίας (SiO_2)	3	14	3	2	4	3	5	5	15	16	16	5	4	11	11	11	1	5	7
Κρυσταλλικό	46	58	46	31	63	70	69	63	62	58	69	84	64	42	43	42	42	47	45
Σύνολο Ζεόλιθων	0	1	9	3	9	17	11	9	7	5	9	38	12	6	5	5	9	6	17

Έπειτα από την ορυκτολογική ανάλυση XRD για την 1^η Σειρά Πειραμάτων, προκύπτει ότι το βέλτιστο πείραμα είναι το 10^ο, καθώς παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό άμορφου (16%) και επακόλουθα τα υψηλότερα ποσοστά σύνθεσης κρυσταλλικών δομών, με υψηλότερο εκείνο του ζεόλιθου Φιλλιπσίτη (27%). Επίσης εμφανίζει με μεγάλη διαφορά το υψηλότερο ποσοστό ζεόλιθων (38%). Θα μπορούσε κάποιος να παρατηρήσει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικής φάσης που σχηματίστηκε ήταν στο 7^ο Πείραμα, οι Άστριοι (32%). Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι οι Άστριοι συναντώνται σε όλα τα πειράματα, ακόμα και στο αρχικό υλικό και στην πλυμένη τέφρα, σε μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με άλλες κρυσταλλικές δομές. Το πιο συνηθισμένο είδος ζεόλιθου που φαίνεται να έχει σχηματιστεί στα δείγματα είναι ο Χαμπαζίτης. Τα ποσοτικά και ποιοτικά αποτελέσματα της σύνθεσης κρυσταλλικών δομών για την 1^η Σειρά Πειραμάτων φαίνονται στον Πίνακα 28.

Πίνακας 29: Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων δειγμάτων υπτάμενης τέφρας για την 2^η Σειρά Πειραμάτων

Ορυκτολογική φάση \ Δείγμα	1	2	3	4	5	6
Άμορφο	47	56	50	24	33	48
Ζεόλιθος (Κομπινσίτης) ((Na ₂ ,Ca) ₂ K ₂ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O)	1	1	-	3	4	-
Ζεόλιθος (Φιλλιπσίτης) ((K,Na) ₂ (Si,Al) ₈ O ₁₆ ·4H ₂ O)	-	-	2	-	4	1
Ζεόλιθος (Χαμπαζίτης) ((Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O)	-	-	-	1	3	-
Ζεόλιθος (Χεουλαντίτης) (CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·7.5H ₂ O)	1	-	1	7	4	-
Γκελενίτης ((Ca,Na) ₂ (Mg,Al,Fe)[(Si,Al) ₂ O ₇])	-	-	-	-	2	-
Ασβεστίτης (CaCO ₃)	-	-	-	-	7	-
Μπραουνμυλερίτης (Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅)	5	6	6	4	-	6
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	4	2	2	3	1	1
Μοσχοβίτης (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂)	7	6	6	10	4	9
Περίκλαστο (MgO)	1	1	1	-	-	1
Άστριοι (K,Na,Ca)(Si,Al) ₄₋₅ O ₈	19	12	17	33	-	18
Χαλαζίας (SiO ₂)	3	2	-	1	-	2
Σοδάλιθος (Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(CO ₃))	12	14	15	14	-	14
Κατοίτης (Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄)(OH) ₈)	-	-	-	-	38	-
Κρυσταλλικό	53	44	50	76	67	52
Σύνολο Ζεόλιθων	1	1	3	11	15	1

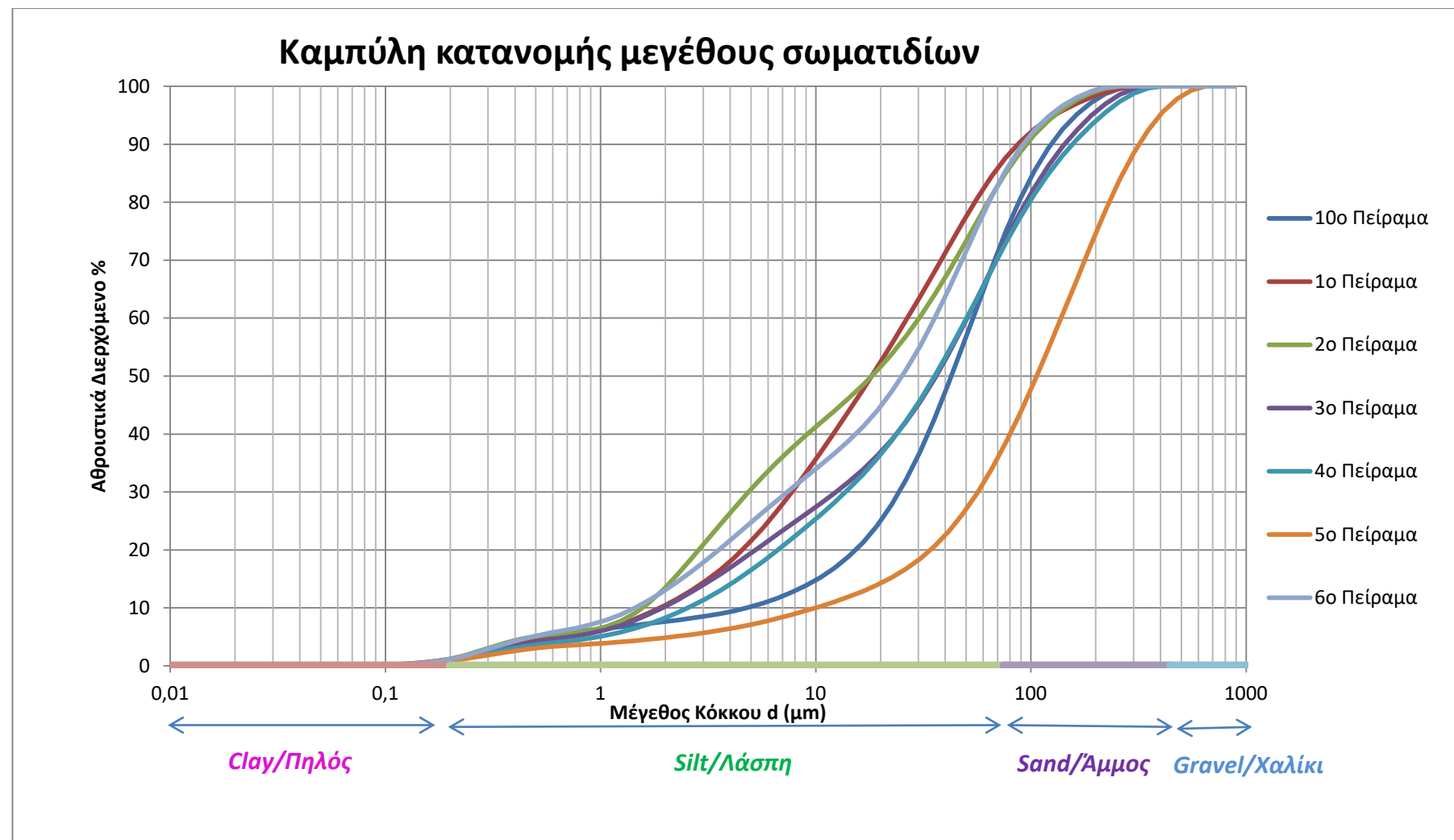
Από την ορυκτολογική ανάλυση XRD για τη 2^η Σειρά Πειραμάτων (βλ. Πίνακας 29), προκύπτει ότι το βέλτιστο πείραμα είναι το 4^ο, καθώς παρουσιάζει το χαμηλότερο ποσοστό άμορφου (24%) και επακόλουθα τα υψηλότερα ποσοστά σύνθεσης κρυσταλλικών δομών, με υψηλότερο εκείνο του ζεόλιθου Χεουλαντίτη (7%). Παρόλο που το 5^ο Πείραμα εμφανίζει λίγο υψηλότερο ποσοστό άμορφου από το 4^ο, φαίνεται να παρουσιάζει το υψηλότερο σε σύνολο ποσοστό ζεόλιθων (15%). Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι στην 2^η Σειρά Πειραμάτων δεν εμφανίζονται ο Ανυδρίτης, το Πυριτικό Διασβέστιο και ο Πορτλανδίτης που εμφανίζονταν στην 1^η Σειρά Πειραμάτων σε μικρά ποσοστά. Επιπλέον στη 2^η Σειρά εμφανίζονται οι κρυσταλλικές δομές του Σοδάλιθου και του Κατοίτη. Παρατηρείται ότι ο Σοδάλιθος κάνει την εμφάνισή του σε όλα τα πειράματα εκτός του 5^{ου}, όπου εκεί εμφανίζεται σε μεγάλο ποσοστό ο Κατοίτης.

4.1.4 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας

Ο Πίνακας 30 συγκεντρώνει τα αθροιστικά ποσοστά των κόκκων που διέρχονται από κόσκινα με διαφορετικό μέγεθος πόρων και είναι απαραίτητος για τον σχεδιασμό της κοκκομετρικής καμπύλης των πειραμάτων (βλ. Διάγραμμα 8).

Πίνακας 30: Αθροιστικά ποσοστά των κόκκων που διέρχονται από τα κόσκινα

Μέγεθος Πόρων	Αρχικό Δείγμα	1° Πείραμα	2° Πείραμα	3° Πείραμα	4° Πείραμα	5° Πείραμα	6° Πείραμα
0,0582	0,00184	0,00756	0,00370	0,00278	0,00754	0,00374	0,00389
0,0791	0,01658	0,056810	0,03169	0,0240	0,05540	0,0310	0,03271
0,0921	0,03632	0,109750	0,06688	0,0508	0,10547	0,0636	0,06815
0,125	0,14643	0,325430	0,24379	0,1858	0,30249	0,2103	0,24113
0,1456	0,27492	0,518950	0,43167	0,3286	0,47442	0,3495	0,42072
0,1697	0,49104	0,791660	0,72612	0,5511	0,71266	0,5490	0,69839
0,1977	0,83112	1,156870	1,15791	0,8753	1,02720	0,8165	1,10173
0,2303	1,32777	1,618950	1,74555	1,3151	1,42058	1,1523	1,64909
0,3125	2,75073	2,743580	3,25929	2,4699	2,36661	1,9592	3,09095
0,3641	3,51665	3,301790	3,99445	3,0674	2,83299	2,3596	3,83897
0,4242	4,20551	3,799740	4,60139	3,6055	3,24684	2,7158	4,51470
0,4941	4,79728	4,235180	5,06365	4,0765	3,60422	3,0179	5,10959
0,5757	5,28206	4,619190	5,38554	4,4858	3,91124	3,2627	5,63119
0,6707	5,64974	4,970560	5,59537	4,8457	4,18033	3,4518	6,09377
0,7813	5,93399	5,338560	5,77345	5,2036	4,44824	3,6031	6,55692
0,9103	6,19907	5,816490	6,15514	5,6613	4,79270	3,7589	7,14799
1,0604	6,45714	6,416890	6,77425	6,2346	5,22572	3,9252	7,88773
1,2354	6,72216	7,159540	7,70490	6,9512	5,76714	4,1101	8,81168
1,4393	7,00210	8,057630	9,04600	7,8351	6,43409	4,3200	9,95137
1,6767	7,29107	9,097930	10,85875	8,8776	7,22441	4,5544	11,29774
1,9534	7,58391	10,264720	13,12259	10,0534	8,12981	4,8109	12,81896
2,2757	7,88849	11,572300	15,74512	11,3530	9,15695	5,0917	14,49923
2,6512	8,21129	13,033010	18,56318	12,7519	10,30376	5,3984	16,30211
3,5983	8,99116	16,557030	24,37133	15,8136	12,99042	6,1175	20,20997
4,192	9,49238	18,700140	27,25232	17,4666	14,54583	6,5471	22,28550
5,6895	10,81563	23,831960	32,70148	20,9283	18,03879	7,5711	26,51863
6,6283	11,66493	26,779860	35,19647	22,6824	19,92784	8,1636	28,59412
7,7219	12,66157	29,937370	37,53815	24,4334	21,88684	8,8063	30,61719
8,996	13,83396	33,267120	39,75529	26,1873	23,91112	9,4982	32,60091
10,4804	15,21875	36,728960	41,89107	27,9634	26,00726	10,2398	34,58143
12,2096	16,87119	40,295720	44,00700	29,8005	28,19987	11,0376	36,62419
14,2242	18,86397	43,954410	46,17588	31,7530	30,52851	11,9053	38,81658
16,5712	21,28225	47,701870	48,47265	33,8846	33,04051	12,8654	41,25647
19,3055	24,22023	51,545490	50,97106	36,2657	35,78761	13,9511	44,04350
22,4909	27,76972	55,494590	53,73521	38,9658	38,81791	15,2072	47,26336
26,2019	32,00193	59,554090	56,81294	42,0461	42,16964	16,6895	50,97347
30,5252	36,94501	63,716500	60,22715	45,5490	45,86282	18,4627	55,18793
35,5618	42,56274	67,959080	63,96878	49,4863	49,89112	20,5958	59,86756
41,4295	48,73617	72,250840	67,99968	53,8297	54,21716	23,1561	64,92495
48,2654	55,27140	76,563220	72,26595	58,5062	58,77217	26,2006	70,24884
56,2292	61,93603	80,669900	76,71673	63,4065	63,46380	29,7648	75,74367
65,507	68,51841	84,416740	81,04069	68,4187	68,20239	33,8612	80,89697
76,3157	74,87696	87,682860	85,05311	73,4609	72,92636	38,4707	85,46450
88,9077	80,51756	90,410830	88,60860	78,1845	77,34251	43,5427	89,30306
103,5775	85,34616	92,620810	91,62905	82,4765	81,35746	49,0019	92,38987
120,6678	89,35814	94,395450	94,10896	86,2876	84,93447	54,7521	94,80001
140,578	92,60668	95,845990	96,10018	89,6165	88,08610	60,6864	96,66273
163,7733	95,19177	97,073690	97,68489	92,4952	90,86337	66,7164	98,11409
190,7959	97,22365	98,131970	98,86310	94,9571	93,32796	72,7955	99,15408
222,2773	98,70231	99,005810	99,63480	96,9986	95,50882	78,5972	99,78271
258,953	99,62775	99,628490	100,00000	98,5647	97,37068	83,9304	99,99997
301,6802	99,99997	100,000010	100,00000	99,5652	98,80524	88,6023	99,99997
351,4575	99,99997	100,000010	100,00000	100,0000	99,68167	92,4767	99,99997
409,4479	99,99997	100,000010	100,00000	100,0000	99,99998	95,5537	99,99997
477,0068	99,99997	100,000010	100,00000	100,0000	99,99998	97,8332	99,99997
555,713	99,99997	100,000010	100,00000	100,0000	99,99998	99,3153	99,99997
647,4056	99,99997	100,000010	100,00000	100,0000	99,99998	100,0000	99,99997



Διάγραμμα 8: Κοκκομετρική Καμπύλη Πειραμάτων

Χαρακτηρισμός Υλικού με βάση το Μέγεθος των Κόκκων (d)

Από το Διάγραμμα της Κοκκομετρικής Καμπύλης των Πειραμάτων, παρατηρείται ότι έχει επιτευχθεί αρκετά καλή βαθμονόμηση όσο αφορά τη διασπορά κόκκων, καθώς από το 0,1 και μετά οι καμπύλες απλώνονται. Αυτό σημαίνει ότι η επεξεργασμένη τέφρα που μελετάται εμπεριέχει πολλά διαφορετικά μεγέθη κόκκων και συνεπώς προκύπτει μια αρκετά ικανοποιητική αναπαράσταση των δειγμάτων.

Επιπλέον συγκρίνοντας τις τιμές του Πίνακα 31 με τις Κοκκομετρικές καμπύλες των πειραμάτων (Διάγραμμα 8), προκύπτει ότι το υλικό θα μπορούσε να χαρακτηριστεί κατά κύριο λόγο λασπώδες και δευτερευόντως αμμώδες.

Πίνακας 31: Χαρακτηρισμός υλικού με βάση το μέγεθος των κόκκων

Χαρακτηρισμός Υλικού	
Τύπος Εδάφους	Μέγεθος Κόκκων(μm)
Πηλός	$2 < d$
Λάσπη	$2 \leq d < 75$
Άμμος	$75 \leq d < 445$
Χαλίκι	$445 \leq d$

4.1.5 Υπολογισμός Ειδικής Επιφάνειας με τη μέθοδο B.E.T.

Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Μετράται συνήθως σε m^2/g υλικού. Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. (66)

Από τα αποτελέσματα το 3^ο Πείραμα δίνει τη βέλτιστη ειδική επιφάνεια, καθώς είναι η μεγαλύτερη τιμή που εμφανίζεται στον Πίνακα 32 (89,56 m^2/g). Παρόλα αυτά το 2^ο και 6^ο Πείραμα επιτυγχάνουν εξίσου υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας πολύ κοντά στη βέλτιστη. Και στα 3 παραπάνω πειράματα έγινε πύρωση των στερεών του δείγματος σε κεραμικό ποτήρι, γεγονός που δείχνει να βελτιώνει την ειδική επιφάνεια του υλικού. Είναι σημαντικό να σημειωθεί το γεγονός, ότι στη 2^η Σειρά Πειραμάτων οι τιμές είναι αυξημένες σε σχέση με την 1^η Σειρά καθώς εφαρμόστηκε σε συνδυασμό με την υδροθερμική επεξεργασία και επεξεργασία με τη μέθοδο των υπερήχων πέρα από την υδροθερμική επεξεργασία.

Σε γενικές γραμμές, η ειδική επιφάνεια είναι μια κλιμακούμενη παράμετρος η οποία εξαρτάται από τα μόρια που χρησιμοποιούνται ως προσροφητές και δεν αντιπροσωπεύει μια πραγματική επιφάνεια (68), συνεπώς είναι πιθανό τα αποτελέσματα να μην είναι και τόσο ακριβή και ρεαλιστικά. Γεγονός που δικαιολογεί την χαμηλή ειδική επιφάνεια του 10^{ου} Πειράματος που σύμφωνα με την ανάλυση XRD εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό ζεόλιθου.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα Ειδικής Επιφάνειας BET

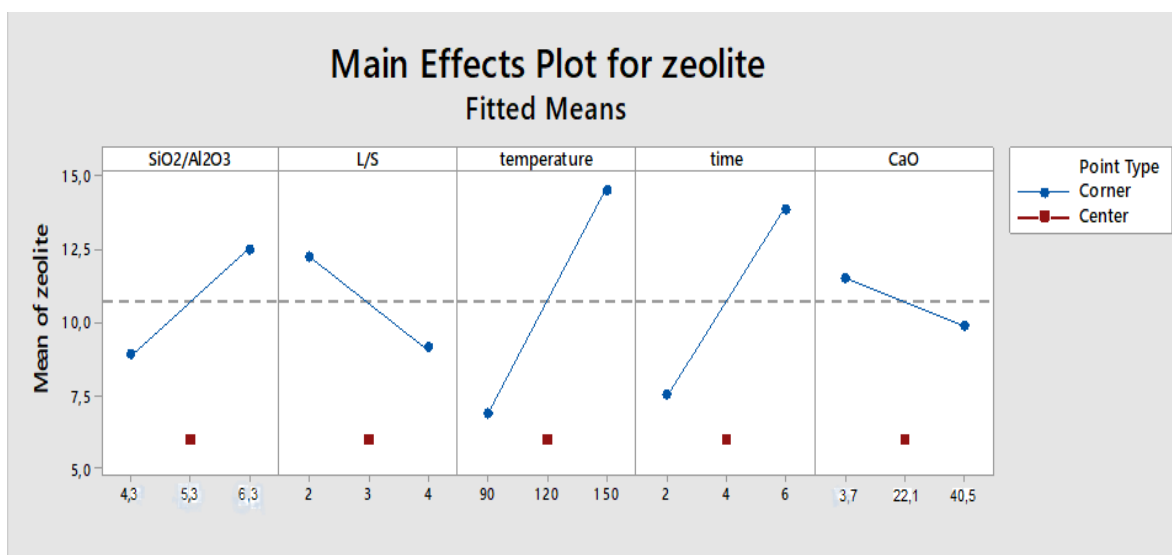
Δείγμα	BET
Αρχική Τέφρα	13,12 m^2/g
Πλυμένη Τέφρα (Ultra Sound 1h)	33,91 m^2/g
Πλυμένη Τέφρα (Ultra Sound 30 min)	52,55 m^2/g
10 ^ο Πείραμα (1 ^η Σειρά Πειραμάτων)	53,60 m^2/g
17 ^ο Πείραμα (1 ^η Σειρά Πειραμάτων)	54,45 m^2/g
1 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	60,04 m^2/g
2 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	87,57 m^2/g
3 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	89,56 m^2/g
4 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	64,20 m^2/g
5 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	74,57 m^2/g
6 ^ο Πείραμα (2 ^η Σειρά Πειραμάτων)	85,87 m^2/g

4.2 Σύνθεση Ζεόλιθων

4.2.1 Παράμετροι υπό διερεύνηση

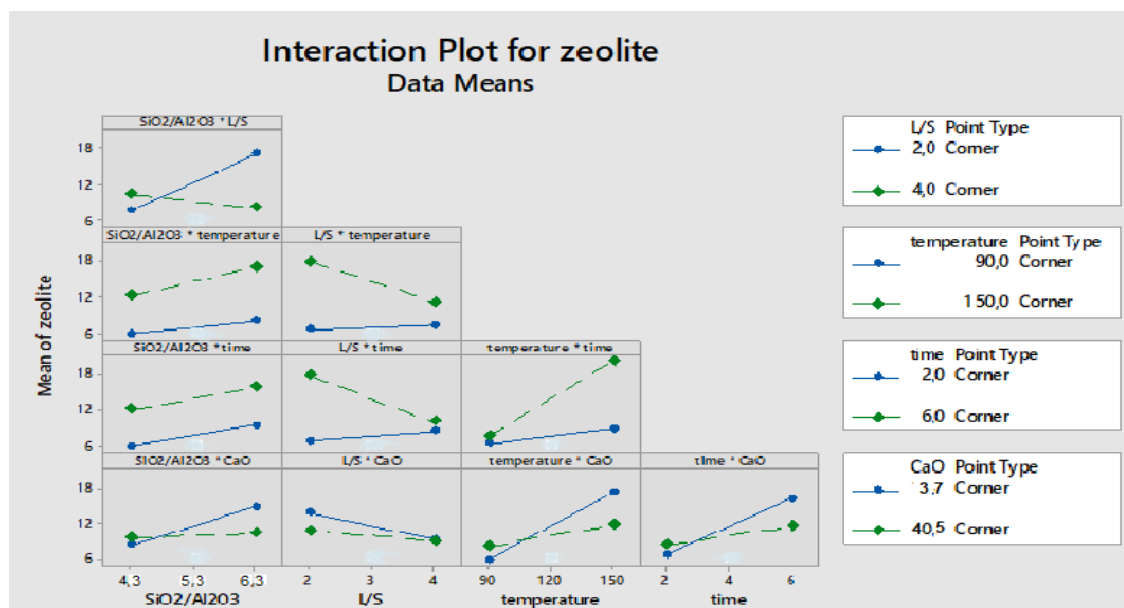
Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζεται η συσχέτιση της αύξησης ή της μείωσης των τιμών των μεταβλητών, με το σχηματισμό ζεολιθικών δομών.

Όσο πιο κάθετη είναι η γραμμή που περιγράφει τη μεταβλητή στο διάγραμμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η επίδραση που έχει στη σύνθεση του ζεόλιθου. Συνεπώς, παρατηρείται ότι η θερμοκρασία φαίνεται να είναι η πιο σημαντική παράμετρος στη δημιουργία ζεόλιθου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα Διαγράμματα Pareto (Διάγραμμα 11&12). Ο χρόνος επηρεάζει και αυτός με τη σειρά του τη σύνθεση, σε λίγο μικρότερο βαθμό από την θερμοκρασία. Η αύξηση του λόγου SiO_2/Al_2O_3 , της θερμοκρασίας και του χρόνου, επηρεάζει θετικά την εμφάνιση ζεολιθικών δομών. Αντίθετα, όσο πιο χαμηλός είναι ο λόγος L/S και όσο πιο χαμηλή η περιεκτικότητα σε CaO, τόσο αυξάνεται η πιθανότητα σύνθεσης ζεόλιθου.



Διάγραμμα 9: Η επίδραση των μεταβλητών στη σύνθεση ζεολιθικών δομών (Main Effects Plot)

Όταν οι γραμμές ακολουθούν σχεδόν παράλληλη ανοδική πορεία όπως στα διαγράμματα SiO_2/Al_2O_3 *temperature και SiO_2/Al_2O_3 *time, καθιστάται σαφές ότι η αύξηση των τιμών των παραμέτρων έχει θετική επίδραση στη σύνθεση ζεόλιθου. Επίσης όσο οι γραμμές είναι παράλληλες, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των παραμέτρων. Τη μεγαλύτερη αλληλεπίδραση φαίνεται να έχει ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 με το λόγο L/S, καθώς για τη μέγιστη τιμή του λόγου SiO_2/Al_2O_3 ελαχιστοποιείται η πιθανότητα εμφάνισης ζεόλιθου για λόγο L/S που αυξάνεται. Οι γραμμές που απεικονίζουν την περιεκτικότητα σε CaO φαίνεται να είναι σχεδόν παράλληλες με τον άξονα x, γεγονός που επισημαίνει ότι η μεταβολή του CaO δεν είναι τόσο σημαντική για τη σύνθεση ζεολιθικών δομών, όσο ο λόγος SiO_2/Al_2O_3 , ο λόγος L/S, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Όλα τα παραπάνω φαίνονται στο Διάγραμμα 10 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 10: Αλληλεπίδραση μεταβλητών στην σύνθεση ζεόλιθου (Interaction Plot)

Από την πρόβλεψη του μοντέλου (βλ.Εικόνα 8), προκύπτουν οι ιδανικές τιμές των παραμέτρων που μεγιστοποιούν τις πιθανότητες εμφάνισης ζεόλιθου.

Prediction for zeolite

Multiple Response Prediction

Variable	Setting
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5
L/S	2
temperature	150
time	6
CaO	10

Response	Fit	SE Fit	95% CI	95% PI
zeolite	21,88	4,48	(11,88; 31,87)	(2,74; 41,01)

Εικόνα 8: Πρόβλεψη της βέλτιστης τιμής των παραμέτρων για την εμφάνιση ζεόλιθου

4.2.2 Υδροθερμική Επεξεργασία (1^η Σειρά Πειραμάτων)

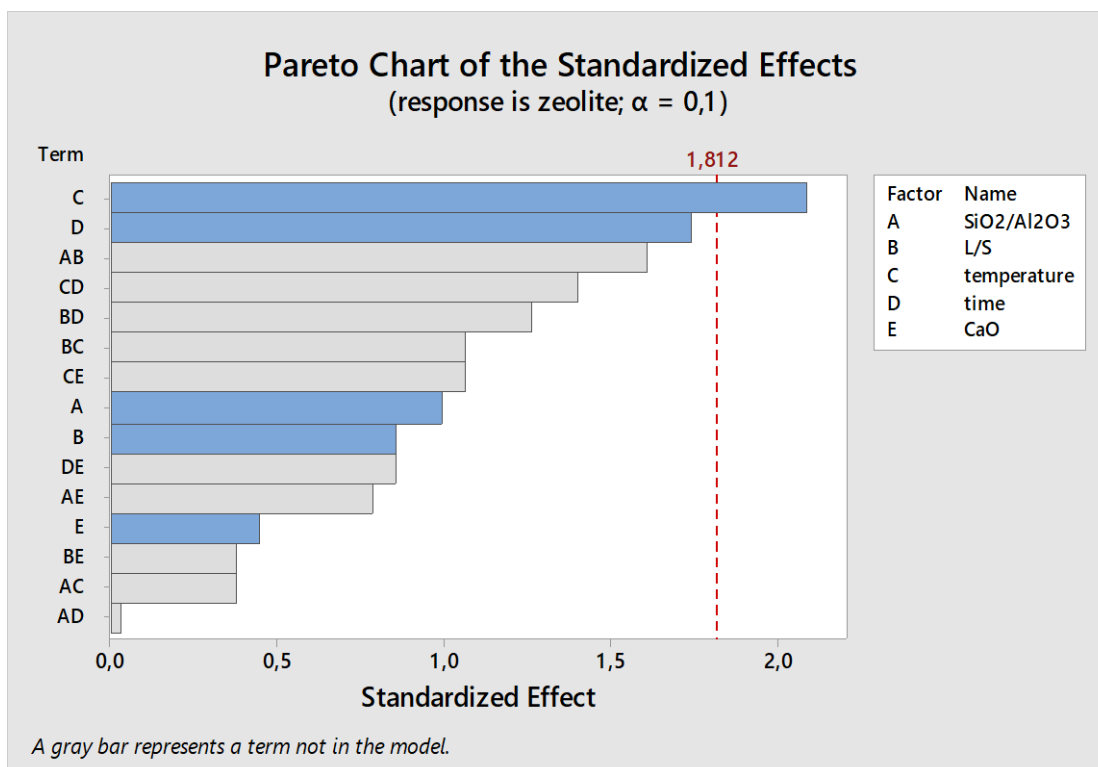
Διάγραμμα Pareto

Το Pareto Chart χρησιμοποιείται στη στατιστική για τη λήψη αποφάσεων. Βασίζεται στον κανόνα του 80/20 που είναι η βασική αρχή της ανάλυσης κατά Pareto και σημαίνει ότι το 80% των αποτελεσμάτων προκύπτουν από 20% των μέσων ή αιτίων. Με άλλα λόγια, ο κανόνας 80-20 σημαίνει ότι σε κάθε κατάσταση, λίγοι παράγοντες (20%) είναι ζωτικοί και πολλοί (80%) είναι επουσιώδεις. (69)

Στις παρακάτω περιπτώσεις, τα Διαγράμματα Pareto υποδηλώνουν τη συσχέτιση των παραμέτρων που εξετάζονται (ανεξάρτητες μεταβλητές) σε συνάρτηση, με το άθροισμα ζεόλιθων και με την εμφάνιση ενός είδους ζεόλιθου (εξαρτημένη μεταβλητή).

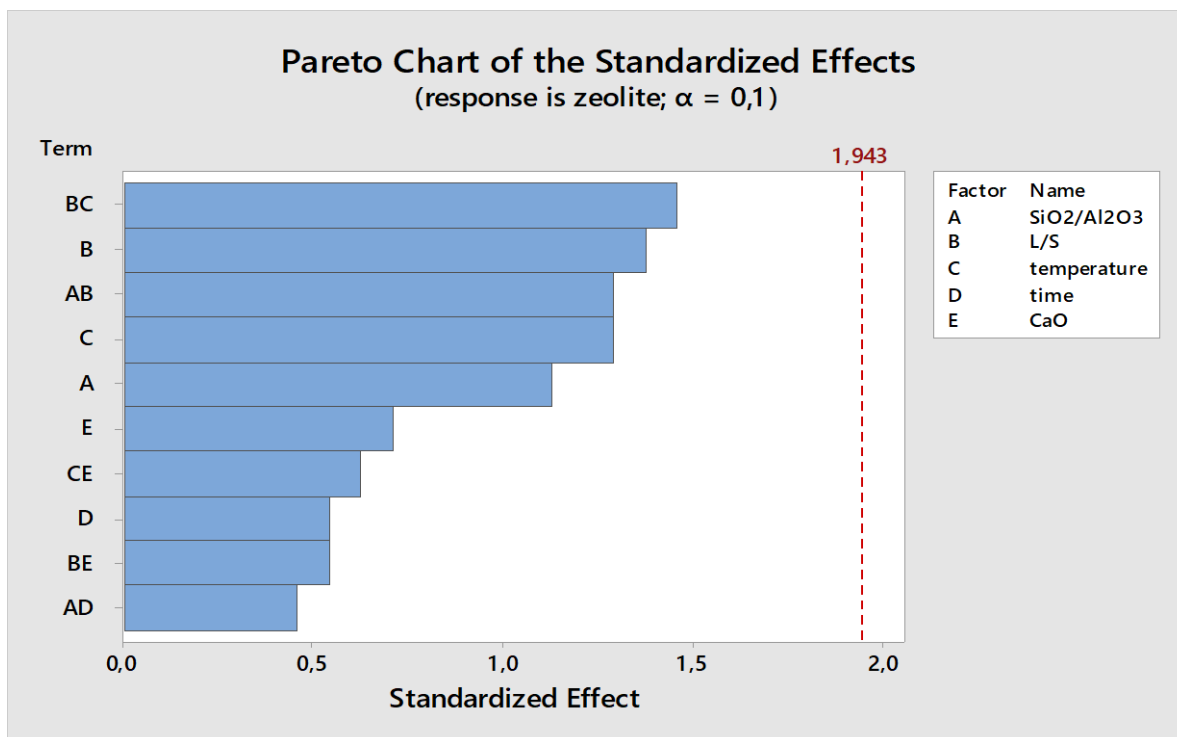
Οι παράμετροι που εξετάζονται είναι ο λόγος (A): SiO_2/Al_2O_3 , (B): ο λόγος υγρού-στερεού L/S, (C): η θερμοκρασία T, (D): ο χρόνος t, (E): η περιεκτικότητα σε οξείδιο του ασβεστίου CaO καθώς και ο συνδυασμός αυτών.

Από το Διάγραμμα 11, προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη επίδραση στο σχηματισμό αθροίσματος ζεόλιθων την έχει η θερμοκρασία. Άρα η θερμοκρασία είναι εκείνη η παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά τη σύνθεση ζεολιθικών δομών και είναι ο πιο ουσιώδης παράγοντας που θα πρέπει να επιστήση την προσοχή του ο πειραματιστής.



Διάγραμμα 11: Συσχέτιση ανεξάρτητων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεων τους με τη σύνθεση ενός συνόλου ζεόλιθων (SUM Zeolite Pareto Chart)

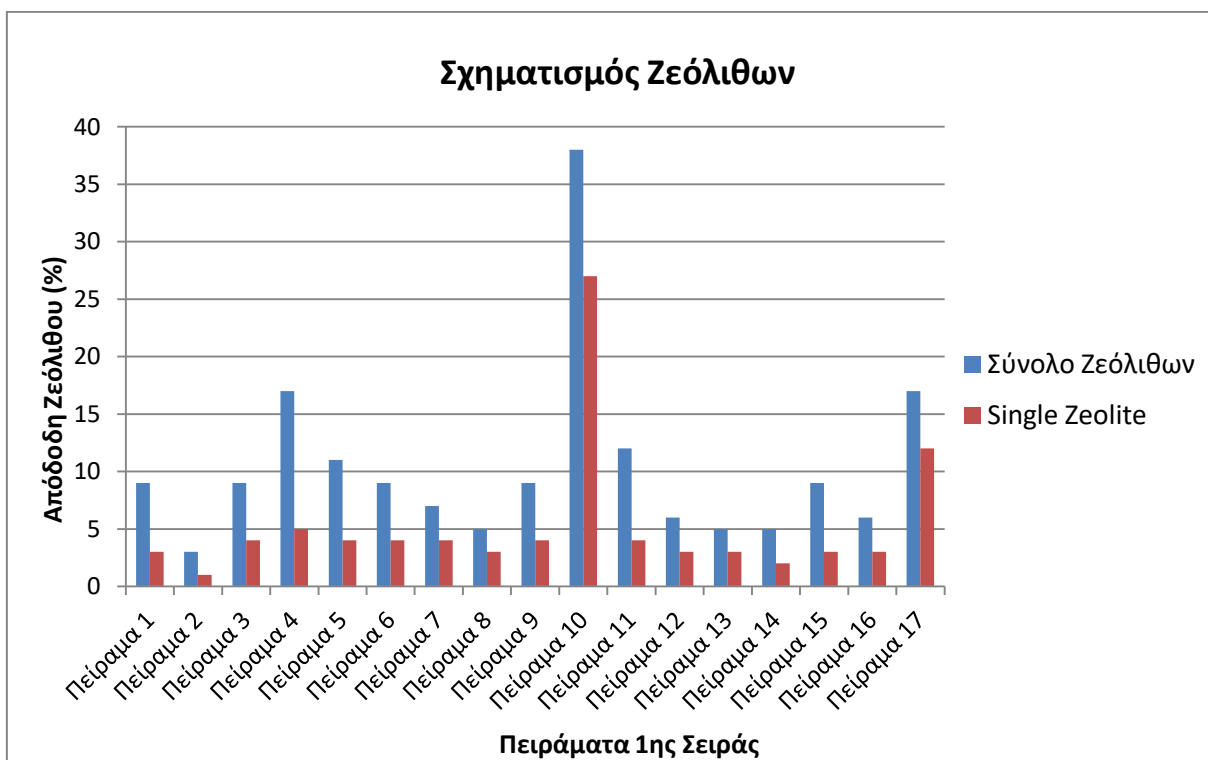
Από το Διάγραμμα 12 προκύπτει ότι τη μεγαλύτερη επίδραση στο σχηματισμό ενός είδους ζεόλιθου, την έχει ο λόγος L/S σε συνδιασμό με τη θερμοκρασία και ακολουθεί με μικρή διαφορά μεμονωμένος ο παράγοντας της θερμοκρασίας. Γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου σε μεγάλο ποσοστό δεν είναι εύκολη υπόθεση, καθώς οι παράγοντες σχηματισμού αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και χρειάζεται χρόνια μελέτη ώστε να προκύψει ο ιδανικός συνδιασμός των τιμών τους.



Διάγραμμα 12: Συσχέτιση ανεξάρτητων μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεων τους με τη σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite Pareto Chart)

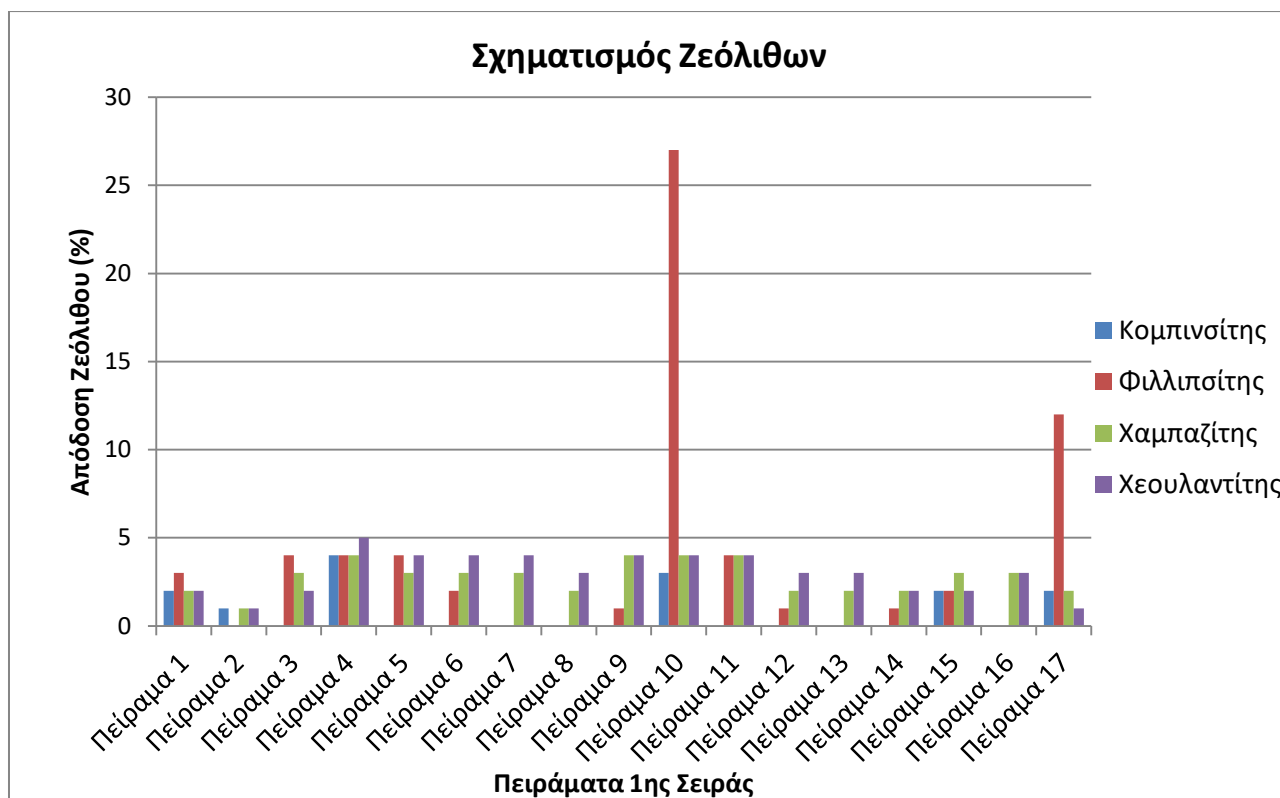
Απόδοση σχηματισμού ζεόλιθων για την 1^η Πειραματική Σειρά

Κατά την υδροθερμική επεξεργασία παρατηρείται ότι σε όλα τα πειράματα επιτεύχθηκε σχηματισμός ζεόλιθου, έστω και σε πολύ μικρά ποσοστά. Επίσης όπως είναι λογικό, το 10^ο Πείραμα φαίνεται να είναι το πιο αποδοτικό, καθώς εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό του σχηματισμού αθροίσματος ζεόλιθων και συνάμα το μεγαλύτερο ποσοστό σχηματισμού ενός είδους ζεόλιθου (βλ. Διάγραμμα 13).



Διάγραμμα 13: Απόδοση αθροίσματος του συνόλου των ζεόλιθων και της σύνθεσης ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite) για κάθε πείραμα της 1^{ης} Σειράς.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το σχηματισμό των διαφορετικών ζεολιθικών δομών (βλ. Διάγραμμα 14), παρατηρείται ότι οι ζεόλιθοι που σχηματίζονται σε όλα τα πειράματα είναι ο Χεουλαντίτης και ο Χαμπαζίτης. Ο Φιλλιπσίτης είναι ο ζεόλιθος με την υψηλότερη απόδοση σύνθεσης και παρόλο που δεν εμφανίζεται σε όλα τα πειράματα δείχνει να έχει αρκετές προοπτικές βελτίωσης καθώς συγκεντρώνει τα υψηλότερα ποσοστά (10^ο και 17^ο Πείραμα). Ο ζεόλιθος Κομπινσίτης φαίνεται να εμφανίζεται πιο σπάνια από τους άλλους τρεις ζεολιθικούς σχηματισμούς και μάλιστα σε πολύ μικρά ποσοστά.



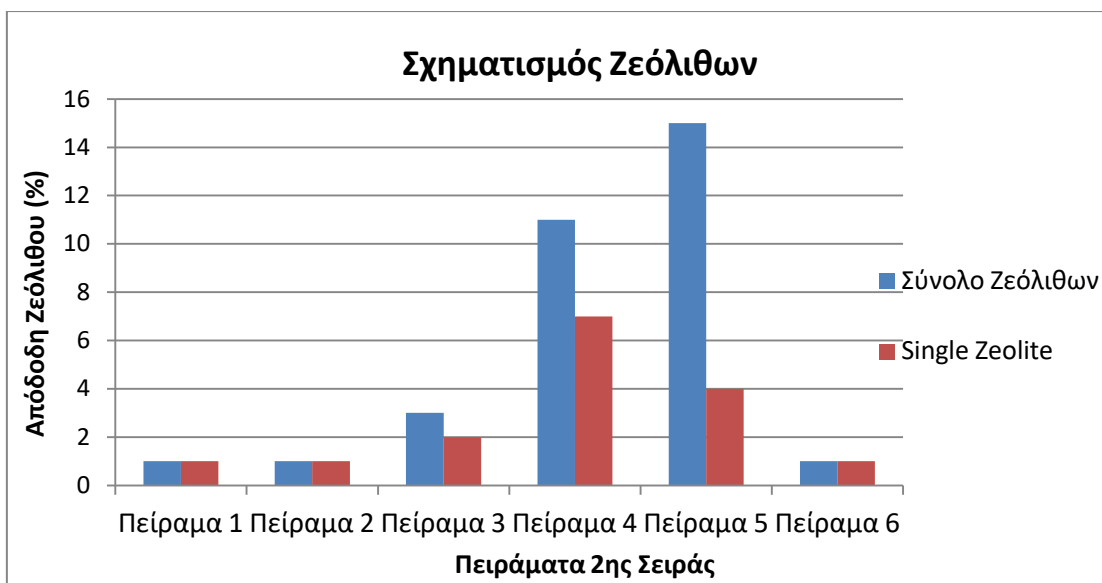
Διάγραμμα 14: Απόδοση σχηματισμού ζεολιθικών δομών κατά την 1^η Σειρά Πειραμάτων

4.2.3 Επεξεργασία με Υπερήχους (2^η Σειρά Πειραμάτων)

Απόδοση σχηματισμού ζεόλιθων για τη 2^η Πειραματική Σειρά

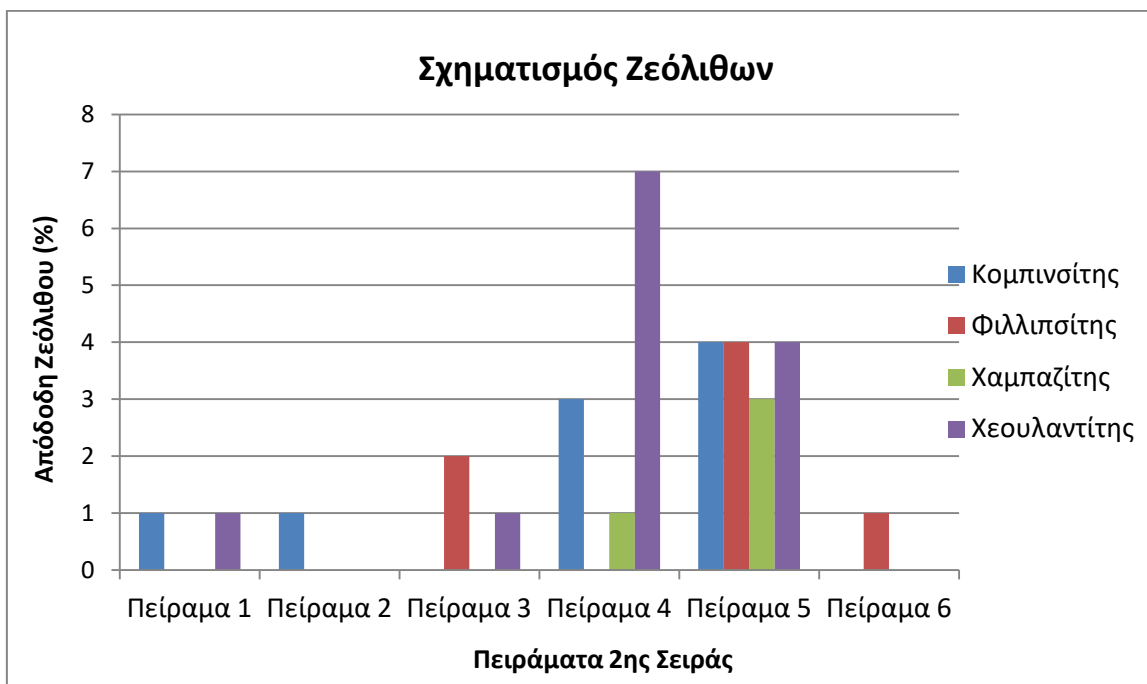
Στα πρώτα δύο πειράματα έγινε χρήση υπερήχων πριν την υδροθερμική επεξεργασία, ενώ στα υπόλοιπα η μέθοδος των υπερήχων εφαρμόστηκε μετά την υδροθερμική. Επίσης στο 5^ο Πείραμα η τέφρα που χρησιμοποιήθηκε ήταν αρχική ενώ στα υπόλοιπα πλυμένη με HCl.

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 15, η χρήση υπερήχων μετά την υδροθερμική επεξεργασία, δείχνει σε γενικές γραμμές να αυξάνει το επί τις εκατό άθροισμα των ζεόλιθων που παράγονται. Επιπλέον, η αρχική τέφρα εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό συνόλου ζεόλιθων σε σύγκριση με την πλυμένη. Προκύπτει επίσης, ότι η χρήση υπερήχων μετά την υδροθερμική επεξεργασία, δείχνει σε γενικές γραμμές να αυξάνει την απόδοση σύνθεσης ενός είδους ζεόλιθου. Η πλυμένη τέφρα που χρησιμοποιήθηκε στο 4^ο Πείραμα, δείχνει να εμφανίζει το καλύτερο αποτέλεσμα για την παραγωγή ζεόλιθου, ενώ ακολουθεί η αρχική τέφρα με την αμέσως μεγαλύτερη απόδοση. Συνεπώς, δεν μπορεί να διεξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα για το αν η πλυμένη ή η αρχική τέφρα βελτιώνουν τη σύνθεση ζεόλιθου.



Διάγραμμα 15: Επιρροή της χρήσης των υπερήχων πριν ή μετά την υδροθερμική επεξεργασία, στην απόδοση αθροίσματος του συνόλου ζεόλιθων και στο σχηματισμό ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite) (Πειράματα 1-2 υπέρηχοι πριν την υδροθερμική επεξεργασία, Πειράματα 3-6 υπέρηχοι μετά την υδροθερμική επεξεργασία)

Στο Διάγραμμα 16 παρουσιάζονται τα ποσοστά σχηματισμού διαφορετικών ειδών ζεόλιθων. Φαίνεται πως ο ζεόλιθος Χεουλαντίτης είναι εκείνος που εμφανίζει τα υψηλότερα ποσοστά σύνθεσης και δείχνει να συναντάται συχνότερα από το Φιλλιπσίτη και το Χαμπαζίτη. Στο 4^ο Πείραμα που προέκυψαν και τα καλύτερα αποτελέσματα, ο μόνος ζεόλιθος που δεν σχηματίζεται είναι ο Φιλλιπσίτης. Το 5^ο Πείραμα που δείχνει να είναι το 2^ο καλύτερο από αυτή την Πειραματική σειρά, είναι το μοναδικό που εμπεριέχει το σχηματισμό και των τεσσάρων ζεόλιθων. Σε σύγκριση με την 1^η Πειραματική Σειρά, η 2^η δεν δείχνει να εμφανίζει βελτιωμένα αποτελέσματα σύνθεσης ζεολιθικών δομών.



Διάγραμμα 16: Απόδοση σχηματισμού ζεολιθικών Δομών κατά την 2^η Σειρά Πειραμάτων

5. Συμπεράσματα – Προτάσεις

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία η υπτάμενη τέφρα λιγνίτη επεξεργάστηκε υδροθερμικά (1^η Σειρά) αλλά και με τη μέθοδο των υπερήχων (2^η Σειρά), προσθέτοντας πάντα NaOH ως αντιδραστήριο για το σχηματισμό ζεολιθικών δομών. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε αρχική και πλυμένη τέφρα με HCl, η χρήση του οποίου μειώνει την περιεκτικότητα της τέφρας σε CaO.

Τα βέλτιστα πειράματα σύμφωνα με τις αναλύσεις XRD, ήταν το 10° (1^η Σειρά) όπου παράχθηκε ο ζεόλιθος Φιλιπσίτης (27%) και το 4° (2^η Σειρά) με την παραγωγή του Ζεόλιθου Χεουλαντίτη (7%). Οι συγκεκριμένοι ζεόλιθοι εμφάνιζαν τα μεγαλύτερα ποσοστά σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ζεόλιθους που σχηματίστηκαν. Το κοινό που παρατηρείται και στα δύο πειράματα είναι η διαδικασία που ακολουθήθηκε: Ανάδευση-Υδροθερμική Επεξεργασία – Διήθηση, με έξτρα βήμα στο 4° Πείραμα τους Υπερήχους, πριν τη διαδικασία της διήθησης. Επιπλέον τα δύο πειράματα επεξεργάστηκαν υδροθερμικά στην ίδια θερμοκρασία (150°C) για χρόνο 6h και 10h αντίστοιχα.

Η θερμοκρασία δείχνει να είναι η πιο σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση ζεολιθικών δομών και ακολουθεί ο χρόνος. Παρόλα αυτά, οι διάφοροι παράγοντες που μελετήθηκαν (Χρόνος, Θερμοκρασία, CaO%, L/S, SiO_2/Al_2O_3) αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους, δυσχεραίνοντας τη σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου (Single Zeolite Formation), καθιστώντας τη σύνθεση αρκετά περίπλοκη. Για τη σύνθεση ενός είδους ζεόλιθου, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο λόγος υγρού-στερεού συνδυαστικά με τη θερμοκρασία, χωρίς όμως να παραμεριστεί η μελέτη των υπόλοιπων παραμέτρων.

Η υδροθερμική επεξεργασία δείχνει να είναι η καταλληλότερη μέθοδος σύμφωνα με την ανάλυση XRD, αν και η χρήση υπερήχων φαινομενικά βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα του υλικού, με βάση τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας (BET). Επίσης σημαντικό για τη βελτίωση του υλικού είναι οι υπέρηχοι να γίνουν μετά και όχι πριν την υδροθερμική επεξεργασία. Με την προσθήκη διοξειδίου του πυριτίου ή οξειδίου του αργιλίου επιτεύχθηκε η ρύθμιση του λόγου SiO_2/Al_2O_3 από 4,3-6,3, γεγονός που συνέβαλε στη μείωση του άμορφου, δρώντας ως καταλύτης της κρυσταλλοποίησης.

Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε ότι το υλικό που παράχθηκε κατά την πειραματική διαδικασία, παρουσιάζει αρκετά καλή βαθμονόμηση όσο αφορά τη διασπορά κόκκων και με γνώμονα τη διάμετρό τους θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως λασπώδης άμμος (silty sand). Φαίνεται επίσης να υπάρχει συσχέτιση του μεγέθους των κόκκων (d) με την ειδική επιφάνεια (BET), καθώς τα λεπτόκοκκα υλικά ευνοούν τη σύνθεση ζεόλιθου.

Προτάσεις

Για την εύρεση του βέλτιστου συνδυασμού των παραμέτρων που επηρεάζουν τη σύνθεση ζεόλιθου, προτείνεται η πραγμάτωση του πλήρους πειραματικού σχεδιασμού. Επιπλέον θα πρέπει να μελετηθούν διεξοδικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων και να εξεταστεί ένα μεγαλύτερο εύρος τιμών.

Θα μπορούσε να γίνει περεταίρω ανάλυση του δείγματος με τις μεθόδους SEM (Scanning Electron Microscopy), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) και να εξεταστεί η ικανότητα ιοντοανταλλαγής των ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σε σύγκριση με το αρχικό δείγμα. Ο πειραματιστής θα μπορούσε να μεταβάλλει τη συγκέντρωση του καυστικού νατρίου ώστε να διερευνηθεί η επίδραση που έχει στο σχηματισμό του ζεόλιθου.

Προτείνεται να δοκιμαστεί μια διαφορετική διαδικασία σχηματισμού ζεόλιθου η οποία περιλαμβάνει αρχικά μια συμβατική υδροθερμική τεχνική, κατά την οποία η ιπτάμενη τέφρα υποβάλλεται σε επεξεργασία με διάλυμα NaOH στους 90°C για 6h, ακολουθούμενη από διήθηση και προσθήκη διαλύματος NaOH-NaAl₂O στο υπολειπόμενο διάλυμα.

Μια ακόμη πρόταση αποτελεί η χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂ για το σχηματισμό ζεόλιθου. Οι ελληνικές ασβεστούχες ιπτάμενες τέφρες σε συνδυασμό με τον παράγοντα H₂O₂ συμβάλουν στο σχηματισμό ζεόλιθων του είδους EPI.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα υλικό το οποίο επιδέχεται βελτιώσεις και χρησιμοποιείται σε ποικίλες τεχνολογικές εφαρμογές. Στην Ελλάδα, θα μπορούσε να διερευνηθεί περισσότερο η χρήση της στην ιατρική, καθώς δεν είναι τόσο διαδεδομένη.

Καταλήγοντας, συνίσταται να γίνει περαιτέρω μελέτη της χρήσης λιγνιτικής ιπτάμενης τέφρας για τη σύνθεση ζεόλιθου, καθώς υπάρχουν μεγάλα αποθέματα στην Ελλάδα και είναι ένας οικολογικός τρόπος αξιοποίησης, συνεισφέροντας παράλληλα στην ανάπτυξη της κυκλικής οικονομίας.

Βιβλιογραφία

1. Fly Ash Facts for Highway Engineers. *Federal Highway Administration*. [Ηλεκτρονικό] 27 June 2017. <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach01.cfm>.
2. Fly Ash. *Wikipedia*. [Ηλεκτρονικό] Μάιος 2018. https://en.wikipedia.org/wiki/Fly_ash.
3. **Μάρκου, Ιωάννης**. ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΜΕΝΗ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΛΙΓΝΙΤΙΚΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ ΩΣ ΥΛΙΚΟ ΕΝΕΣΗΣ ΤΥΠΟΥ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙ-ΤΟΠΟΥ ΒΕΛΤΙΩΣΗ-ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΔΑΦΩΝ. Πάτρα : Πανεπιστήμιο Πατρών. Σχολή Πολυτεχνική. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, 1996.
4. FLY ASH FOR READY MIX. *TRADEWORTH INTERNATIONAL*. [Ηλεκτρονικό] 19 February 2010.
5. *Leachability of Major and Trace Elements of Fly Ash from Ptolemais Power Station, Northern Greece*. **Georgakopoulos, Andreas, και συν.** 2, February 2002, *Energy Sources*, Τόμ. 24, σσ. 103-113.
6. *Contribution of lignite in the Greek electricity generation: Review and future prospects*. **Kaldellis, J.K, Zafirakis, D. και Kondili, E.** 3, 2009, *Fuel*, Τόμ. 88, σσ. 475-489.
7. *Morphology and trace element contents of the fly ash from main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece*. **Georgakopoulos, Andreas, Filippidis, Anestis και Kassoli-Fournaraki, Anna.** 11, November 1994, *Fuel*, Τόμ. 73, σσ. 1802-1804.
8. *Behavior study of trace elements in pulverized lignite, bottom ash, and fly ash of Amyntaio power station, Greece*. **Megalovasilis, Pavlos, Papastergios, Georgios και Filippidis, Anestis.** 7, 2013, *Environmental Monitoring and Assessment*, Τόμ. 185, σσ. 6071-6076.
9. **Καραστεργίου, Αλέξανδρος**. Μελέτη της Συνεργατικής Υδροθερμικής Κατεργασίας Ιπτάμενης Τέφρας και Μεταλλουργικής Σκωρίας για την Παρασκευή Δομικών Υλικών. Θεσσαλονίκη : s.n., 2009.
10. *iefimerida.gr. ΔΕΗ: Η απολιγνιτοποίηση και οι τρεις βασικοί άξονες του επιχειρηματικού σχεδίου*. [Ηλεκτρονικό] Δεκέμβριος 2019. <https://www.iefimerida.gr/oikonomia/dei-shedio-apolignitopoiisi-treis-basikoi-axones>.
11. **Σαλονικίδου, Φωτεινή**. Η ΚΑΥΣΗ ΩΣ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΠΟΡΡΙΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΝΙΑ. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ. Θετικών Επιστημών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Θεσσαλονίκη : s.n., 2015. σσ. 71-72.
12. *Συμμαχία υπέρ της καύσης απορριμμάτων*. **Λάλιος, Γιώργος**. Νοέμβριος 2019, Η ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ.
13. **Κοντομηνά, Αφροδίτη**. Αξιοποίηση της Ιπτάμενης Τέφρας σε Ελλάδα και στο Εξωτερικό. Πειραιάς : s.n., 2017.
14. *Αναξιοποίητη η Ιπτάμενη Τέφρα της ΔΕΗ*. **Σύλλας**. 2008, *ENERGIA.gr*.
15. *Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash*. **Koukoulzas, Nikolaos K., και συν.** 16, November 2006, *Fuel*, Τόμ. 85, σσ. 2301-2309.
16. *Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece*. **Filippidis, Anestis και Georgakopoulos, Andreas.** 4, 1992, *Fuel*, Τόμ. 71, σσ. 373-376.

17. **ΣΑΚΚΟΥΛΑ.** Κοκκομετρική και γ-φασματοσκοπική ανάλυση δειγμάτων χώματος από την περιοχή της Μεγαλόπολης. Αθήνα : s.n., 2014.
18. **Νικολαΐδης και Ζαγορησίου.** Γιάννενα : s.n., 1983. Ελληνικό Συνέδριο Σκυροδέματος.
19. *Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review.* **Bhatt, Arpita, και συν.** December 2019, Case Studies in Construction Materials, Τόμ. 11.
20. Ποζολάνες. *orykta.gr.* [Ηλεκτρονικό] <https://www.orykta.gr/oryktes-prototypes-tylles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/62-pozolanes>.
21. *Sources of natural and anthropogenic sulphur around the Teruel power station, NE Spain. Inferences from sulphur isotope geochemistry.* **Querol, Xavier, και συν.** 2, January 2000, Atmospheric Environment, Τόμ. 34, σσ. 333-345.
22. *Fly ash characterization by SEM–EDS.* **Kutchko, Barbara G. και Kim, Ann G.** 17-18, December 2006, Fuel, Τόμ. 85, σσ. 2537-2544.
23. *Alkali ash material, a novel material for infrastructure enhancement.* **Jahanian, S. και Rostami, H.** 6, 2001, Engineering Structures, Τόμ. 23, σσ. 736-742.
24. *Comparing the pozzolanic activity properties of obsidian to those of fly ash and blast furnace slag.* **Ustabaş, İlker και Kaya, Ayberk.** 2018 March 2018, Construction and Building Materials, Τόμ. 164, σσ. 297-307.
25. *Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y León, Spain).* **Esbert, R.M, και συν.** 2, 2001, Atmospheric Environment, Τόμ. 35, σσ. 441-452.
26. **Wey, Ming-Yen, Chen, Ke-Cao και Liu, Kuang-Yu.** *The effect of ash and filter media characteristics on particle filtration efficiency in fluidized bed.* 2005.
27. *Mobility of trace elements from coal and combustion wastes.* **Querol, Xavier, και συν.** 7, 1996, Fuel, Τόμ. 75, σσ. 821-838.
28. *Design of an optical instrument to measure the carbon content of fly ash.* **Ouazzane, A.K., και συν.** 15, 1 October 2002, Fuel, Τόμ. 81, σσ. 1907-1911.
29. *Enrichment of PAHs and heavy metals in soils in the vicinity of the lignite-fired power plants of West Macedonia (Greece).* **Stalikas, Constantine D., Chaidou, Constantina I. και Pilidis, George A.** 2, 1997, Science of The Total Environment, Τόμ. 204, σσ. 135-146.
30. *Investigation of the relationship between the reflectance and the deposited nickel and tin amount on the aluminium anodic oxide film.* **Kallithrakas-Kontos, N., και συν.** 1-2, 1998, Thin Solid Films, Τόμ. 326, σσ. 166-170.
31. *Trace elements in atmospheric particulate matter over a coal burning power production area of western Macedonia, Greece.* **Petaloti, Christina, και συν.** 11, December 2006, Chemosphere, Τόμ. 65, σσ. 2233-2243.
32. Οι περιβαλλοντικές δράσεις των μονάδων παραγωγής και των λιγνιτικών κέντρων της ΔΕΗ. *dei.gr.* [Ηλεκτρονικό] <https://www.dei.gr/el/i-dei/perivallon/oi-perivallontikes-draseis-twn-monadwn-paragwgis-k/param/t/ECPrint.aspx>.
33. *Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete — Another look.* **Mehta, P.K.** 3, May 1983, Cement and Concrete Research, Τόμ. 13, σσ. 401-406.

34. *Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review.* **Reijnders, L.** 3, February 2005, Resources, Conservation and Recycling, Τόμ. 43, σσ. 313-336.
35. *Disposal of MSWI fly ash through a combined washing-immobilisation process.* **Mangialardi, T.** 1-3, March 2003, Journal of Hazardous Materials, Τόμ. 98, σσ. 225-240.
36. *Dewatering of coal plant tailings: Flocculation followed by filtration.* **Alam, Naureen, και συν.** 1, January 2011, Fuel, Τόμ. 90, σσ. 26-35.
37. **ΜΙΜΙΛΙΔΟΥ, ΑΛΙΚΗ.** Σύνθεση γεωπολυμερών από ιπτάμενη τέφρα ιατρικών αποβλήτων. Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά : s.n., 2012.
38. *Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview.* **Quina, Margarida, J., Bordado, João, C. και Quinta-Ferreira, Rosa, M.** 11, November 2008, Waste Management, Τόμ. 28, σσ. 2097-2121.
39. *A comprehensive evaluation of the treatment of lead in MSWI fly ash by the combined cement solidification and phosphate stabilization process.* **Chen, Weiming, και συν.** 1, August 2020, Waste Management, Τόμ. 114, σσ. 107-114.
40. **Britannica, The Editors of Encyclopaedia.** Zeolite. January 2020.
41. Ζεόλιθος. *Wikipedia.* [Ηλεκτρονικό] 19 Δεκεμβρίου 2019. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%96%CE%B5%CF%8C%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%BF%CF%82>.
42. *Biomedical applications of zeolite-based materials: A review.* **Serati-Nouri, Hamed, και συν.** November 2020, Materials Science and Engineering: C, Τόμ. 116.
43. *Natural Zeolites: Cation Exchange, Cation Arrangement and Dehydration Behavior.* **Armbruster, Thomas.** [επιμ.] Sergey, V. Krivovichev. 2008. σσ. 1-6.
44. *SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICATION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS REVIEW.* **Georgiev, Dimitar, και συν.** Stara Zagora : s.n., 2009. "Economics and Society development on the Base of Knowledge". σσ. 1-5.
45. *The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals.* **Colella, Carmine και Wise, William S.** 1 May 2014, Microporous and Mesoporous Materials, σσ. 4-10.
46. *Production of zeolite using different methods.* **Manafia, Sahebal και Joughehdoustb, Sedigheh.** Shahrood : s.n., 2008. Iran International Zeolite Conference (IIZC'08).
47. **Rashed, Mohamed Nageeb και Palanisamy, Pachagoundanpalayam Nachimuthugounder.** Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. *Zeolites and Their Applications.* s.l. : IntechOpen, 2018.
48. *A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA.* **Collins, Fiona, και συν.** January 2020, Microporous and Mesoporous Materials, Τόμ. 291.
49. *Hierarchical zeolites comprising orthogonally stacked bundles of zeolite nanosheets for catalytic and adsorption applications.* **Chang, Albert, και συν.** 5 December 2020, Journal of Hazardous Materials, Τόμ. 400.
50. Γενικές πληροφορίες για τον ζεόλιθο και τον Ελληνικό ζεόλιθο. *ZEOLIFE.* [Ηλεκτρονικό] <https://zeolife.gr/genikes-plirofories/>.

51. *Recent advance in synthesis and application of heteroatom zeolites*. **Pang, Tingting**, και συν. 19 April 2020, Chinese Chemical Letters.
52. Εφαρμογές. *zeolithos*. [Ηλεκτρονικό] <https://zeolithos.gr/epharmoges/>.
53. *Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review*. **Montalvo, S.**, και συν. April 2020, Bioresource Technology, Τόμ. 301.
54. X-Ray Fluorescence (XRF). *Science Education Resource Center*. [Ηλεκτρονικό] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRF.html.
55. Labexchange. *Spectro-XLab Pro*. [Ηλεκτρονικό] <https://shop.labexchange.com/en/spectro-xlab-pro.html>.
56. X-ray Powder Diffraction (XRD). *Geochemical Instrumentation and Analysis*. [Ηλεκτρονικό] https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
57. **Dorey, Robert**. Routes to thick films:What is a thick film?How is it made? *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*. 2012, σσ. 35-61.
58. **O'Hare, D.** Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia of Materials:Science and Technology*. Second. 2001, σσ. 3989-3992.
59. Hydrothermal synthesis autoclave reactor with PTFE lined vessel teflon chamber. *ROBOTDIGG*. [Ηλεκτρονικό] <https://www.robotdigg.com/product/1511/Hydrothermal-Synthesis-Autoclave-Reactor-with-PTFE-Lined-Vessel-Teflon-Chamber>.
60. *Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization*. **Ojha, Keka, Pradhan, Narayan C. και Samanta, Amar N.** 6, December 2004, Bulletin of Materials Science, Τόμ. 27, σσ. 555-564.
61. **Χρήστος, Λ.** Φυσικοί ζεόλιθοι. 20 Μάρτιος 2014.
62. **ΜΟΥΧΤΑΡΗΣ, ΘΕΟΔΩΡΟΣ.** ΣΥΝΘΕΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ ΑΠΟ ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΙΠΤΑΜΕΝΕΣ ΤΕΦΡΕΣ. Θεσσαλονίκη : s.n., 2020.
63. *Synergistic effect of zeolite 4A on thermal, mechanical and flame retardant properties of intumescent flame retardant HDPE composites*. **Santosh, Khanala, και συν.** January 2020, POLYMER TESTING, Τόμ. 81.
64. *Functional carbon structures derived from unburned coal contained*. **David, Elena και Kopac, Janez.** 2019. materialstoday. Τόμ. 7, σσ. 817-827.
65. *Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative mineralogical composition*. **Kostakis, G.** 2-3, July 2009, Journal of Hazardous Materials, Τόμ. 166, σσ. 972-977.
66. **Ποθουλάκη, Δέσποινα.** Προσρόφηση Πετρελαιοικών Ρύπων σε Φυσικό και Τροποποιημένο Λιγνίτη. Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά : s.n., 2009.
67. *Recycling of Lignite Coal Fly Ash by its Conversion into Zeolites*. **Boycheva, Silviya, Zgureva, Denitza και Shoumkova, Annie.** Sofia : s.n., 2014, Coal Combustion and Gasification Products.
68. *Removal of chromium(VI) from aqueous solutions using zeolites modified with HDTMA and ODTMA surfactants*. **Muir, Barbara, Bajda, Tomasz και Jeleń, Anna.** 1, February 2015, Clay Minerals, Τόμ. 50, σσ. 103-115.

69. Ο κανόνας Pareto 80/20 - Πως πετυχαίνω περισσότερα κάνοντας λιγότερα. *braining.gr*. [Ηλεκτρονικό] <https://braining.gr/blog/%CE%BF-%CE%BA%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CE%BD%CE%B1%CF%82-pareto-80-20-%CF%80%CF%89%CF%82-%CF%80%CE%B5%CF%84%CF%85%CF%87%CE%B1%CE%AF%CE%BD%CF%89-%CF%80%CE%B5%CF%81%CE%B9%CF%83%CF%83%CF%8C%CF%84%CE%B5%CF%81%CE%B1-%CE%BA%CE%AC%CE%BD%CE%BF%C>
70. **Πιθαρούλης, Μ.** Ανάλυση στερεών υπολειμμάτων από καύση μιγμάτων λιγνίτη και αγροτικής βιομάζας σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης. Χανιά : s.n., 2014. σ. 14.
71. ΕΛΟΤ. [Ηλεκτρονικό] http://www.elot.gr/488_ELL_HTML.aspx.
72. **Wey, Chen, Liu.** *The effect of ash and filter media characteristics on particle filtration efficiency in fluidized bed.* 2005.
73. [συγγρ. βιβλίου] Castaldi Klinghoffer. *Waste to Energy Conversion Technology 1st Edition.* s.l. : Woodhead Publishing, 2013, σσ. 146-176.
74. **Hölle, H και Wirsching, U.** Zeolite formation from Fly ash. 1985.
75. *Synthesis of zeolites from coal fly ash:an overview.* **Querol, X., και συν.** 1-4, May 2002, International Journal of Coal Geology, Τόμ. 50, σσ. 413-423.
76. *Synthesis of Na zeolites from fly ash in a pilot plant scale.Examples of potential environmental applications.* **Querol, X., και συν.** 6, May 2001, Fuel, Τόμ. 80, σσ. 857-865.
77. *An integrated approach combines hydrothermal chemical and biological treatment to enhance recycle of rare metals from coal fly ash.* **Su, HaiFeng, Tan, Furong και Lin, JiaFu.** 1 September 2020, Chemical Engineering Journal, Τόμ. 395.
78. **Rashed, Mohamed Nageeb και Palanishamy, Pachagoundanpalayam Nachimuthugounder.** Adsorption and Ion Exchange Properties of Zeolites for Treatment of Polluted Water. *Zeolites and Their Applications.* s.l. : IntechOpen, 2018.
79. *Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash.* **Fungaro, Denise-Alves, Bruno, Mariza και Grosche, Lucas-Caetano.** February 2009.