



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΖΕΟΛΙΘΟ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΡΟΒΙΘΗ

ΧΑΝΙΑ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2021



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΕ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΖΕΟΛΙΘΟ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΣ ΡΟΒΙΘΗ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Γιαννής Απόστολος (Επιβλέπων, Καθηγητής)

Στεφανάκης Αλέξανδρος (Καθηγητής)

Ψυλλάκη Ελευθερία (Καθηγήτρια)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μετατροπή ιπτάμενης τέφρας που παράγεται από την καύση λιγνίτη, σε συνθετικό ζεόλιθο με υδροθερμική επεξεργασία. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση αρχικής και πλυμένης τέφρας με 5N υδροχλωρικό οξύ. Σε πρώτη φάση έγινε επεξεργασία των τεφρών μόνο με υδροθερμική μέθοδο προκειμένου να βρεθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι επιδράσεις πύρωσης-υδροθερμικής επεξεργασίας και χρήσης υπέρηχων-υδροθερμικής επεξεργασίας, αλλά και οι αλληλεπιδράσεις τους σε σχέση με την σύνθεση ζεόλιθου. Τα δείγματα αναλύθηκαν ως προς την περιεχόμενη υγρασία και τέφρα, την κοκκομετρία, τη χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF) και την ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιόμετρο ακτινών-X (XRD). Στη πρώτη σειρά πειραμάτων μελετήθηκαν οι παράμετροι επιρροής στην υδροθερμική επεξεργασία όπως ο χρόνος, η θερμοκρασία, ο λόγος πυρίτιο προς αργίλιο, ο λόγος στερεό προς υγρό αλλά και η περιεκτικότητα σε ασβέστιο. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ικανοποιητική απόδοση για την διαδικασία και φάνηκε να υπάρχει δημιουργία ζεολιθικών κρυστάλλων. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων επιλέχτηκαν οι βέλτιστες τιμές των παραγόντων για την διεξαγωγή πειραμάτων σε δυο στάδια αντί για ένα αφού σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η διαδικασία δυο σταδίων έχει καλά αποτελέσματα για ιπτάμενη τέφρα γαιάνθρακα. Τα αποτελέσματα δεν έδειξαν σημαντική βελτίωση σε σύγκριση με τα αρχικά πειράματα ενός σταδίου. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά άμορφου αυξήθηκαν με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρότερος σχηματισμός ζεόλιθων. Για αυτό το λόγο έγινε μια τρίτη σειρά πειραμάτων, όπου χρησιμοποιήθηκαν υπέρηχοι σε συνδυασμό με υδροθερμική επεξεργασία στις βέλτιστες τιμές παραγόντων και τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά. Τα ποσοστά άμορφου μειώθηκαν σημαντικά, η απόδοση σε ζεόλιθο ήταν ικανοποιητική και το πιο σημαντικό, υπάρχει αρκετά μεγάλο ποσοστό σχηματισμού ζεόλιθων σαν μονάδες (single zeolite). Συμπερασματικά, το υλικό που παρουσίασε το καλύτερο αποτέλεσμα, δηλαδή τη μέγιστη απόδοση σε ζεόλιθο, είναι αυτό της αρχικής τέφρας στο τρίτο σετ πειραμάτων. Το δείγμα υπέστη επεξεργασία με υπέρηχους για 30min και υδροθερμική κατεργασία για 6h στους 150°C, με χρήση υγρού υδροξειδίου του νατρίου, αναλογία S/L=1/4 και διόρθωση του λόγου $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6,3$.

ABSTRACT

The purpose of this dissertation was to convert fly ash from lignite combustion into synthetic zeolite with hydrothermal treatment. Experiments were carried out using initial and washed fly ash with 5N hydrochloric acid. In the first phase, the fly ashes were treated only by a hydrothermal method in order to find the optimal conditions. The sequential process combustion-hydrothermal treatment and ultrasound-hydrothermal treatment, as well as their interactions in relation to zeolite synthesis, were studied. The samples were analyzed to measure moisture and ash content, particle-size distribution, chemical analysis using the X-ray fluorescence spectroscopy method (XRF) and mineralogical analysis with X-ray powder diffraction (XRD). The first series of experiments studied the parameters of hydrothermal treatment such as time, temperature, silicon to aluminum ratio, solid to liquid ratio and calcium content. The results of the analyses showed a satisfactory performance since zeolite crystals were formed. In the second series of the experiments, the optimized values for zeolite formation were applied in two-stage processes instead of one stage because according to the literature the two-stage processes has good results for zeolite formation from fly coal ash. The results showed no significant improvement compared to the initial one-stage process. More specifically, the amorphous content was increased, resulting in lesser formation of zeolites. For this reason a third series of experiment was carried out, where ultrasound was used in combination to hydrothermal treatment at the optimal conditions and the results were very satisfactory. The amorphous content decreased significantly, the zeolite yield was satisfactory and most importantly, there was quite a large percentage of zeolite formation as units (single zeolite). In conclusion, the raw material showed the best result, i.e. the maximum zeolite yield, in the third set of experiments. The sample was treated with ultrasound for 30min and hydrothermal treatment for 6h at 150°C, using liquid sodium hydroxide, ratio $S/L=1/4$ and SiO_2/Al_2O_3 ratio =6,3.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Γιαννή, για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, η οποία ήταν μια πολύ ενδιαφέρουσα και πολύτιμη εμπειρία. Η καθοδήγηση που μου έδωσε ήταν πολύ σημαντική για την εκπόνηση της εργασίας και η συνεργασία μας ήταν εξαιρετική καθόλη την διάρκεια της διπλωματικής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Καστανάκη, ΕΔΙΠ, για την εξαιρετική συνεργασία και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας στον εργαστηριακό χώρο.

Επιπλέον πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια της συμφοιτήτριας και φίλης Ελευθερίας Ιατρού κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ τα εργαστήρια του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, αλλά και του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την συνεισφορά τους στην διεξαγωγή μέρους αναλύσεων της διπλωματικής αυτής.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	i
ABSTRACT	ii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
Περιεχόμενα Εικόνων	vi
Περιεχόμενα Πινάκων	vii
Περιεχόμενα Διαγραμμάτων	viii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	1
1.1. Ιπτάμενη τέφρα – Γενική θεώρηση	1
1.1.1. Ορισμός	1
1.1.2. Παραγωγή Ελληνικής ιπτάμενης τέφρας.....	1
1.1.3. Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας	2
1.1.4. Βιολογικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις	4
1.1.5. Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας - Μέθοδοι επεξεργασίας	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΖΕΟΛΙΘΟΙ	8
2.1. Παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων - Γενική θεώρηση	8
2.1.1. Ορισμός	8
2.1.2 Ονοματολογία.....	10
2.1.3 Μηχανισμοί σύνθεσης	13
2.1.4 Ιδιότητες ζεόλιθων	14
2.1.5 Χρήσεις ζεόλιθων	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3:ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
3.1 Χαρακτηρισμός υλικών	18
3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης	18
3.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF)	19
3.1.3 Ορυκτολογική ανάλυση υλικών με περιθλασίμετρο ακτινών-X (XRD)	20
3.1.4 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας.....	22
3.2 Σύνθεση ζεόλιθων.....	24
3.2.1 Πειραματική μεθοδολογία	24
Πειραματικός σχεδιασμός (factorial design)	26
3.2.2 Παράμετροι υπό διερεύνηση	27
3.2.3 Προετοιμασία υλικών	28
3.2.4 Υδροθερμική επεξεργασία	29
3.2.5 Θερμική κατεργασία-πύρωση	34
3.2.6 Χρήση υπερήχων και υδροθερμική επεξεργασία	38

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	41
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών.....	41
4.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων (XRF).....	42
4.3 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων (XRD)	53
4.4 Αποτελέσματα κοκομετρικής ανάλυσης.....	57
4.5 Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας	59
4.6 Αποτελέσματα πειραματικού σχεδιασμού	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5:Συμπεράσματα και προτάσεις.....	72
5.1 Συμπεράσματα	72
5.2 Προτάσεις	73
Βιβλιογραφία	74

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Ιπταμένη λιγνιτική τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης [1].	1
Εικόνα 2: Χημική δομή ζεόλιθου [2].	8
Εικόνα 3: Βασική δομική μονάδα της ζεολιθικής δομής [3].	9
Εικόνα 4: Σύγκριση μεγέθους πόρων ζεόλιθων με διαφορετικά δομικά πλέγματα [4].	9
Εικόνα 5: Μορφολογίες πλαισίων α) σοδαλίτη, b) zeolites A και ZK-4, c) zeolites X και Y [3].	10
Εικόνα 6: Διακυμάνσεις στη σύνθεση ζεόλιθων, όπου ορίζεται $T_{Si}=Si/(Si+Al)$ [5].	11
Εικόνα 7: Διάταξη ED-XRF φασματοφώτομετρου [6].	20
Εικόνα 8: Πλαστικοί δειγματοφορείς.	21
Εικόνα 9: Διάταξη XRD περιθλασιόμετρου.	21
Εικόνα 10: Καμπύλη αποτελεσμάτων κοκκομετρικής ανάλυσης.	23
Εικόνα 11: Περιγραφή λειτουργίας του αναλυτή Mastersizer S [7].	23
Εικόνα 12: Πειραματική διάταξη αναλυτή Mastersizer S της Malvern.	23
Εικόνα 13: Πίνακας όπου φαίνονται τα 17 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά το πρώτο στάδιο επεξεργασίας.	25
Εικόνα 14: Πίνακας του λογισμικού Minitab όπου φαίνεται το είδος του πειραματικού σχεδιασμού που χρησιμοποιήθηκε.	26
Εικόνα 15: Κεραμικό σκεύος που χρησιμοποιήθηκε για την πύρωση των δειγμάτων.	39
Εικόνα 16: Υδροθερμικός αντιδραστήρας.	40
Εικόνα 17: Πλαστικά δοχεία τύπου falcon που χρησιμοποιήθηκαν για την φυγοκέντρωση.	40
Εικόνα 18: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό ζεόλιθου.	60
Εικόνα 19: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του οξειδίου του ασβεστίου και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.	61
Εικόνα 20: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.	62
Εικόνα 21: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και της θερμοκρασίας στο σχηματισμό ζεόλιθου.	63
Εικόνα 22: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.	64
Εικόνα 23: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου υγρό προς στερεό και του οξειδίου του ασβεστίου στον σχηματισμό ζεόλιθου.	65
Εικόνα 24: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό ζεόλιθου.	66
Εικόνα 25: Γραφήματα των παραγόντων συναρτήσει της απόδοσης σε ζεόλιθο.	69
Εικόνα 26: Γραφήματα για συνδυασμό παραγόντων συναρτήσει της απόδοσης σε ζεόλιθο.	70
Εικόνα 27: Βέλτιστη πρόβλεψη τιμών παραμέτρων.	71

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία [8].3	
Πίνακας 2: Κατάταξη στοιχείων με βάση την περιβαλλοντική επικινδυνότητα τους [9].	
.....	4
Πίνακας 3: Ονομασία φυσικών ζεόλιθων και ο χημικός τους τύπος.	11
Πίνακας 4: Ορισμένοι τύποι συνθετικών ζεόλιθων και ο χημικός τους τύπος, όπου $TMA=(CH_3)_4N^+$ [3].	12
Πίνακας 5: Αναλογία αρχικής τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.....	27
Πίνακας 6: Αναλογία πλυμένης τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.....	27
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας πρώτου σετ πειραμάτων.....	33
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας για το δεύτερο σετ πειραμάτων.....	37
Πίνακας 9: Προσδιορισμός απόδοσης δειγμάτων.....	41
Πίνακας 10: Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης.....	42
Πίνακας 11: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη για την μέθοδο equa oxides.....	43
Πίνακας 12: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη με τη μέθοδο equa oxides.....	44
Πίνακας 13: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel.	45
Πίνακας 14: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel.	45
Πίνακας 15: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads.....	46
Πίνακας 16: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads.....	46
Πίνακας 17: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel έπειτα από την βαθμονόμηση.	48
Πίνακας 18: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel έπειτα από την βαθμονόμηση.	49
Πίνακας 19: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads έπειτα από την βαθμονόμηση.	50
Πίνακας 20: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads έπειτα από την βαθμονόμηση.	51
Πίνακας 21: Αναλογία αρχικής τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.....	52
Πίνακας 22: Αναλογία πλυμένης τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.....	52
Πίνακας 23: Ποσοστά ζεόλιθων κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD του πρώτου σετ των 17 πειραμάτων.....	53
Πίνακας 24: Ποσοστά ζεόλιθων, κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD των τελικών πειραμάτων.....	55
Πίνακας 25: Ποσοστά ζεόλιθων, κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD.	56
Πίνακας 26: Κοκκομετρία των δειγμάτων.....	57
Πίνακας 27: Ειδική επιφάνεια (BET).	59

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Κοκκομετρία δειγμάτων που εμφανίζουν την καλύτερη απόδοση σε ζεόλιθο.	58
Διάγραμμα 2: Απόδοση ζεόλιθου ως προς το σύνολο έπειτα από το δεύτερο σετ πειραμάτων.	67
Διάγραμμα 3: Απόδοση ζεόλιθου ως μονάδα έπειτα από το δεύτερο σετ πειραμάτων.	68

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

1.1. Ιπτάμενη τέφρα – Γενική θεώρηση

1.1.1. Ορισμός

Ως ιπταμένη τέφρα ορίζεται το πολύ λεπτόκοκκο, χαλαρό υλικό το οποίο συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα των εγκαταστάσεων αποκονίωσης κατά την έξοδό του από τα φουγάρα των μονάδων καύσης των ατμοηλεκτρικών σταθμών. Πιο συγκεκριμένα, αποτελείται από ανόργανα συστατικά και οργανικές ενώσεις που προέρχονται από την καύση των στείων στρωμάτων που συνεξορύσσονται μαζί με τον λιγνίτη. Η ιπτάμενη τέφρα είτε συλλέγεται με χρήση φίλτρων, είτε παρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και αποτίθεται σε γειτονικές ή απομακρυσμένες περιοχές ανάλογα με τη διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου.

1.1.2. Παραγωγή Ελληνικής ιπτάμενης τέφρας

Στη χώρα μας, η παραγόμενη ιπτάμενη τέφρα προέρχεται από την καύση λιγνίτη στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. οι οποίοι βρίσκονται στην Πτολεμαΐδα και τη Μεγαλόπολη. Για να φτάσει ο λιγνίτης στην τελική του μορφή ώστε να καεί, ακολουθούνται τα παρακάτω στάδια. Αρχικά εξορύσσεται και μεταφέρεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η., έπειτα προθραύεται και ομογενοποιείται. Στη συνέχεια αποθηκεύεται στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των λεβήτων και ακολουθείται θραύση με ταυτόχρονη ξήρανση με την βοήθεια καυσαερίων. Τέλος γίνεται καύση σε κλίβανο για την παράγωγή θερμικής ενέργειας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του κλιβάνου είναι περίπου 1000-1100°C και ελέγχεται ώστε να διατηρείται κάτω από το σημείο τήξης της τέφρας (1200-1350°C), προκειμένου να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη της.



Εικόνα 1: Ιπταμένη λιγνιτική τέφρα από το θερμοηλεκτρικό σταθμό της Μεγαλόπολης [1].

1.1.3. Σύσταση και ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας

Η ιπτάμενη τέφρα ουσιαστικά είναι ένα μείγμα ετερογενών υλικών το οποίο περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Η χημική και ορυκτολογική σύσταση της εξαρτάται από δυο βασικές παραμέτρους, τη σύσταση του αρχικού υλικού και τις συνθήκες καύσης που επικρατούν στον κλίβανο. Οι κύριες ορυκτολογικές της φάσεις είναι :

- Χαλαζίας
- Μουλίτης
- Οξείδια του σιδήρου
- Υαλώδεις αργιλοπυριτικές ενώσεις

Επιπρόσθετα η ιπτάμενη τέφρα χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης η οποία περιέχει υψηλές ποσότητες ασβεστίου πιθανόν περιλαμβάνει εκτός από τις παραπάνω φάσεις και άλλες όπως:

- Ανυδρίτη
- Ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου
- Οξείδιο του μαγνησίου
- Μερβινίτη
- Επτριγκίτη
- Μελίλιθο
- Πορτλανδίτη
- Γκελενίτη

Ακόμα, μπορεί να περιέχει:

- πλαγιόκλαστα
- άστριους
- μοσχοβίτη
- πορτλανδίτη

Η ιπτάμενη τέφρα χαρακτηρίζεται ως υλικό χαμηλής διαπερατότητας, με μεγάλη ειδική επιφάνεια και χαμηλή πυκνότητα. Έχει λεπτή κοκκομετρία με κάποιους από τους κόκκους της να έχουν μέγεθος από 0,2-200μm ενώ η πλειοψηφία τους έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 1μm. Η περιεκτικότητα σε αιματίτη (Fe_2O_3) και άνθρακα επηρεάζει τον χρωματισμό των κόκκων της ενώ το σχήμα τους ποικίλει ανάλογα με το είδος του αρχικού υλικού, την ομογένεια του, τον βαθμό άλεσης πριν την καύση και το σύστημα συλλογής του. Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι συνήθως η επιφάνεια των κόκκων της τέφρας είναι ανώμαλη.

Με την χρήση χημικής ανάλυσης (XRF) γίνεται προσδιορισμός των οξειδίων των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων της ιπτάμενης τέφρας. Από την ανάλυση των κύριων στοιχείων φαίνεται να επικρατούν τα οξείδια του πυριτίου, του αργιλίου, του ασβεστίου και του θείου. Η ανάλυση αυτή παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση στην περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου ανάλογα με το είδος της τέφρας. Αυτό οφείλεται τόσο στη διαφορετική σύσταση των στείων ενστρώσεων των λιγνιτών, όσο και στο ανόργανο μέρος τους, καθώς και στη σύσταση του οργανικού υλικού της τέφρας. Συνήθως το ανόργανο μέρος των λιγνιτών απαρτίζεται από αργιλικά ορυκτά, χαλαζία, σιδηροπυρίτη, σιδηρίτη και ασβεστίτη. Το αυξημένο ποσοστό ασβεστίου

που παρατηρείται στην ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας ανάγεται στη μεγάλη συμμετοχή ασβεστίτη στα ενδοστρωμένα υλικά. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας σε ιχνοστοιχεία, είναι αρκετά σημαντική, όπως στην περίπτωση εμπλουτισμού από γερμάνιο.

Η ιπτάμενη τέφρα που χρησιμοποιείται στο συγκεκριμένο πείραμα προέρχεται από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό της Δ.Ε.Η. στην Πτολεμαΐδα. Η χημική της σύσταση σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία παρουσιάζεται στον Πίνακα 1 [8]. Σύμφωνα με το Αμερικανικό πρότυπο (American Society for Testing and Materials-ASTM C 618) η χρησιμοποιούμενη τέφρα ταξινομείται στην κατηγορία C καθώς το άθροισμα $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ είναι $\geq 50\%$. Οι Ελληνικές τέφρες γενικότερα υπάγονται στην κατηγορία των ασβεστολιθικών τεφρών (W), με βάση το πρότυπο EN197-1 και στις τέφρες τύπου C εφόσον περιέχουν αρκετά υψηλά ποσοστά CaO .

Πίνακας 1: Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία [8].

Κύρια στοιχεία	%κ.β	Ιχνοστοιχεία	mg/kg
Al_2O_3	13,04	As	25
SiO_2	31,84	Cd	14
Fe_2O_3	5,56	Cr	425
CaO	33,89	Co	68
MgO	4,48	Mn	339
Na_2O	0,29	Ni	461
K_2O	0,79	Pb	138
TiO_2	0,71	Zn	87
Απώλεια πύρωσης	2,67	Se	3

1.1.4. Βιολογικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Η ιπτάμενη τέφρα μπορεί να υπάρξει ιδιαίτερως επιβλαβής τόσο για την δημόσια υγεία όσο και για το περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει διότι κατά πλειοψηφία παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε τοξικά συστατικά και μεγάλη αντιδραστικότητα. Τοξικά μπορούν να θεωρηθούν στοιχεία όπως το αρσενικό-As, ο μόλυβδος-Pb, το χρώμιο-Cr, ο ψευδάργυρος-Zn κ.α. όταν περιέχονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η μεγάλη αντιδραστικότητα της τέφρας οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει λόγω της λεπτομερούς φύσης της. Στον παρακάτω πίνακα κατατάσσονται τα στοιχεία που παρουσιάζουν περιβαλλοντικό κίνδυνο σε τρεις κατηγορίες. Πολλά εξ αυτών είναι πιθανόν να περιέχονται στην τέφρα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η επικινδυνότητα τους μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά [9].

Πίνακας 2: Κατάταξη στοιχείων με βάση την περιβαλλοντική επικινδυνότητα τους [9].

I	II	III
As	B	Ba
Cr	Cl	Co
Hg	F	I
Pb	Mn	Ra
Se	Mo	Sb
	Ni	Sn
	Be	Tl
	Cu	
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Όταν τα σωματίδια της ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας έρχονται σε επαφή με τον ανθρώπινο οργανισμό επιφέρουν βλάβες στην υγεία. Πιο συγκεκριμένα η εξωτερική επαφή προκαλεί ερεθισμούς στα μάτια και στο δέρμα ενώ η επαναλαμβανόμενη εισπνοή ιπτάμενων σωματιδίων με μέγεθος μικρότερο των 10μm προκαλεί αναπνευστικά (βρογχίτιδα, καρκίνο του πνεύμονα) και καρδιακά προβλήματα [10].

Το κυριότερο πρόβλημα όμως είναι οι περιβαλλοντικές συνέπειες, καθώς αναξιοποίητες ποσότητες ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας εναποτίθενται είτε σε ανενεργά λιγνιτωρυχεία είτε σε χώρους υγειονομικής ταφής επικινδύνων αποβλήτων (ΧΥΤΕΑ). Κατά την διάρκεια περιόδων με έντονες βροχοπτώσεις το υπερκείμενο νερό στους χώρους ταφής αποβάλλεται σε επιφανειακά ρέματα λόγω του κορεσμού των πόρων του εδάφους με νερό. Ακόμα και ένας άρτια δομημένος χώρος αποθήκευσης ξηρής τέφρας είναι αδύνατο να αποτρέψει την έκπλυση, ως εκ τούτου το βρόχινο νερό διηθείται ρυπαίνοντας τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα με βαρέα μέταλλα.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ιπτάμενη τέφρα είτε συλλέγεται με τη χρήση φίλτρων είτε παρασύρεται από τα παραγόμενα καπναέρια και με την έντονη

ανεμοθύελλα γίνεται η μεταφορά της στις γύρω περιοχές. Οι κύριες συνέπειες από τη μεταφορά της ιπτάμενης τέφρας είναι η απόθεση της σε καλλιέργειες, για παράδειγμα κηπευτικών, άρα και η εισαγωγή της στην τροφική αλυσίδα. Επιπλέον επηρεάζει αρνητικά τη μορφολογία του εδάφους μεταβάλλοντας το pH και αυξάνοντας την αλατότητα, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της ευφορίας του εδάφους.

1.1.5. Χρήσεις ιπτάμενης τέφρας - Μέθοδοι επεξεργασίας

Στη χώρα μας, αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο λόγω της διαρκούς αύξησης της χρήσης των στερεών καυσίμων για την κάλυψη ενεργειακών αναγκών, έχει προκληθεί ραγδαία αύξηση στις παραγόμενες ποσότητες ιπτάμενης τέφρας. Μόνο στην Ελλάδα η παραγόμενη τέφρα ετησίως ξεπερνά τους 13.000.000 τόνους από τους οποίους αξιοποιείται μόνο το 15% ενώ παγκοσμίως μόνο το 20%. Βέβαια λόγω της μεγάλης περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκαλείται τόσο λόγω της εξόρυξης στερεών καυσίμων όσο και από την καύση τους, η ευρωπαϊκή κοινότητα έχει βάλει ως στόχο μέσα στην δεκαετία να κλείσουν οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί οι οποίοι είναι και οι κύριοι παραγωγοί ιπτάμενης τέφρας.

Η ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα λόγω της σύστασης της έχει εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς οι οποίοι θα αναλυθούν στο παρόν υποκεφάλαιο. Ελαφρά αδρανή από τέφρα μπορούν να αντικαταστήσουν ισάξια τα φυσικά ελαφρά αδρανή όπως την αλαφρόπετρα, την άργιλο και τον σχιστόλιθο και να έχουν συγκρίσιμες ιδιότητες. Με αυτό τον τρόπο επιλύεται το πρόβλημα της μείωσης των φυσικών κοιτασμάτων στα λατομεία και γίνεται σωστή διαχείριση της τέφρας χωρίς να οδηγείται για υγειονομική ταφή. Τα παραγόμενα αδρανή έχουν χρήσεις όπως στην διαδικασία παραγωγής τσιμέντου και τούβλων, σε ασφαλτοστρώσεις καθώς και στην παραγωγή σκυροδέματος ως πρόσμεικτα. Δοκιμή διεξήχθη και για την δημιουργία τεχνιτών ελαφρών αδρανών από ανακυκλωμένο γυαλί και ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της σφαιροποίησης και της πυροσυσσωμάτωσης του μείγματος σε περιστροφικό κλίβανο σε αντίστοιχες συνθήκες με αυτές που απαιτούνται και για τα εμπορικά υλικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κατά την μέθοδο της πυροσυσσωμάτωσης, με αναλογία μείγματος γυαλιού-τέφρας (60/40%) και με θερμοκρασία καύσης στους 1120°C ,παράγεται ελαφρό αδρανές. Το προϊόν αυτό έχει μέση πυκνότητα 1,35g/cm³ και αντοχή σύνθλιψης της τάξης των 7,3MPa, πράγμα που σημαίνει ότι πληροί όλα τα πρότυπα και τις προδιαγραφές ανάλογων προϊόντων της αγοράς [11]. Άλλη μία χρήσιμη εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη είναι η παραγωγή γυαλιού και κεραμικού έπειτα από συνδυασμό συστήματος σιδήρου-νικελίου (Fe-Ni system) και σκουριά από χάλυβα. Η κρυσταλλική φάση του τελικού προϊόντος εξαρτάται από τη δομή του υποπροϊόντος και τη θερμική του επεξεργασία. Το υποπροϊόν αποτελείται κυρίως από οξειδία του ασβεστίου-CaO, διοξείδιο του πυριτίου-SiO₂, οξείδιο του αργιλίου-Al₂O₃ και μεγάλη ποσότητα μεταλλικών οξειδίων. Η υαλοποίηση του πραγματοποιείται στους 1350-1450°C και η κρυστάλλωση του με θερμική διεργασία στους 900, 950 και 1000°C. Τα τελικά προϊόντα παρουσίασαν χαμηλή υδραυλική αγωγιμότητα και καλή σκληρότητα. Η υαλοποίηση των αποβλήτων μέσω θερμικής επεξεργασίας μετέτρεψε την τέφρα σε πυκνό υαλόμορφο υλικό το οποίο έχει ποικίλες εφαρμογές. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η διάθεση των αποβλήτων στο έδαφος (πχ ταφή) και έτσι η γη διατίθενται για σημαντικότερες χρήσεις [12]. Εξίσου σημαντική είναι και η χρήση του συνδυασμού ιπτάμενης τέφρας με βιοεξανθράκωμα το οποίο

δρα ως εδαφοβελτιωτικό. Στόχος του είναι η αύξηση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών και πιο συγκεκριμένα μελετάται η ανάπτυξη της καλλιέργειας αραβόσιτου (*Zea mays*). Το πείραμα έλαβε χώρα σε δείγματα όξινου κόκκινου χώματος, από την Ινδία, και διερευνήθηκαν οι επιδράσεις της ιπτάμενης τέφρας λιγνίτη και του βιοεξανθρακώματος. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το pH, τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους, η μικροβιακή βιομάζα και η αναπνοή. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία τοξικών μετάλλων όπως ψευδάργυρος-Zn, νικέλιο-Ni κλπ στο έδαφος μειώθηκαν κατά την εφαρμογή τέφρας και βιοεξανθρακώματος λόγω επιφανειακής προσρόφησης και καθίζησης που προκαλείται από την αύξηση του pH στο έδαφος ενώ η απόδοση του καρπού του αραβόσιτου αυξήθηκε κατά 28,1%. Επιπλέον, οργανικά λιπάσματα με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και μικροθρεπτικά συστατικά εφαρμόζονται σε συνδυασμό με λιπάσματα από άζωτο και ιπτάμενη τέφρα για βελτίωση της ποιότητας του εδάφους. Προσπάθειες καταβάλλονται και για την φύτευση σε χωματερές ιπτάμενης τέφρας με ποικιλίες ανθεκτικών φυτών. Παρόλο που η εφαρμογή της ιπτάμενης τέφρας στη γεωργία και στη δασοκομία έχει αρκετά πλεονεκτήματα, λόγω των ευνοϊκών φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, δεν είναι ιδιαιτέρως διαδεδομένη [13].

Ιπτάμενη λιγνιτική τέφρα χρησιμοποιήθηκε σε πειραματική δοκιμή και ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση οιστραδιόλης από ζωικά απόβλητα γουρουνιών. Η οιστραδιόλη (endocrine disrupting compound-EDC) είναι μία ενδοκρινική ένωση στο πεπτικό σύστημα των γουρουνιών. Η ρύπανση της γης από αυτήν προκαλεί ανησυχία γιατί η επίδρασή της μπορεί να αλλάξει τις συνήθειες λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος της υδρόβιας και ζωικής πανίδας, ενώ στους ανθρώπους προκαλεί ανωμαλίες στην αναπαραγωγή έπειτα από έκθεση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η συγκεκριμένη έρευνα εξέτασε δείγμα υγρών λυμάτων γουρουνιών όπου ως προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν ενεργός άνθρακας εμπορίου και ιπτάμενη λιγνίτη τέφρα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η ιπτάμενη τέφρα μπορεί πράγματι να χρησιμοποιηθεί ως υλικό προσρόφησης της οιστραδιόλης στο νερό, αλλά συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα η ικανότητα συγκράτησης της είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη συνεπώς δεν είναι τόσο αποδοτική. Προκειμένου να επιτευχθεί η αξιοποίηση της τέφρας καθώς και ο περιορισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται από τη διάθεσή της, λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω βασικές μέθοδοι επεξεργασίας [14]:

- Διεργασία διαχωρισμού
- Θερμική επεξεργασία
- Στερεοποίηση/Σταθεροποίηση

Πρακτικά, κατά τη διάρκεια διαχείρισης της τέφρας η τεχνική διαχωρισμού είναι η πρώτη που λαμβάνει χώρα ενώ στη συνέχεια ακολουθούν η θερμική επεξεργασία και η σταθεροποίηση/στερεοποίηση [15]. Με την μέθοδο διαχωρισμού πραγματοποιείται βελτίωση της ποιότητας της τέφρας προκειμένου να καταστεί δυνατή η επαναχρησιμοποίησή της. Στην διαδικασία αυτή συμπεριλαμβάνονται και οι περαιτέρω διεργασίες της πλύσης, έκπλυσης, ηλεκτροχημικής και θερμικής επεξεργασίας. Μέσω της θερμικής επεξεργασίας επιτυγχάνεται η μείωση του όγκου των αποβλήτων κατά 60% ή και περισσότερο. Το τελικό προϊόν που προκύπτει είναι σταθερότερο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί πιο εύκολα ως δευτερογενής πρώτη ύλη [16]. Σε θερμοκρασία περίπου 1400°C καταστρέφονται αποτελεσματικά οι διοξίνες, τα φουράνια και άλλες τοξικές οργανικές ενώσεις που εμπεριέχονται στις τέφρες [17]. Τέλος, με τον όρο σταθεροποίηση ή στερεοποίηση εννοούμε τις διεργασίες, οι οποίες

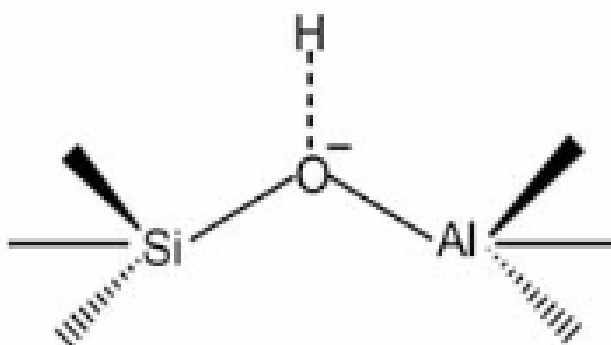
μπορούν να χρησιμοποιούν πρόσθετες ύλες ή συνδετικά υλικά με στόχο τη χημική και φυσική ακινητοποίηση των επικίνδυνων ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα [18]. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα είτε υγρά, είτε στερεά αναμιγνύονται με διάφορα υλικά με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νέου στερεού και συμπαγούς σώματος το οποίο έχει την ικανότητα να συγκρατεί τις επικίνδυνες ουσιών των αποβλήτων. Η διαδικασία της σταθεροποίησης αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση της διαλυτότητας και της τοξικότητας των ρύπων, ενώ η στερεοποίηση επιδιώκει την δημιουργία ενός στερεού μέσου για την δέσμευση αποβλήτων αναμιγνύοντας τα με συνδετικά υλικά όπως το τσιμέντο [16].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 :ΖΕΟΛΙΘΟΙ

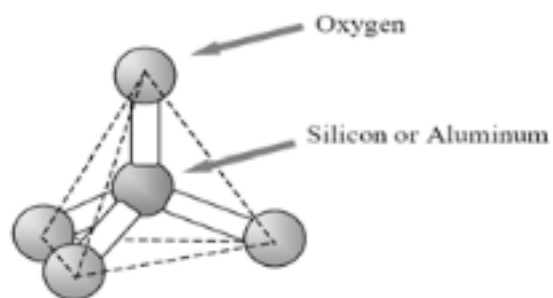
2.1. Παραγωγή συνθετικών ζεόλιθων - Γενική θεώρηση

2.1.1. Ορισμός

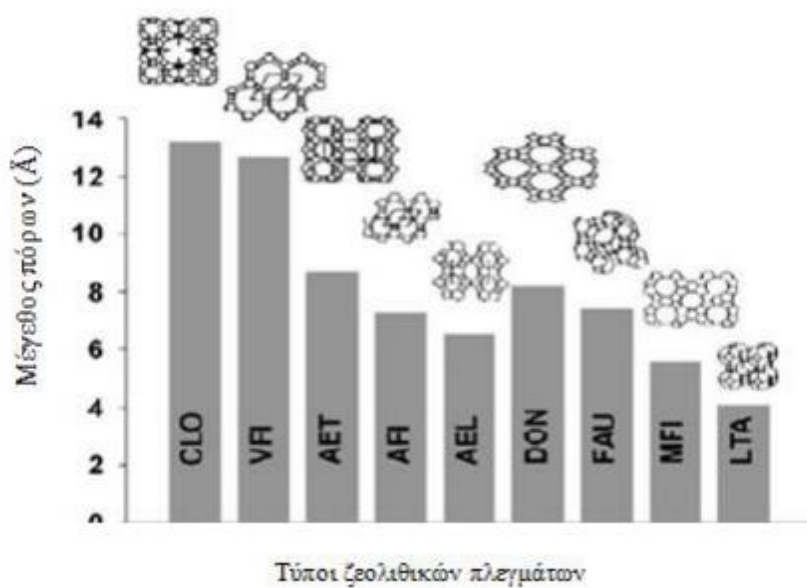
Ως ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται τα υλικά που ανήκουν στην οικογένεια των ανόργανων κρυσταλλικών, έχουν μικρή διάμετρο πόρων και είτε βρίσκονται αυθόρμητα στη φύση (φυσικοί) είτε έχουν δημιουργηθεί σε εργαστηριακές συνθήκες(τεχνητοί). Αποτελούνται από ενυδατωμένα αργυλοπυριτικά στοιχεία (στοιχεία που αποτελούνται από πυρίτιο, αλουμίνιο και οξυγόνο) όπως τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ και $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Τα τετράεδρα αυτά δημιουργούν ένα καλά ορισμένο πλέγμα ενός, δυο ή και τριών διατάσεων (1D, 2D, 3D framework) συστήματα καναλιών και συνδέονται μεταξύ τους λόγω κοινών ατόμων οξυγόνου (Εικόνα 2). Γενικά η δομή τους μπορεί να θεωρηθεί σαν ανόργανο πολυμερές δημιουργημένο από TO_4 μονάδες, όπου ως T ορίζεται κάθε ιόν πυριτίου Si^{4+} και Al^{3+} . Κάθε άτομο οξυγόνου μοιράζεται μεταξύ δυο ατόμων T. Το μέγεθος πόρων του ζεόλιθων είναι από 3 έως 15 Å αποτρέποντας την είσοδο μορίων με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων στα κανάλια της πορώδους δομής τους. Για αυτό οι ζεόλιθοι ονομάζονται και αλλιώς ως μοριακά κόσκινα [20]. Επίσης έχει την ικανότητα να απορροφήσει έως το 30% του ξηρού βάρους του σε αέρια όπως το άζωτο και η αμμωνία. Πάνω από το 70% του βάρους του σε νερό και έως το 90% του βάρους του σε ορισμένους υδρογονάνθρακες καθώς και να ανταλλάσει κατιόντα. Οι ζεόλιθοι έχουν πληθώρα εφαρμογών λόγω των ιδιοτήτων τους όπως η ανταλλαγή ιόντων, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η καταλυτική ενεργότητα τους [21]. Η ιδιότητα αυτή της αντικατάστασης (δηλαδή να απορρόφα και να απελευθερώσει υγρασία ή να απορρόφα και να παγιδεύει κάποια αέρια και ιόντα) του επιτρέπει την επιλεκτική δέσμευση επιβλαβών ή ανεπιθύμητων στοιχείων από το έδαφος, το νερό και τον αέρα. Πιο συγκεκριμένα, ο ζεόλιθος έχει μια ισχυρή έλξη για ορισμένα επιβλαβή βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο και ο ψευδάργυρος [22].



Εικόνα 2: Χημική δομή ζεόλιθου [2].



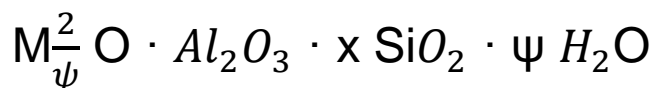
Εικόνα 3: Βασική δομική μονάδα της ζεολιθικής δομής [3].



Εικόνα 4: Σύγκριση μεγέθους πόρων ζεόλιθων με διαφορετικά δομικά πλέγματα [4].

2.1.2 Ονοματολογία

Ο γενικός τύπος που παρουσιάζει την χημική σύσταση των ζεόλιθων είναι:



Όπου:

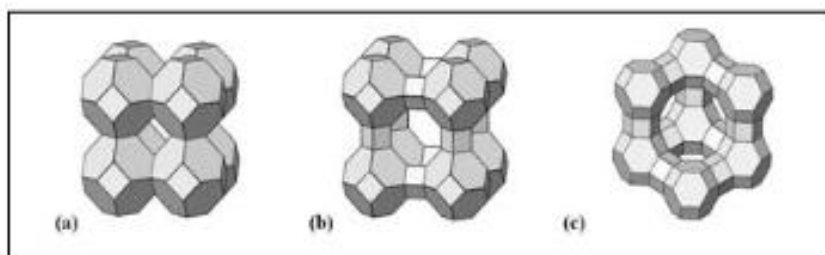
M: μέταλλο της ομάδας των αλκαλικών γαιών

n: το σθένος του κατιόντος

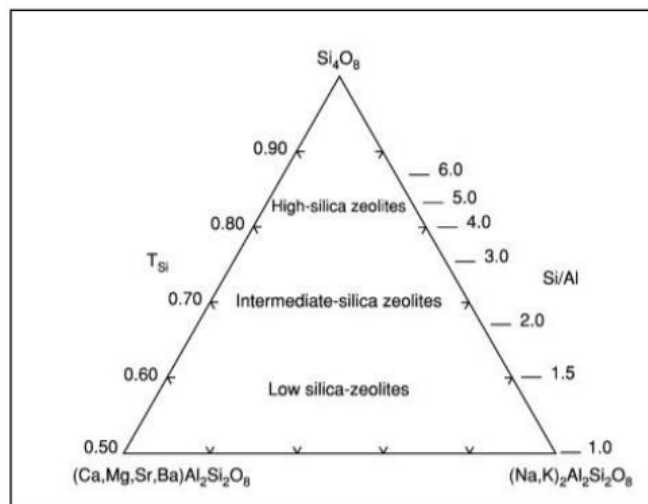
x: αριθμός από το 2 έως το 10 περίπου

ψ: αριθμός από το 2 έως το 7

Η μεγάλη ποικιλία των πιθανών ζεολιθικών δομών οφείλεται στον μεγάλο αριθμό τρόπων με τους οποίους τα SBUs (Secondary Building Units) μπορούν να συνδεθούν και να σχηματίσουν διάφορα πολύεδρα. Αυτά τα πολύεδρα δημιουργούν δίκτυα από κανονικά κανάλια και κοιλότητες. Ένα τέτοιο πολύ χαρακτηριστικό πολύεδρο είναι ο σοδαλίτης. Κάθε δομική μονάδα του σοδαλίτη αποτελείται από 24 συνδεδεμένα τετράεδρα τα οποία συνδέονται περαιτέρω για να σχηματίσουν διαφορετικούς ζεόλιθους με διακριτές μορφολογίες πλαισίων (Εικόνα 5). Έπειτα από κάθε σχηματισμό ζεόλιθου με διαφορετική σύνθεση, μπορούν να δημιουργηθούν και άλλου τύπου ζεόλιθοι με διαφορετικές αναλογίες αργιλίου ή πυριτίου στα τετράεδρα των δομών τους (Εικόνα 6) [5]. Σε κάθε έναν τύπο ζεόλιθου αντιστοιχεί μια κωδικοποιημένη ονομασία τριών γραμμάτων ενώ σύμφωνα με την διεθνή ένωση ζεόλιθων (IZA) μέχρι σήμερα έχουν σημειωθεί 248 κωδικοί πλαισίων ζεόλιθων.



Εικόνα 5: Μορφολογίες πλαισίων a) σοδαλίτη, b) zeolites A και ZK-4, c) zeolites X και Y [3].



Εικόνα 6: Διακυμάνσεις στη σύνθεση ζεόλιθων, όπου ορίζεται $T_{Si}=Si/(Si+Al)$ [5].

▪ Φυσικοί ζεόλιθοι

Υπάρχουν πολλά είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο διαχωρισμός τους γίνεται βάση του τρόπου ένωσης των τετράεδρων από τα οποία αποτελούνται και την θέση των ιόντων στο πλέγμα τους. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από μικρό μέγεθος πόρων και καναλιών ($3 \cdot 10^{-4}$ έως $4 \cdot 10^{-4} \mu m$) ενώ η συνολική ειδική επιφάνεια τους είναι της τάξης των $35-45 m^2/g$ [23]. Τα γνωστά είδη φυσικών ζεόλιθων είναι περίπου πενήντα, ενώ μόλις εννέα από αυτά έχουν βρει εφαρμογή (Πίνακας 3).

Πίνακας 3: Ονομασία φυσικών ζεόλιθων και ο χημικός τους τύπος.

Ανάκλιμο	$Na [AlSi_2O_6]H_2O$
Laumontine	$Ca_4 [Al_8Si_{16}O_{48}]16H_2O$
Εριονίτης	$(K_2, Ca, Mg, Na)_{4,5} [Al_8Si_{27}O_{72}]28H_2O$
Faujasite	$Na_{13}Ca_{12}Mg_{11} [Al_{59}Si_{133}O_{384}]235H_2O$
Φιλλιπσίτης	$(\frac{1}{2} Ca, Na, K)6 [Al_6Si_{10}O_{32}]12H_2O$
Χαμπαζίτης	$Ca_2 [Al_4Si_8O_{24}]12H_2O$
Κλिनोπτιλόλιθος	$Na_6 [Al_6Si_{30}O_{72}]20H_2O$
Ευλανδίτης	$Ca_4 [Al_8Si_{28}O_{72}]24H_2O$
Μοντερνίτης	$Na_8 [Al_8Si_{40}O_{96}]28H_2O$

▪ Συνθετικοί ζεόλιθοι

Η απλούστερη μορφή συνθετικού ζεόλιθου είναι ο ζεόλιθος τύπου A ή LTA (Linde Type A) στον οποίο κάθε άτομο Si αντιστοιχεί σε ένα άτομο Al και ένα ιόν νατρίου. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι ευρέως χρησιμοποιούμενοι στη βιομηχανία λόγω της ομοιομορφίας του μεγέθους των σωματιδίων τους, της καθαρότητας και του χαμηλού κόστους τους. Ακόμη ως άμορφα συνθετικά μπορούν να αξιοποιηθούν ως γεωπολυμερή υλικά λόγω της παρόμοιας χημικής τους σύστασης. Τα κύρια πλεονεκτήματά σε αντίθεση με τους φυσικούς ζεόλιθους είναι ότι διαθέτουν συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες και μέγεθος πόρων, ενώ παράλληλα έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα. Ανάλογα με το είδος της τρισδιάστατης δομής που θα προκύψει από την διαδικασία παραγωγής, έχει θεσπιστεί μια κωδικοποίηση τριών γραμμάτων από τη διεθνή ένωση ζεόλιθων (IZA). Ορισμένοι από τους τύπους αυτούς αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) μαζί με τον χημικό τους τύπο [3]. Τέλος, σύμφωνα με την IZA ο αριθμός των διαφορετικών συνθετικών ζεόλιθων έχει αυξηθεί από 27 που ήταν το 1970 σε 133 το 2001, ενώ σήμερα ο αριθμός αυτός έχει φτάσει τους 180 [24].

Πίνακας 4: Ορισμένοι τύποι συνθετικών ζεόλιθων και ο χημικός τους τύπος, όπου $TMA=(CH_3)_4N^+$ [3].

Zeolites A	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4,5H_2O$
Zeolites N-A	$(Na, TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,8SiO_2 \cdot 7H_2O$
Zeolites H	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$
Zeolites L	$(K_2Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$
Zeolites X	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,5SiO_2 \cdot 6H_2O$
Zeolites Y	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,8SiO_2 \cdot 8,9H_2O$
Zeolites P	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2-5SiO_2 \cdot 5H_2O$
Zeolites O	$(K_2, Na_2, TMA_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 3,5H_2O$
Zeolites Ω	$(Na, TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 5H_2O$
Zeolites ZK-4	$0,85Na_2O \cdot 0,15(TMA)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3,3SiO_2 \cdot 6H_2O$
Zeolites ZK-5	$(R, Na_2)O \cdot Al_2O_3 \cdot 4-6SiO_2 \cdot 6H_2O$

2.1.3 Μηχανισμοί σύνθεσης

Στις μέρες μας, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται περισσότερο εμπορικά από ότι οι φυσικοί λόγω της καθαρότητας των κρυσταλλικών τους προϊόντων και της ομοιομορφίας στο μέγεθος των σωματιδίων τους. Μεγάλο μέρος της έρευνας της βασικής ζεολιθικής επιστήμης έγινε σε φυσικούς ζεόλιθους. Τα κύρια πλεονεκτήματα των συνθετικών έναντι των φυσικών ζεόλιθων είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν με μια ευρεία ποικιλία χημικών ιδιοτήτων, μέγεθος πόρων και να έχουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Επιπρόσθετα οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν εμφανίζουν κατάλληλη ιοντική έλξη, όπως για παράδειγμα ως προς Cu, Cs, Co και Ur ιόντα. Έτσι τα πειράματα αποσκοπούν στη βελτίωση της ιδιότητας των φυσικών ζεόλιθων, στην ανταλλαγή ιόντων. Μια συμβατική σύνθεση ζεόλιθου περιλαμβάνει την υδροθερμική κρυστάλλωση αργιλοπυριτικών πηκτωμάτων (τα οποία σχηματίζονται κατά την ανάμειξη διαλύματος αλουμινίου και διαλύματος πυριτίου, παρουσία αλκαλικών υδροξειδίων ή/και οργανικών βάσεων), ή διαλύματα σε ένα βασικό περιβάλλον. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης γίνεται σε κλειστό υδροθερμικό σύστημα με αυξανόμενη θερμοκρασία, αυτογενή πίεση και ποικίλο χρόνο (από μερικές ώρες έως αρκετές μέρες). Ο τύπος του ζεόλιθου που θα δημιουργηθεί επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες [3].

- Τη σύνθεση του μείγματος της αντίδρασης, δηλαδή την αναλογία πυριτίου/αλουμινίου, τα OH^- και τα ανόργανα κατιόντα. Η αύξηση της αναλογίας Si/Al έχει έντονη επιρροή στις φυσικές ιδιότητες των ζεόλιθων. Τα OH^- τροποποιούν τον χρόνο πυρήνωσης επηρεάζοντας την μεταφορά πυριτικών από τη στερεή φάση στο διάλυμα. Τα ανόργανα κατιόντα δρουν ως καθοδηγητές στην δόμηση και εξισορροπούν το μορφολογικό φορτίο. Ακόμα επηρεάζουν την κρυσταλλική καθαρότητα και την απόδοση του προϊόντος.
- Τη φύση των αντιδρώντων και την προεπεξεργασία τους. Η ζεολιθική σύνθεση πραγματοποιείται με οργανικές και ανόργανες πρόδρομες ουσίες. Οι ανόργανες πρόδρομες απέδωσαν περισσότερες υδροξυλιωμένες επιφάνειες ενώ οι οργανικές ενσωμάτωσαν εύκολα μέταλλα στη δομή τους.
- Τη θερμοκρασία της διαδικασίας. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι ανάλογος της θερμοκρασίας, ενώ ο βαθμός πυρήνωσης είναι αντιστρόφως ανάλογος.
- Το χρόνο της αντίδρασης. Ο ρυθμός κρυστάλλωσης πρέπει να ρυθμιστεί ώστε να ελαχιστοποιεί τις άλλες φάσεις ενώ παράλληλα ελαχιστοποιεί τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της επιθυμητής κρυσταλλικής φάσης.
- Το pH του μείγματος της αντίδρασης. Η διαδικασία της ζεολιθοποίησης διεξάγεται σε αλκαλικό μέσο με pH μεγαλύτερο του δέκα.
- Σε άλλους παράγοντες. Η σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνεχή ή ημι-συνεχή λειτουργία, η οποία αυξάνει την αποδοτικότητα, καθιστώντας την κατάλληλη για βιομηχανικές εφαρμογές [25].

2.1.4 Ιδιότητες ζεόλιθων

➤ Ικανότητα προσρόφησης αέριων, ατμών και υγρών

Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην κρυσταλλική φύση των ζεόλιθων. Χαρακτηρίζονται ως άκαμπτα μοριακά κόσκινα, λόγω της ικανότητας τους να προσροφούν μεγάλες ποσότητες μορίων αρκετά μικρού μεγέθους τα οποία διαπερνούν την επιφάνεια και εισέρχονται εντός των πόρων του κρυστάλλου. Το μοριακό κοσκίνισμα επηρεάζεται από το προσροφητικό υλικό αλλά και από το υλικό το οποίο προσροφάτε, ενώ μπορεί να μεταβληθεί από την αύξηση θερμοκρασίας και την αφυδάτωση του εκάστοτε ζεόλιθου. Με την θέρμανση, το κρυσταλλικό πλέγμα παραμορφώνεται και οι πόροι διευρύνονται. Με την αφυδάτωση μετατοπίζονται τα κατιόντα συνεπώς μεταβάλλεται και η κατανομή του φορτίου εντός της ζεολιθικής δομής [26].

➤ Κατάλυση αντιδράσεων

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να δρουν ως καταλύτες σε διάφορες διεργασίες. Η ιδιότητα τους αυτή εξαρτάται από το μέγεθος των επιφανειακών πόρων και το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλοτήτων στις οποίες πραγματοποιούνται και οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων είναι σημαντικό γιατί καθορίζει ποια μόρια θα εισέρθουν στις κοιλότητες και θα υποστούν κατάλυση αλλά και ποια μόρια θα εξέλθουν από τις κοιλότητες ως τα προϊόντα των καταλυτικών αντιδράσεων. Με άλλα λόγια, παρατηρείται επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων και των εξερχόμενων προϊόντων της αντίδρασης [27]. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι οι πρώτοι πειραματικοί καταλύτες από ζεόλιθο συνέχισαν να λειτουργούν εκεί που άλλοι καταλύτες είχαν απενεργοποιηθεί. Όταν αντικαθιστούνται τα αργιλικά και τα πυριτικά των τετραέδρων των ζεόλιθων από άλλα μέταλλα όπως το χρώμιο και ο σίδηρος και μέσω της ανταλλαγής συγκεκριμένων κατιόντων ή στοιχείων όπως είναι το σελήνιο ή μετάλλων όπως ο λευκόχρυσος στο εσωτερικό της δομής τους, ενισχύεται η ικανότητα της κατάλυσης [28]. Ακόμη σημαντική είναι και η χρήση τους σε αντιρρυπαντικές διαδικασίες όπως η ελάττωση της εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου από μονάδες διύλισης πετρελαίου και οξειδίων του αζώτου από μηχανές εσωτερικής καύσης [29].

➤ Ιονανταλλακτική ικανότητα και εναλλακτική ικανότητα κατιόντων

Η ιοντανταλλαγή είναι πολύ σημαντική στην ικανότητα διήθησης των μορίων και στην εκλεκτικότητα των ζεόλιθων ως προσροφητικά υλικά. Με βάση αυτή την ιδιότητα γίνεται χρήση των ζεόλιθων στην επεξεργασία και την αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων. Για παράδειγμα ο κλινοπτιλολίτης δεσμεύει μόρια καϊσίου και στροντίου τα οποία είναι παραπροϊόντα πυρηνικής σχάσης. Ακόμη βρίσκουν εφαρμογή σε διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων όπως για παράδειγμα στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από υπονόμους και γεωργικά απόβλητα [30]. Η εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (Cation Exchange Capacity, C.E.C.) είναι μια φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία πραγματοποιείτε μεταφορά ιόντων από μια υγρή φάση σε ένα αδιάλυτο στερεό και αντίστροφα. Οι ζεόλιθοι λόγω της ικανότητας τους να ανταλλάσσουν ιόντα μπορούν να προσροφούν και να συγκρατούν στους πόρους τους στοιχεία ακόμη και ολόκληρες ενώσεις. Θετικά φορτισμένα ιόντα, όπως είναι το κατιόν του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου και άλλα που συνδέονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων, μπορούν εύκολα να ανταλλαχθούν. Συνήθως,

ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερο σθένος. Τα θετικά φορτία των ορυκτών του εδάφους μπορούν να διατηρήσουν ανιόντα με τον ίδιο τρόπο όπως η κατιονική ανταλλαγή. Επιφάνειες όπως της καολίνης, αλλοφάνης, οξειδία σιδήρου και αργίλου συνήθως είναι θετικά φορτισμένα. Στα περισσότερα εδάφη η κατιονική ανταλλαγή συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι η ιοντική ανταλλαγή, εκτός αν πρόκειται για εδάφη με υψηλή θερμοκρασία όπου συμβαίνει το αντίθετο [31].

➤ Άλλες ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα σε θερμοκρασίες 500-1000°C. Είναι καλοί προσροφητές των οσμών, έχουν μικρό ειδικό βάρος εξαιτίας των πόρων και των καναλιών (0,22-0,80nm) που διαθέτουν ενώ έχουν σχετικά μικρή πυκνότητα εξαιτίας του νερού που έχουν στα κανάλια τους ($2-2,3\text{g/cm}^3$) με εξαίρεση τους ζεόλιθους που αποτελούνται από βάριο. Επιπλέον, έχουν δείκτη διάθλασης 1,47-1,52 κοιλότητες (0,66-1,18nm), εναλλακτική ικανότητα κατιόντων έως 400cmol/kg και μέγεθος πόρων της τάξης των 3-15Å. Κάποια είδη ζεόλιθων αντέχουν σε αλκαλικό, όξινο ή ραδιενεργό περιβάλλον [21]. Ακόμη, μόρια νερού μπορούν να διέρχονται ελεύθερα στα κανάλια της δομής των ζεόλιθων χωρίς να την επηρεάζουν [32]. Η έλλειψη νερού ελαττώνει την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, καθώς για κάθε μόριο νερού που περιέχεται στους ζεόλιθους αντιστοιχεί και ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό τους. Οι ασβεστούχοι είναι οι ζεόλιθοι που απορροφούν περισσότερο νερό σε σχέση με άλλους. Τέλος, σε περιπτώσεις συσσώρευσης κατιόντων στο εσωτερικό των ζεόλιθων μπορεί να γίνει φραγή των καναλιών τους.

2.1.5 Χρήσεις ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν επιβαρυνθεί από ραδιενεργά στοιχεία [33], για την βελτίωση των πόσιμων υδάτων και μη αλλά και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και αμμωνιακών [34]. Μπορούν επίσης να απομακρύνουν οσμές, αέρια και χημικές ενώσεις, καθώς και να χρησιμοποιηθούν για την αποσκλήρυνση υδάτων και την βελτίωση υγροτόπων [34]. Οι ζεόλιθοι μπορούν να μειώσουν το φαινόμενο του ευτροφισμού και να ρυθμίσουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο. Ακόμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρδευτικές πηγές με ποσοστό εξοικονόμησης άρδευσης ύδατος έως 50% [35], ως εδαφοβελτιωτικά αλλά και ως λιπάσματα βραδείας απελευθέρωσης [36] αφού συμβάλουν στην ανάπτυξη των φυτών και γενικότερα στην απόδοση των καλλιεργειών χρησιμοποιούνται και ως φίλτρα καθώς συγκρατούν ρύπους από το νερό και τον αέρα. Επίσης, λειτουργούν ως δεξαμενές νερού [37] και προσδίδουν το νερό που περιέχεται στα κανάλια τους μέσα στα φυτά, τα οποία το αντλούν μέσω των ριζών τους.

Μια ακόμα χρήση είναι στον τομέα της κτηνοτροφίας, όπου προστίθενται σε ζωοτροφές αφού συμβάλλουν στην απορρόφηση τοξικών ουσιών και παρέχουν θρεπτικές ουσίες στα εκτρεφόμενα ζώα. Επίσης, ζεόλιθοι αξιοποιούνται και σε ενυδρεία καθώς απομακρύνουν την αμμωνία την οποία παράγουν οι ίδιοι έπειτα από μεταβολικές διαδικασίες και θεωρείται επιβλαβής για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Οι ζεόλιθοι μπορούν να απορροφήσουν και την βενζίνη. Συγκεκριμένα, οι τροποποιημένοι κλινοπτιλόλιθοι με τεταρτοταγείς αμινικές αλυσίδες, παρουσία νερού, έχουν δυνατότητα προσρόφησης του βενζόλιου, του ξυλόλιου και του τολουόλιου [38]. Επιπρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί και στην βιομηχανία, συγκεκριμένα στον καθαρισμό πετροχημικών αγωγών, στην παραγωγή και εξυγίανση φυσικού αερίου, στην απομάκρυνση ατμών υδραργύρου από το φυσικό αέριο, ως καταλύτες στην διύλιση πετρελαίου και στην παραγωγή υγρών καυσίμων υψηλού βαθμού οκτανίων.

Στον τομέα της υγείας, εκμεταλλεύτηκαν ως συμπλήρωμα διατροφής για αποτοξίνωση του ανθρώπινου οργανισμού από βαρέα μέταλλα και για την καταπολέμηση αλλεργιών. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι ζεόλιθοι έχουν την ιδιότητα να προσροφούν ενδοκρινείς διαταράκτες όπως η δισφαινόλη-A (Bisphenol A, BPA) από υδατικά διαλύματα [39] ενώ άλλες έχουν αναδείξει ότι ζεόλιθοι έχουν θετική επίδραση κατά του καρκίνου. Ειδικότερα αγωγή με κλινοπτιλόλιθο που είχε γίνει σε ποντίκια και σκύλους οι οποίοι υπέφεραν από διαφόρους τύπους καρκινικών όγκων, ελάττωσε το μέγεθος των όγκων και παράτεινε το προσδόκιμο ζωής.

Αξιοσημείωτη είναι η προτεινόμενη χρήση των ζεόλιθων στην κατεργασία βιομηχανικών, αγροτικών υγρών αποβλήτων και αστικών λυμάτων λόγω των προσροφητικών τους ικανοτήτων [40]. Παρόλα αυτά η χρήση τους σε μεγάλη κλίμακα βιομηχανικού επιπέδου δεν έχει ευρεία εφαρμογή λόγω του κόστους κατασκευής των συνθετικών και των τροποποιημένων φυσικών ζεόλιθων με πιο ενισχυμένες ιδιότητες [41]. Τα βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν μεγάλη τοξικότητας και προκαλούν βιοσυσσώρευσης και η απομάκρυνσή τους με την χρήση ζεόλιθων βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο. Ωστόσο έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες λόγω της C.E.C. ιδιότητας, του χαμηλού κόστους και της αφθονίας των ζεόλιθων [42]. Αναλυτικότερα, κλινοπτιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σιδήρου, χρωμίου και χαλκού σε υδατικό διάλυμα, με υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης 95,4%, 85,1% και 96% αντίστοιχα. Το διάλυμα αυτό προσομοίωνε απόβλητα γραφικής βιομηχανίας για

την πιθανή εφαρμογή του στην επεξεργασία αυτών των αποβλήτων σε βιομηχανική κλίμακα [43]. Ακόμη, φυσικός ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί σαν υλικό επένδυσης σε συνδυασμό με μπετονίτη σε ΧΥΤΑ ώστε να απομακρυνθεί το Cu από τα στραγγίσματα [44]. Σε περιοχές όπου η άρδευση γίνεται από επαναχρησιμοποιούμενο νερό από ΕΕΛ (εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων) τα άλατα βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις και μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στις καλλιέργειες. Με την διαδικασία της ιονταλλαγής και της προσρόφησης μπορούν να αφαιρεθούν τα ιόντα νατρίου (Na^+) από τα υγρά απόβλητα και έτσι το νερό που προκύπτει μετά την επεξεργασία είναι κατάλληλο για επαναχρησιμοποίηση [41].

Ενεργοποιημένος συνθετικός ζεόλιθος Υ από μπετονίτη, με hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), έχει εφαρμοστεί για την προσρόφηση οργανικών ρύπων (TOC) από υγρά λύματα βιομηχανίας ολεφινών, με ποσοστό απομάκρυνσης 89% [29]. Ακόμη, αναερόβιος αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης (Anaerobic Fluidized Bed Bioreactor, AFBR) σε συνδυασμό με αναερόβιο ρευστοποιημένο αντιδραστήρα μεμβράνης (Anaerobic Fluidized Membrane Bioreactor, AFMBR) σε σειρά με φυσικό ζεόλιθο ως βιοφορέα, έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία οικιακών υγρών αποβλήτων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων COD, BOD και SS που επετεύχθησαν ήταν 84%, 87% και 96% αντίστοιχα [47]. Ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί, είτε με ενεργοποίηση είτε χωρίς, για την αντιμετώπιση ρύπων από υγρά απόβλητα ορυχείων, αστικών λυμάτων, στραγγισμάτων ΧΥΤΑ, απορριφθέντων ραδιενεργών λόγω πυρηνικών ατυχημάτων ή για την απομάκρυνση ραδιενεργών στοιχείων από υγρά απόβλητα πυρηνικών εγκαταστάσεων και ως ιοντοεναλλάκτες λυμάτων δημοτικών αποχετεύσεων [48],[32]. Επιπρόσθετα, ελληνικός φυσικός ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με χλωριούχο πολυαργίλιο (polyaluminium chloride, PAC) για την επεξεργασία λυμάτων στην βιομηχανική περιοχή της Σίνδου στη Θεσσαλονίκη και ως αποτέλεσμα είχαν άοσμο καθαρό νερό [49]. Για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Fe, Cr και Cu) σε υγρά απόβλητα γραφικής βιομηχανίας εφαρμόστηκε η ιδιότητα της προσρόφησης και η επιλεκτικότητα του ζεόλιθου ακολούθησε τη σειρά $\text{Fe} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Cu}$ [40].

Ο φυσικός ζεόλιθος εφαρμόστηκε πειραματικά ως μέσο προσρόφησης της αμμωνίας από υγρά απόβλητα και αργότερα για την απελευθέρωση N μέσω της ιδιότητας της εκρόφησης σε καλλιέργειες του *Arthrospira Platensis* (μικροάλγη/κυανοβακτήριο) ως μέσο παραγωγής βιομάζας [51]. Έχει γίνει επίσης εφαρμογή του κλινοπτιλόλιθου για την επεξεργασία στραγγισμάτων ΧΥΤΑ ως προς την απομάκρυνση αμμωνιακών μέσω ανταλλαγής ιόντων [52]. Επιπλέον, ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητής σε συνδυασμό με έναν δεύτερο, το ZELIAC, σε σύστημα CW (Constructed Wetland) για την συνδυαστική επεξεργασία στραγγισμάτων ΧΥΤΑ και αστικών λυμάτων, με ποσοστό απομάκρυνσης του $\text{NH}_3\text{-N}$ σε 99,2% [53]. Τέλος, έχει επιτευχθεί συνδυαστική εφαρμογή αντιδραστήρα SBR με αερόβιες συνθήκες και προσρόφηση σε ζεόλιθο για την επεξεργασία στραγγισμάτων ΧΥΤΑ με ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης $\text{NH}_3\text{-N}$ ενώ αποτελεί μία εφικτή τεχνική για την επεξεργασία στραγγισμάτων ΧΥΤΑ [54].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Χαρακτηρισμός υλικών

3.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας και απώλειας πύρωσης

➤ Προσδιορισμός Υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας ζυγίστηκαν ποσότητες ιπτάμενης τέφρας σε ειδικά δοχεία και τοποθετήθηκαν στον φούρνο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 105-110°C, ώστε να υποστούν ξήρανση. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να εξισωθεί η θερμοκρασία τους με τη θερμοκρασία του δωματίου και έπειτα ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό υγρασίας του υλικού, μέσω της απώλειας της μάζας χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

Όπου:

W_{in} : η αρχική καθαρή μάζα του δείγματος σε gr

W_{out} : η τελική καθαρή μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

➤ Προσδιορισμός τέφρας

Μέσω της τέφρας παρέχονται στοιχεία για την περιεκτικότητα του λιγνίτη σε ανόργανα συστατικά. Όπως η υγρασία, έτσι και η τέφρα ανήκει στα αδρανή συστατικά του καυσίμου. Ως τέφρα ορίζεται το στερεό υπόλειμμα που παραμένει μετά την καύση του δείγματος σε θερμοκρασία περίπου 570°C. Κατά την καύση λαμβάνουν χώρα διάφορες αλλαγές βάρους όπως απώλεια υγρασίας, CO₂, ανθρακούχων ενώσεων κτλ. Για το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινα χωνευτήρια χωρίς το καπάκι τους, στα οποία τοποθετήθηκε 1g του εκάστοτε υλικού. Στη συνέχεια, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και παρέμειναν στους 550±25°C για μία ώρα. Τέλος, το δείγμα τοποθετήθηκε στο ξηραντήρα και αφού έφτασε σε θερμοκρασία δωματίου ζυγίστηκε ξανά. Με τον παρακάτω τύπο υπολογίστηκε το ποσοστό τέφρας ως εξής:

$$\text{Τέφρα \%} = \left[\frac{A - B}{C} \right] \cdot 100$$

Όπου :

A: μάζα χωνευτηρίου και τέφρας σε gr

B: μάζα χωνευτηρίου σε gr

C: αρχική μάζα δείγματος σε gr

➤ Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης (LOI%)

Κατά την απώλεια πύρωσης απομακρύνεται διοξείδιο του άνθρακα, κρυσταλλικά νερά, τα υδροξύλια των ενώσεων και οι οργανικές ουσίες. Αρχικά ζυγίζονται περίπου 3gr ιπτάμενης λιγνιτικής τέφρας, τοποθετούνται σε πορσελάνινο δοχείο και καίγονται στους 1050°C για μια ώρα. Το δοχείο ζυγίζεται ξανά, ενώ η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\text{Απώλεια πύρωσης \%} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

Όπου :

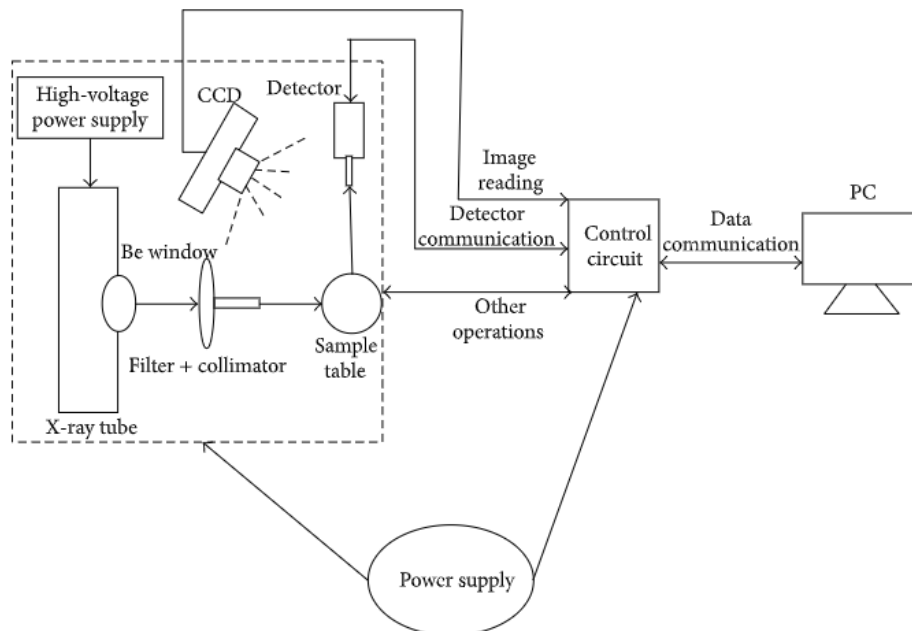
W_{in} : η αρχική μεικτή μάζα του δείγματος σε gr

W_{out} : η τελική μεικτή μάζα του δείγματος μετά την πυρόλυση σε gr

3.1.2 Χημική ανάλυση με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) ανήκει στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης και στηρίζεται στην αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ύλης. Είναι μια μη καταστρεπτική, γρήγορη, πολυστοιχειακή, ιδιαίτερα ακριβής και φιλική προς το περιβάλλον ανάλυση σε σύγκριση με άλλες μεθόδους στοιχειακής ανάλυσης. Το φασματόμετρο έχει σχεδιαστεί σύμφωνα με το νόμο του Mosely. Το σύστημα αποτελείται από ένα τροφοδοτικό, ένα υποσύστημα φωτεινής διαδρομής, ένα κύκλωμα ελέγχου και έναν προσωπικό υπολογιστή (PC) (Εικόνα 7). Η φασματομετρία φθορισμού ακτινών X (XRF) χρησιμοποιεί πρωτογενή φωτόνια ακτινών X ή άλλα μικροσκοπικά σωματίδια για να διεγείρει τα άτομα στο υλικό ώστε να παράγουν δευτερεύουσες ακτίνες φθορισμού και να γίνει η ανάλυση. Η αναλυτική διαδικασία περιλαμβάνει ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις.

Αναλυτικότερα, το υποσύστημα φωτεινής διαδρομής είναι υπεύθυνο για την εκπομπή, λήψη και μέτρηση των φωτονίων φθορίζουσας ακτινοβολίας. Πιο συγκεκριμένα, παρέχεται ισχύς υψηλής τάσης στον σωλήνα ακτινών X για να εκπέμψει μια πρωτογενή ακτινοβολία, η οποία ακτινοβολεί το δείγμα. Το δείγμα διεγείρεται για να εκπέμψει φθορίζουσα ακτινοβολία, η οποία λαμβάνεται από έναν ανιχνευτή ακτινών. Υπάρχουν δυο τρόποι διέγερσης, η άμεση και η έμμεση. Η άμεση διέγερση είναι μια διαδικασία με την οποία άτομα σε ένα δείγμα διεγείρονται από πρωτογενή φωτόνια από εξωτερικές πηγές, όπως σωλήνα ακτινών X, ραδιενεργή πηγή ή δέσμη ακτινοβολίας Synchrotron (SR), για την παραγωγή πρωτογενούς φθορισμού. Η άλλη εναλλακτική είναι η έμμεση διέγερση, κατά την οποία ο παρατηρούμενος φθορισμός παράγεται ως δευτερεύουσα διαδικασία από φωτόνια ή σωματίδια (ηλεκτρόνια) που προέρχονται από άμεση διέγερση ή άλλες δευτερεύουσες διεργασίες εντός του δείγματος. Στη συνέχεια, ο ανιχνευτής ταξινομεί τα λαμβανόμενα φωτόνια σύμφωνα μέσω της ενέργειας και μετρά τον αριθμό των φωτονίων που αντιστοιχούν σε διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Τέλος, στέλνει τα αποτελέσματα στον υπολογιστή, ο οποίος ολοκληρώνει τις ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις [6].



Εικόνα 7: Διάταξη ED-XRF φασματοφωτομετρου [6].

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

Η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό κρυσταλλικών υλικών, ορυκτών, πετρωμάτων, ιζημάτων και διαφόρων γεωλογικών υλικών. Ακόμα, μπορεί να προσδιορίσει την αναλογία διαφόρων ορυκτών που είναι πιθανόν να περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα και να δώσει πολλές χρήσιμες πληροφορίες όπως τον βαθμό κρυσταλλικότητας, τον προσανατολισμό των κρυστάλλων αλλά και το περιεχόμενο σε άμορφη φάση. Η μέθοδος αυτή είναι μη καταστρεπτική και στηρίζεται στην περίθλαση ακτίνων X πάνω στους κρυσταλλικούς κόκκους του δείγματος. Σε πρώτη φάση η λυχνία παραγωγής ακτίνων X του οργάνου εκπέμπει δέσμη ακτίνων πάνω στο δείγμα υπό γνωστή γωνία και τα κρυσταλλικά πλέγματα του δείγματος ανακλούν τις ακτίνες. Κατά την ανάκλασή τους, η δέσμη των ακτίνων-X αποκτά μία αποκλίνουσα πορεία και καταλήγει στον απαριθμητή. Έπειτα, μετρώντας με το γωνιόμετρο την απόκλιση της γωνίας ανάκλασης και με χρήση της εξίσωσης του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Όπου :

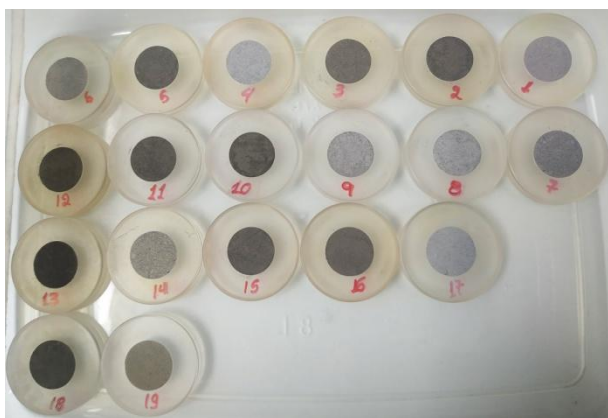
n: ένας ακέραιος αριθμός

θ: γωνία περίθλασης

d: απόσταση μεταξύ των πλεγμάτων κρυσταλλικής ανάλυσης

λ: μήκος κύματος

υπολογίζεται το μήκος κύματος, σύμφωνα με το οποίο προκύπτει το ακτινογράφημα των κρυσταλλικών ουσιών που βρίσκονται στο δείγμα. Για την ερμηνεία και κατανόηση του ακτινογράμματος έχουν δημιουργηθεί βάσεις δεδομένων οι οποίες περιέχουν κρυσταλλογραφικά δεδομένα και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα λαμβανόμενα φάσματα του υπό εξέταση δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζονται οι ενώσεις και οι μορφές τους, καθώς οι βάσεις δεδομένων περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες αναφορές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Σε πειραματικό επίπεδο χρειάστηκε περίπου 0,5gr, το οποίο αναμείχτηκε με μερική ποσότητα κορουνδίου και στη συνέχεια κονιορτοποιήθηκε και τοποθετήθηκε σε ειδικό πλαστικό δειγματοφορέα (Εικόνα 8) όπου του ασκήθηκε ελάχιστη πίεση ώστε να αποκτήσει επίπεδη και λεία επιφάνεια.



Εικόνα 8: Πλαστικοί δειγματοφορείς.

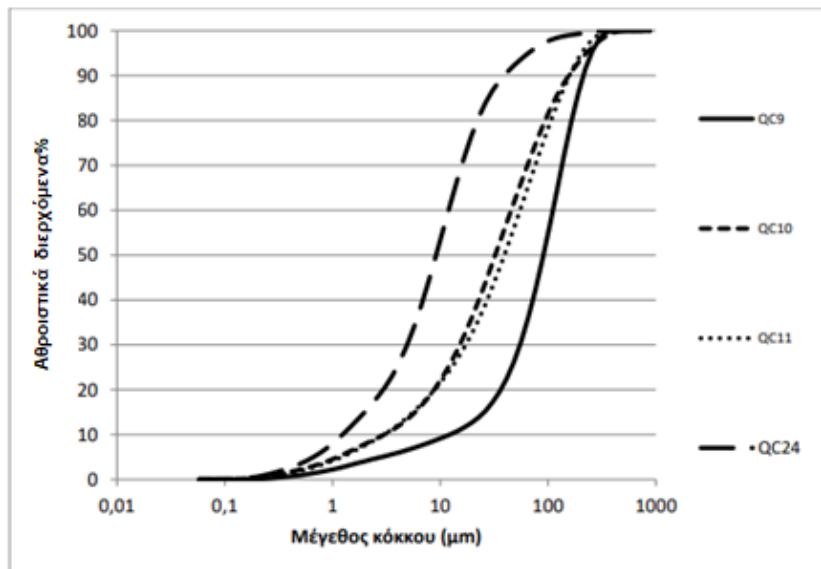


Εικόνα 9: Διάταξη XRD περιθλασιόμετρο.

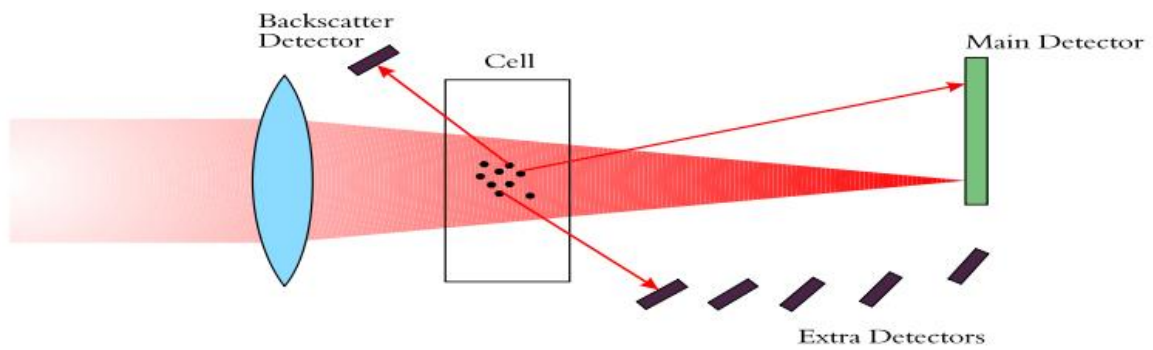
3.1.4 Κοκκομετρία ιπτάμενης τέφρας

Η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων laser, με την βοήθεια του συστήματος “Mastersizer S” της εταιρίας Malvern instruments, στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού της Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Με χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων laser μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (d_v), ενώ το εύρος μεγεθών που μετριέται περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια (από 1000-0,1 μ m) τα οποία δεν μπορούν να υπολογιστούν εύκολα με άλλες μεθόδους. Η μέθοδος βασίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτίνων από αιωρούμενα σωματίδια. Όταν η ακτίνα laser διέρχεται από το αναλυθέν δείγμα ανακλάται, σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών αυτών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που διερευνώνται. Πέραν του μεγέθους όμως, εξίσου σημαντική είναι και η πυκνότητα για την διέλευση της ακτίνας laser. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε αθροιστικές καμπύλες διερχόμενων μεγεθών σε συνάρτηση με το μέγεθος των κόκκων όπως ακριβώς και στο παράδειγμα της Εικόνας 10. Οι βασικές μονάδες από τις οποίες αποτελείται ο αναλυτής είναι:

- Οπτική μονάδα μέτρησης η οποία αποτελείται από:
 - Τον πομπό που περιλαμβάνει την μονάδα laser
 - Τον δέκτη που περιλαμβάνει τον ανιχνευτή
 - Το κελί μέτρησης
 - Τον φακό που αναλύει κόκκους (0,5-880 μ m)
- Μονάδα αιώρησης του δείγματος όπου διασπείρεται το υπό εξέταση υλικό μέσα σε αλκοόλη. Η μονάδα αυτή περιλαμβάνει ένα σύστημα υπερήχων και ανάδευσης για τη διασπορά των συνεκτικών υλικών αλλά και για την αποφυγή κροκίδωσης των κόκκων. Κατά την μέτρηση το αιώρημα με τη βοήθεια μιας αντλίας, κυκλοφορεί συνεχώς μεταξύ του κελιού μέτρησης και της δεξαμενής.
- Σύστημα υπολογιστή στο οποίο έχει εγκατασταθεί το λογισμικό της Malvern, για τον έλεγχο της λειτουργίας του κοκκομετρικού αναλυτή Mastersizer και την λήψη δεδομένων. Ακόμα έχει συνδεθεί και ένας εκτυπωτής όπου τυπώνονται τα αποτελεσμάτων με σκοπό την ανάλυση τους.



Εικόνα 10: Καμπύλη αποτελεσμάτων κοκκομετρικής ανάλυσης.



Εικόνα 11: Περιγραφή λειτουργίας του αναλυτή Mastersizer S [7].



Εικόνα 12: Πειραματική διάταξη αναλυτή Mastersizer S της Malvern.

3.2 Σύνθεση ζεόλιθων

3.2.1 Πειραματική μεθοδολογία

Κατά την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας διεξήχθησαν πειράματα πυρόλυσης για την εύρεση του υλικού (αρχική ή πλυμένη τέφρα) και των βέλτιστων συνθηκών βάσει των οποίων πραγματοποιήθηκαν τα κύρια πειράματα. Στόχος ήταν η δημιουργία συνθετικού ζεόλιθου από ιπτάμενη τέφρα λιγνιτικής προέλευσης.

Για τα πειράματα πυρόλυσης, χρησιμοποιήθηκε αρχική τέφρα και τέφρα που είχε επεξεργαστεί σε λουτρό υπερήχων (πλυμένη). Έπειτα έγινε χρήση της μεθόδου φασματομετρία φθορισμού ακτινών Χ (XRF) προκειμένου να βρεθεί η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν τον λόγο πυριτίου-αργιλίου ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) που πρέπει να τηρηθεί.

Σε επόμενη φάση έγινε χρήση του προγράμματος Minitab το οποίο πρότεινε ένα πρόγραμμα πειραματικού σχεδιασμού 32 πειραμάτων και διαγράμματα τριών διατάσεων με βάση τα οποία βρέθηκαν οι παράμετροι. Σύμφωνα με τον σχεδιασμό, που προτάθηκε επιλέχθηκε να γίνουν τα μισά συν ένα ενδιάμεσο (1/2 fractional) άρα, προκύπτουν 17 πειράματα για συντομία χρόνου. Για όλα τα πειράματα έγινε επανάληψη δυο φορές και έπειτα υπολογίστηκε ο μέσος όρος. Έγινε ξανά ανάλυση (XRF) ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο άλλαξε η χημική σύσταση της τέφρας έπειτα από την επεξεργασία, την ορυκτολογική ανάλυση με περίθλαση (XRD) ώστε να εξεταστεί αν άλλαξε η κρυσταλλική δομή των επεξεργασμένων δειγμάτων αλλά και την εύρεση της ειδικής επιφάνειας (B.E.T). Στόχος των 17 πειραμάτων ήταν η εύρεση της ποσότητας τέφρας, της θερμοκρασίας, της ποσότητας και της μορφής του υδροξειδίου του νατρίου καθώς και του χρόνου παραμονής στον υδροθερμικό αντιδραστήρα.

Συμπερασματικά και έπειτα από τα παραπάνω αποτελέσματα των αναλύσεων πραγματοποιήθηκε ένα δεύτερο σετ πέντε πειραμάτων στα τέσσερα εκ των οποίων χρησιμοποιήθηκε πλυμένη τέφρα, δηλαδή τέφρα που έχει αναμειχτεί με HCl συγκέντρωσης 5N και έχει μπει στους υπέρηχους και υδροξείδιο του νατρίου σε πελέτες δηλαδή σε στερεή μορφή. Στο πέμπτο πείραμα έγινε χρήση αρχικής τέφρας και στερεού NaOH. Όλα τα δείγματα μπήκαν στο φούρνο για μια ώρα στους 550°C, έπειτα αναδεύτηκαν, παρέμειναν σε ηρεμία, τοποθετήθηκαν στον υδροθερμικό αντιδραστήρα στους 150°C, έγινε ξανά ανάδευση για 30 λεπτά και τέλος φυγοκέντρωση. Οι ώρες ανάδευσης (24h ή 1h), ηρεμίας (24h ή 1h) και παραμονής στο υδροθερμικό αντιδραστήρα (6h, 8h και 10h) διαφέρουν ανάλογα με το πείραμα. Τέλος, έγιναν ξανά αναλύσεις XRF, XRD και B.E.T.

C5	C6	C7	C8	C9
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	L/S	temperature	time	CaO
4,3	4	90	2	3,67
6,3	2	150	6	3,67
4,3	2	90	2	40,56
4,3	4	90	6	40,56
5,3	3	120	4	22,09
4,3	4	150	6	3,67
6,3	2	90	2	3,67
4,3	2	150	6	40,67
4,3	2	150	2	3,67
6,3	4	150	6	40,67
6,3	2	150	2	40,67
6,3	4	90	6	3,67
6,3	2	90	6	40,67
6,3	4	90	2	40,67
4,3	2	90	6	3,67
4,3	4	150	2	40,67
6,3	4	150	2	3,67

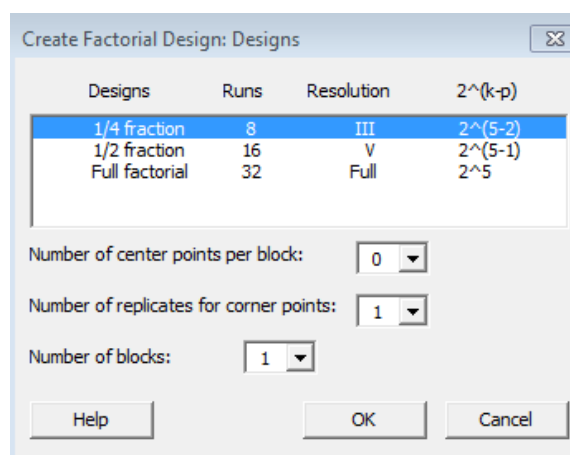
Εικόνα 13: Πίνακας όπου φαίνονται τα 17 πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά το πρώτο στάδιο επεξεργασίας.

Πειραματικός σχεδιασμός (factorial design)

Υπάρχουν δυο είδη πειραματικού σχεδιασμού ο πλήρης σχεδιασμός (full factorial) και ο τμηματικός σχεδιασμός (fractional factorial). Στην παρούσα εργασία επιλέχτηκε ο τμηματικός σχεδιασμός γιατί πρώτον, δεν αποτελούσε βασικό μέρος της πειραματικής διαδικασίας αλλά ως στόχο είχε απλά την εύρεση των βασικών παραμέτρων. Δεύτερον, με τη μέθοδο αυτή εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων, πράγμα το οποίο δεν θα μπορούσε να εξεταστεί με τον πλήρη σχεδιασμό.

Ο τμηματικός πειραματικός σχεδιασμός είναι αναμφισβήτητα ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος σχεδιασμός σε πειραματικές έρευνες και χρησιμοποιείται κυρίως για τον αρχικό έλεγχο της επίδρασης των παραγόντων σε ένα πείραμα. Τέτοιοι σχεδιασμοί είναι καλές εναλλακτικές λύσεις σε σχέση με ένα πλήρη πειραματικό σχεδιασμό, ειδικά αν πρόκειται για το αρχικό στάδιο ενός έργου και θεωρείται ένα προσεκτικά καθορισμένο και αντιπροσωπευτικό υποσύνολο ενός πλήρους πειραματικού σχεδιασμού. Στους τμηματικούς σχεδιασμούς, ο αριθμός των πειραμάτων μειώνεται κατά έναν αριθμό p σύμφωνα με ένα σχέδιο 2^{k-p} . Στον σχεδιασμό που χρησιμοποιείται πιο συχνά, πραγματοποιείται η 'σχεδίαση' μισού τμηματικού σχεδιασμού ($p=1$), δηλαδή ακριβώς το ήμισυ των πειραμάτων που απαιτούνται για ένα πλήρη σχεδιασμό.

Ο τμηματικός πειραματικός σχεδιασμός βασίζεται σε μια αλγεβρική μέθοδο που υπολογίζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων στη συνολική διακύμανση με λιγότερο αριθμό πειραμάτων από ότι έναν πλήρη πειραματικό σχεδιασμό. Τέτοιοι σχεδιασμοί είναι χρήσιμοι όταν ο αριθμός των πιθανών παραγόντων είναι σχετικά μεγάλος, διότι μειώνει τον συνολικό αριθμό πειραμάτων που απαιτούνται για το συνολικό πείραμα. Ωστόσο, μειώνοντας κατά πολύ τον αριθμό των πειραμάτων, ο σχεδιασμός δεν είναι σε θέση να αξιολογήσει ανεξάρτητα την επίδραση όλων των παραγόντων [55].



Εικόνα 14: Πίνακας του λογισμικού Minitab όπου φαίνεται το είδος του πειραματικού σχεδιασμού που χρησιμοποιήθηκε.

3.2.2 Παράμετροι υπό διερεύνηση

- Λόγος πυριτίου προς αλούμινα ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Έπειτα από τις πρώτες αναλύσεις XRF βρέθηκε ότι ο λόγος πυριτίου προς αλούμινα για την αρχική τέφρα είναι 4,27, για την πλυμένη (αρχική τέφρα που έχει επεξεργαστεί στους υπέρηχους) είναι 6,27 και για το ενδιάμεσο σημείο (midpoint) είναι 5,3. Με βάση αυτές τις αναλογίες ο λόγος προσαρμόστηκε σύμφωνα με την περιεκτικότητα σε ασβέστιο που ήταν επιθυμητό να υπάρχει.

Πίνακας 5: Αναλογία αρχικής τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.

Αρχική τέφρα				
	%καθαρό βάρος	Μοριακό βάρος	molarity	Αναλογία
SiO₂	44,494	60	0,742	4,27
Al₂O₃	17,708	102	0,174	

Πίνακας 6: Αναλογία πλυμένης τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.

Πλυμένη τέφρα, 5N				
	%καθαρό βάρος	Μοριακό βάρος	molarity	Αναλογία
SiO₂	56,934	60	0,949	6,27
Al₂O₃	15,423	105	0,151	

- Λόγος στερεού προς υγρό (S/L)

Ο λόγος στερεό προς υγρό κυμάνθηκε από 2 έως 4 γιατί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η δημιουργία ζεόλιθου ήταν πιο ευνοϊκή σε αυτές τις αναλογίες.

- Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο από όλους την παραγωγή ζεόλιθου. Οι τιμές που πήρε κατά την διάρκεια των πειραμάτων ήταν, μετά από βιβλιογραφικό έλεγχο, από 90 °C έως 150°C.

- Χρόνος

Ο χρόνος είναι ένας εξίσου σημαντικός παράγοντας αφού καθόριζε πόση ώρα θα παραμείνει το δείγμα εντός του υδροθερμικού αντιδραστήρα υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι τιμές που πήρε ήταν από 2 έως 6 ώρες.

➤ Περιεκτικότητα σε ασβέστιο

Η περιεκτικότητα σε ασβέστιο κυμάνθηκε από 3,67 έως 40,5. Το οξείδιο του ασβεστίου ελέγχθηκε ως παράμετρος γιατί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι δημιουργεί νέες ενώσεις παρεμποδίζοντας την δημιουργία ζεόλιθου. Για αυτό το λόγο είναι σημαντικό να ρυθμιστεί η περιεκτικότητα μέσω πλύσης με HCl που απομακρύνει το οξείδιο του ασβεστίου.

3.2.3 Προετοιμασία υλικών

Προκειμένου να διεξήχθη το πρώτο σετ πειραμάτων, δηλαδή 17 περάματα τα οποία πρόεκυψαν μέσω του προγράμματος Minitab, έγινε πρώτα μια προετοιμασία των κύριων υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.

Αρχικά ζυγίστηκε περίπου 1gr τέφρας (αρχική) το οποίο μπήκε στο φούρνο στους 102°C για 24h ώστε να υποστεί ξήρανση και να απομακρυνθεί τυχόν υγρασία που μπορεί να περιείχε το δείγμα. Έπειτα παράχθηκε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 1N 10ml του οποίου αναμείχτηκαν με το υλικό που απέμεινε μετά την ξήρανση (~0,765gr) και στη συνέχεια το μείγμα μπήκε σε λουτρό υπέρηχων για τριάντα λεπτά. Με αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκε η πλυμένη τέφρα η οποία και χρησιμοποιήθηκε στα περισσότερα πειράματα που διεξήχθησαν. Μετά το πέρας των 30min, έγινε διήθηση των μειγμάτων χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί με μέγεθος πόρων 2-5μm. Τα υπολείμματα υπέστησαν ξήρανση στους 102°C για 24h. Τέλος, τα υπολείμματα της καύσης τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινα δοχεία και πυρολύθηκαν στους 550°C για 1h. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε προκειμένου τα δείγματα να δοθούν για χημική ανάλυση με τη χρήση του φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).

3.2.4 Υδροθερμική επεξεργασία

Ως υδροθερμική επεξεργασία εννοούμε το πρώτο σετ των 17 πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της πειραματικής επεξεργασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Όλα τα πειράματα έγιναν με διπλή επανάληψη, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν πανομοιότυπη και έπειτα βρέθηκε ο μέσος όρος τους.

ΠΕΙΡΑΜΑ 1

Ζυγιστήκαν 2gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 4ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 250°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 200ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 2

Ζυγιστήκαν 6gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 12ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 400ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 3

Ζυγιστήκαν 4gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 400ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 4

Ζυγιστήκαν 6gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 12ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 800ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 5

Ζυγιστήκαν 4gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 8ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι μέγιστος. Για αυτό έγινε διόρθωση του λόγου με προσθήκη 0,518gr σκόνης SiO_2 καθαρότητας 99,5%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 6

Ζυγιστήκαν 4gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι ο μέγιστος. Για αυτό έγινε διόρθωση του λόγου με προσθήκη 0,518gr σκόνης SiO_2 καθαρότητας 99,5%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 800ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 7

Ζυγιστήκαν 6gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 12ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 900ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 8

Ζυγιστήκαν 4gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 8ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 900ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 9

Ζυγιστήκαν 4gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 900ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 10

Ζυγιστήκαν 6gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 12ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 900ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 11

Ζυγιστήκαν 6gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 12ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος SiO₂/Al₂O₃ να είναι μέγιστος. Για αυτό έγινε διόρθωση του λόγου με προσθήκη 0,78gr σκόνης SiO₂ καθαρότητας 99,5%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 12

Ζυγιστήκαν 3,64gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 15,68ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος SiO₂/Al₂O₃ να είναι ο ελάχιστος. Για αυτό έγινε προσθήκη 0,28gr σκόνης Al₂O₃ καθαρότητας 100%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H₂O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 13

Ζυγιστήκαν 4gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 8ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι ο ελάχιστος. Για αυτό έγινε προσθήκη 0,307gr σκόνης Al_2O_3 καθαρότητας 100%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150 °C για 2h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 14

Ζυγιστήκαν 4gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 8ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/2. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι ο ελάχιστος. Για αυτό έγινε προσθήκη 0,037gr σκόνης Al_2O_3 καθαρότητας 100%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 90°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 15

Ζυγιστήκαν 4gr αρχικής τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι μέγιστος. Για αυτό έγινε διόρθωση του λόγου με προσθήκη 0,518gr σκόνης SiO_2 καθαρότητας 99,5%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρας της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 16

Το συγκεκριμένο πείραμα χαρακτηρίζεται ως ενδιάμεσο γιατί ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ είναι 5,3 δηλαδή ανάμεσα στο μέγιστο-6,27 και ελάχιστο-4,27. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα τέφρας αποτελούμενο από πλυμένη και αρχική τέφρα. Ζυγιστήκαν 4gr μείγματος τέφρας (2gr πλυμένη και 2gr αρχική) τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/3. Επειδή σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι ο ενδιάμεσος έγινε διόρθωση του λόγου, με προσθήκη 0,021gr σκόνης Al_2O_3 καθαρότητας 100%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 120°C για 4h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το

πέρασ της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

ΠΕΙΡΑΜΑ 17

Ζυγιστήκαν 4gr πλυμένης τέφρας τα οποία αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 5N, καθαρότητας 98% w/w και αναδεύτηκαν στην τράπεζα ανάδευσης για 30min. Ο λόγος στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Στο παρόν πείραμα σκοπός ήταν ο λόγος $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ να είναι ο ελάχιστος. Για αυτό έγινε προσθήκη 0,307gr σκόνης Al_2O_3 καθαρότητας 100%. Έπειτα το μείγμα τοποθετήθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα και θερμάνθηκε στους 150°C για 6h. Αφού ήρθε σε θερμοκρασία δωματίου, βγήκε από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε σε ειδικό δοχείο, αραιώθηκε με 1000ml H_2O και αναδεύτηκε ξανά για 1h. Μετά το πέρασ της ανάδευσης διηθήθηκε και τοποθετήθηκε στον φούρνο για ξήρανση (24h στους 102°C).

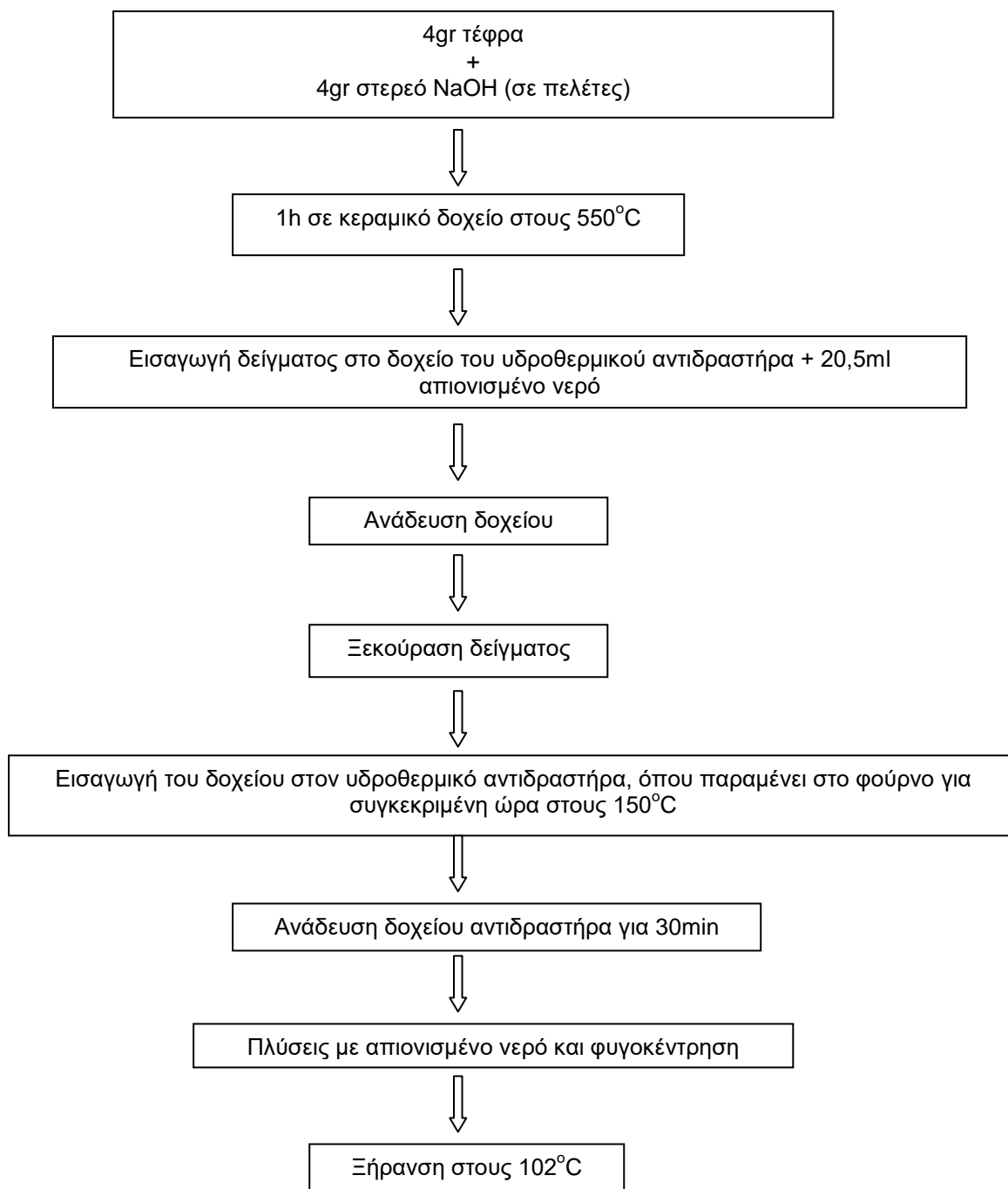
Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας πρώτου σετ πειραμάτων.

ΠΕΙΡΑΜΑ	ΑΡΧΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (gr)	ΠΡΟΣΘΗΚΗ SiO_2 (gr)	ΠΡΟΣΘΗΚΗ Al_2O_3 (gr)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (°C)	S/L	ΧΡΟΝΟΣ (h)
1°-αρχική	2	-	-	150	1/2	2
2°-αρχική	6	-	-	90	1/2	2
3°-αρχική	4,0305	-	-	90	1/4	6
4°-αρχική	6,0129	-	-	150	1/2	6
5°-αρχική	4	0,518	-	90	1/2	6
6°-αρχική	4	0,518	-	90	1/4	2
7°-πλυμένη	6,0268	-	-	90	1/2	2
8°-αρχική	4	-	-	90	1/2	6
9°-πλυμένη	4	-	-	150	1/4	2
10°-αρχική	6,0537	-	-	150	1/2	6
11°-αρχική	6	0,78	-	150	1/2	2
12°-πλυμένη	3,64	-	0,28	90	1/4	2
13°-πλυμένη	4	-	0,307	150	1/2	2
14°-πλυμένη	4	-	0,307	90	1/2	6
15°-αρχική	4,0177	0,518	-	150	1/4	6
16°-αρχική και πλυμένη	2+2	0,129 (για διόρθωση λόγου αρχικής τέφρας)	0,062(για διόρθωση λόγου πλυμένης τέφρας)	120	1/3	4
17°-πλυμένη	4	-	0,307	150	1/4	6

3.2.5 Θερμική κατεργασία-πύρωση

Έπειτα από την ολοκλήρωση του πρώτου σετ πειραμάτων και μετά την ανάλυση των διαγραμμάτων τριών διατάσεων προέκυψε ότι οι σημαντικότεροι παράγοντες ήταν η θερμοκρασία και ο χρόνος. Με χρήση της θερμικής κατεργασίας έγινε το δεύτερο σετ των πέντε πειραμάτων στα οποία και ακολουθηθήκαν τα ίδια βήματα, με αλλαγές μόνο στο χρόνο παραμονής στον υδροθερμικό αντιδραστήρα, στον χρόνο παραμονής στην τράπεζα ανάδευσης και στον χρόνο ξεκούρασης του δείγματος.

Η γενική διαδικασία είχε ως εξής:



ΠΕΙΡΑΜΑ 1-final

ΗΜΕΡΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr πλυμένης τέφρας και 4gr στερεού υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή το NaOH ήταν σε μορφή πελέτας κονιορτοποιήθηκε στο γουδί προκειμένου να γίνει σκόνη και έπειτα αναμείχτηκε πολύ καλά με την τέφρα. Στη συνέχεια το στερεό μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό σκεύος κωνικής μορφής, το οποίο αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ώστε το δείγμα να πυρωθεί στους 550°C για 1h. Όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου κονιορτοποιείται ξανά προκειμένου να σπάσει η μάζα που έχει δημιουργηθεί. Η σκόνη που προκύπτει τοποθετείται στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα μαζί με 20,5ml απιονισμένο νερό. Αναδεύεται για 1h στην τράπεζα ανάδευσης και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία για 24h.

ΗΜΕΡΑ 2

Μετά το πέρας των εικοσιτεσσέρων ωρών, το δείγμα τοποθετείται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παραμένει για 6h στους 150°C. Αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύεται για 30min και στην συνέχεια γίνονται πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το υγρό πλέον μείγμα τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείται φυγοκέντρηση για 5min στις 3000rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 2-final

ΗΜΕΡΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr πλυμένης τέφρας και 4gr στερεού υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή το NaOH ήταν σε μορφή πελέτας κονιορτοποιήθηκε στο γουδί προκειμένου να γίνει σκόνη και έπειτα αναμείχτηκε πολύ καλά με την τέφρα. Στη συνέχεια το στερεό μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό σκεύος κωνικής μορφής, το οποίο αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ώστε το δείγμα να πυρωθεί στους 550°C για 1h. Όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου κονιορτοποιείται ξανά προκειμένου να σπάσει η μάζα που έχει δημιουργηθεί. Η σκόνη που προκύπτει τοποθετείται στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα μαζί με 20,5ml απιονισμένο νερό. Αναδεύεται για 24h στην τράπεζα ανάδευσης και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία για 1h.

ΗΜΕΡΑ 2

Μετά το πέρας της ανάδευσης και της ηρεμίας, το δείγμα τοποθετείται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παραμένει για 6h στους 150°C. Αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύεται για 30min και στην συνέχεια γίνονται πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το υγρό πλέον μείγμα τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείται φυγοκέντρηση για 5min στις 3000rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 3-final

ΗΜΕΡΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr πλυμένης τέφρας και 4gr στερεού υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή το NaOH ήταν σε μορφή πελέτας κονιορτοποιήθηκε στο γουδί προκειμένου να γίνει σκόνη και έπειτα αναμείχτηκε πολύ καλά με την τέφρα. Στη συνέχεια το στερεό μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό σκεύος κωνικής μορφής, το οποίο αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ώστε το δείγμα να πυρωθεί στους 550°C για 1h. Όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου κονιορτοποιείται ξανά προκειμένου να σπάσει η μάζα που έχει δημιουργηθεί. Η σκόνη που προκύπτει τοποθετείται στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα μαζί με 20,5ml απιονισμένο νερό. Αναδεύεται για 24h στην τράπεζα ανάδευσης και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία για 1h.

ΗΜΕΡΑ 2

Μετά το πέρας των απαιτούμενων ωρών ανάδευσης και ηρεμίας, το δείγμα τοποθετείται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παραμένει για 8h στους 150°C. Αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύεται για 30min και στην συνέχεια γίνονται πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το υγρό πλέον μείγμα τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείται φυγοκέντρωση για 5min στις 3000rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος.

ΠΕΙΡΑΜΑ 4-final

ΗΜΕΡΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr πλυμένης τέφρας και 4gr στερεού υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή το NaOH ήταν σε μορφή πελέτας κονιορτοποιήθηκε στο γουδί προκειμένου να γίνει σκόνη και έπειτα αναμείχτηκε πολύ καλά με την τέφρα. Στη συνέχεια το στερεό μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό σκεύος κωνικής μορφής, το οποίο αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ώστε το δείγμα να πυρωθεί στους 550°C για 1h. Όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου κονιορτοποιείται ξανά προκειμένου να σπάσει η μάζα που έχει δημιουργηθεί. Η σκόνη που προκύπτει τοποθετείται στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα μαζί με 20,5ml απιονισμένο νερό. Αναδεύεται για 24h στην τράπεζα ανάδευσης και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία για 1h.

ΗΜΕΡΑ 2

Μετά το πέρας των απαιτούμενων ωρών ανάδευσης και ηρεμίας, το δείγμα τοποθετείται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παραμένει για 10h στους 150°C. Αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύεται για 30min και στην συνέχεια γίνονται πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το υγρό πλέον μείγμα τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείται φυγοκέντρωση για 5min στις 3000rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος.

ΗΜΕΡΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr αρχικής τέφρας και 4gr στερεού υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή το NaOH ήταν σε μορφή πελέτας κονιορτοποιήθηκε στο γουδί προκειμένου να γίνει σκόνη και έπειτα αναμείχτηκε πολύ καλά με την τέφρα. Στη συνέχεια το στερεό μείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό σκεύος κωνικής μορφής, το οποίο αντέχει τις υψηλές θερμοκρασίες, ώστε το δείγμα να πυρωθεί στους 550°C για 1h. Όταν το δείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου κονιορτοποιείται ξανά προκειμένου να σπάσει η μάζα που έχει δημιουργηθεί. Η σκόνη που προκύπτει τοποθετείτε στο δοχείο του υδροθερμικού αντιδραστήρα μαζί με 20,5ml απιονισμένο νερό. Αναδεύεται για 24h στην τράπεζα ανάδευσης και έπειτα αφήνεται σε ηρεμία για 1h.

ΗΜΕΡΑ 2

Μετά το πέρας των απαιτούμενων ωρών ανάδευσης και ηρεμίας, το δείγμα τοποθετείται στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παραμένει για 10h στους 150°C. Αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, αναδεύεται για 30min και στην συνέχεια γίνονται πλύσεις με απιονισμένο νερό. Το υγρό πλέον μείγμα τοποθετείτε σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείται φυγοκέντρηση για 5min στις 3000rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος.

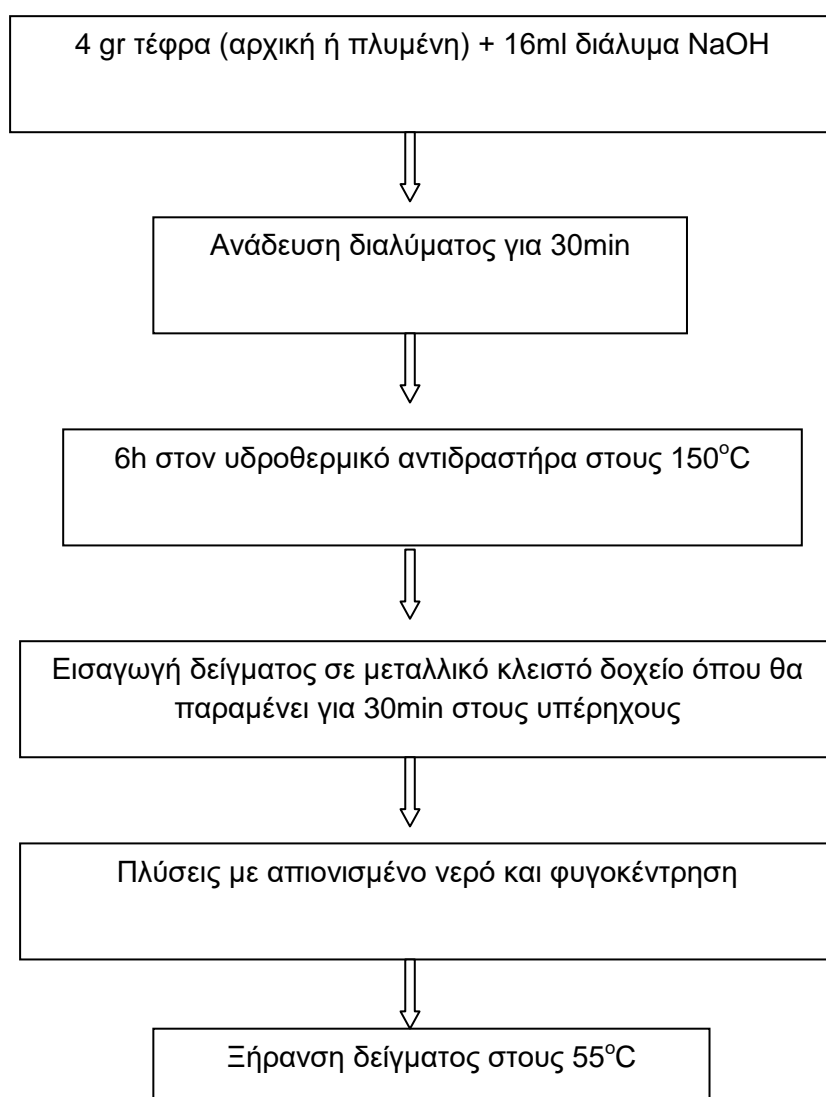
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας για το δεύτερο σετ πειραμάτων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ	ΑΡΧΙΚΗ ΠΟΣΟΤΗΤΑ (gr)	ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (h)	ΧΡΟΝΟΣ ΗΡΕΜΙΑΣ (h)	ΧΡΟΝΟΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ (h)
1°-πλυμένη	4,0045	1	24	6
2°-πλυμένη	4,0077	24	1	6
3°-πλυμένη	4,0254	24	1	8
4°-πλυμένη	4,0706	24	1	10
5°-αρχική	4,0056	24	1	10
ΣΤΑΘΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΣΤΟΥΣ 150°C				

3.2.6 Χρήση υπερήχων και υδροθερμική επεξεργασία

Έπειτα από την ολοκλήρωση των δυο σετ πειραμάτων και την μελέτη των αποτελεσμάτων της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα μετά την δεύτερη βελτίωση, δηλαδή το δεύτερο σετ πειραμάτων, δεν ήταν τα αναμενόμενα αφού παρατηρήθηκε μεγάλο ποσοστό άμορφου σχεδόν σε όλα τα πειράματα. Για αυτό το λόγο αποφασίστηκε να γίνει ένα νέο σετ δυο πειραμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πάνω από 30min δεν υπήρχε σημαντική επίδραση για αυτό επιλέχτηκε ο χρόνος 30min. Το στάδιο των υπερήχων πραγματοποιείται έπειτα από την υδροθερμική επεξεργασία γιατί με αυτή τη σειρά φάνηκε να έχει θετικότερη επίδραση.

Η επεξεργασία που ακολουθήθηκε ήταν ακριβώς η ίδια και στα δυο πειράματα και έχει ως εξής:



ΠΕΙΡΑΜΑ 1

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr πλυμένης τέφρας και αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου. Η αναλογία που λόγου στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Το υγρό μείγμα τοποθετήθηκε στην τράπεζα ανάδευσης όπου παρέμεινε για 30min. Έπειτα μεταφέρθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παρέμεινε για 6h στους 150°C. Όταν το μείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου μεταφέρεται σε ειδικό σιδερένιο δοχείο που κλείνει πολύ καλά και εισέρχεται στο λουτρό υπέρηχων όπου παραμένει για 30min. Στη συνέχεια τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείτε φυγοκέντρωση για 5min στις 250rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος στους 55°C.

ΠΕΙΡΑΜΑ 2

Αρχικά ζυγίστηκαν περίπου 4gr αρχικής τέφρας και αναμείχτηκαν με 16ml υδροξειδίου του νατρίου. Επειδή χρησιμοποιήθηκε αρχική τέφρα έγινε διόρθωση του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα προκειμένου ο λόγος να είναι ο μέγιστος, με την προσθήκη 0,518gr διοξειδίου του πυριτίου. Η αναλογία που λόγου στερεό προς υγρό που τηρήθηκε ήταν 1/4. Το υγρό μείγμα τοποθετήθηκε στην τράπεζα ανάδευσης όπου παρέμεινε για 30min. Έπειτα μεταφέρθηκε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα όπου παρέμεινε για 6h στους 150°C. Όταν το μείγμα φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου μεταφέρεται σε ειδικό σιδερένιο δοχείο που κλείνει πολύ καλά και εισέρχεται στο λουτρό υπέρηχων όπου παραμένει για 30min. Στη συνέχεια τοποθετείται σε ειδικά πλαστικά δοχεία (falcon) και πραγματοποιείτε φυγοκέντρωση για 5min στις 250rpm. Τέλος, γίνεται ξήρανση του δείγματος στους 55°C.



Εικόνα 15: Κεραμικό σκεύος που χρησιμοποιήθηκε για την πύρωση των δειγμάτων.



Εικόνα 16: Υδροθερμικός αντιδραστήρας.



Εικόνα 17: Πλαστικά δοχεία τύπου falcon που χρησιμοποιήθηκαν για την φυγοκέντρωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4:Αποτελέσματα και σχολιασμός

4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών

- Προσδιορισμός Υγρασίας

$$\text{Υγρασία \%} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

- Προσδιορισμός τέφρας

$$\text{Τέφρα \%} = \left[\frac{A - B}{C} \right] \cdot 100$$

Με την χρήση των παραπάνω τύπων και τη βοήθεια του excel έγινε υπολογισμός του ποσοστού της τέφρας. Η τελική καθαρή μάζα του δείγματος βρέθηκε αφαιρώντας από τη μεικτή μάζα το βάρος του φίλτρου που χρησιμοποιήθηκε κατά την διήθηση.

Πίνακας 9: Προσδιορισμός απόδοσης δειγμάτων.

Πειράματα	Μάζα φίλτρου (gr)	Αρχική καθαρή μάζα δείγματος (gr)	Τελική καθαρή μάζα δείγματος (gr)	Απόδοση %
1	1,596	2,000	1,611	80,55
2	1,573	6,000	5,665	94,42
3	1,590	4,030	3,701	91,85
4	1,648	6,013	5,236	87,09
5	2,420	4,000	3,828	95,72
6	2,494	4,000	3,541	88,53
7	2,553	6,026	4,211	69,87
8	2,470	4,000	3,500	87,51
9	2,428	4,000	3,519	87,99
10	2,441	6,053	5,664	93,57
11	2,413	6,000	6,019	88,79
12	2,311	3,640	3,307	84,37
13	2,437	4,000	3,855	89,52
14	2,388	4,000	3,848	89,35
15	2,452	4,017	3,936	86,79
16	2,355	4,000	3,829	91,37
17	2,378	4,000	3,524	81,83

➤ Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης

Με την χρήση του παρακάτω τύπου και τη βοήθεια του excel έγινε υπολογισμός του ποσοστού της απώλειας πύρωσης.

$$\text{Απώλεια πύρωσης \%} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

Πίνακας 10: Προσδιορισμός απώλειας πύρωσης.

Ονομασία	Αρχική μεικτή μάζα του δείγματος (gr)	Τελική μεικτή μάζα του δείγματος μετά την πυρόλυση (gr)	Ποσοστό απώλειας πύρωσης
Αρχική τέφρα	84,691	84,218	0,559
Πλυμένη τέφρα με HCl, 1N	90,933	90,625	0,339
Πλυμένη τέφρα με HCl, 3N	87,923	87,578	0,392
Μέσος Όρος			0,430

4.2 Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων (XRF)

Η μέτρηση των δειγμάτων έγινε με τρεις μεθόδους ώστε να βρεθεί ποια είναι η βέλτιστη. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η equa oxides, η P_acid majorel beads και P_inter ultra basic majorel. Για την παρασκευή των δειγμάτων αναμείχτηκαν 1,5gr τέφρας και 7,5gr LiT ενώ προστέθηκαν 5dr LiBr ώστε να γίνει σύντηξη. Η ανάλυση XRF έγινε προκειμένου να βρεθούν οι αναλογίες του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα ώστε να υπάρχει μέγιστη απόδοση σε ζεόλιθο.

Στους παρακάτω Πίνακες φαίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF) ανάλογα με τη μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί.

Οι κωδικές ονομασίες που φαίνονται παρακάτω είναι κοινές για όλες τις μεθόδους και αναφέρονται στα εξής:

FY1: αρχική τέφρα

FY2: αρχική τέφρα πλυμένη με HCl 1N

FY3: αρχική τέφρα πλυμένη με HCl 3N

FY3E: αρχική τέφρα πλυμένη με HCl 5N

Πίνακας 11: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη για την μέθοδο equa oxides.

equa oxides (πρώτη μέτρηση)																			
Δείγματα	R/R ₀ (%)	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 (%)	SO ₃ (%)	CoO((%)	BaO((%)	SrO (%)	TeO ₂ (%)	Br (%)	SYM (%)
FY1	8,6		1,06	45	0,58	0,08	8,11	6,84	26,84	1,9		0,06	8,77		0,06	0,05	0,05	1,03	98,74
FY2	8,3		1,59	20,02	1,01	0,1	12,92	13,04	43,78	2	0,21	0,07	4,39	0,06	0,09			0,64	99,28
FY3	8,1	1,2	2,31	6,65	1,28	0,07	11,71	14,22	59,66	1,9		0,08	0,19		0,08			0,49	99,35
FY3E	Εκτός τιμών περιεκτικότητας στα στοιχεία της equa oxides, ιδιαίτερα στο ποσοστό SiO ₂																		

Πίνακας 12: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη με τη μέθοδο equa oxides.

equa oxides (δεύτερη μέτρηση)																				
Δείγματα	R/R ₀ (%)	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 (%)	SO ₃ (%)	Nd ₂ O ₃ (%)	ZrO ₂ (%)	SrO (%)	TeO ₂ (%)	Br (%)	SYM (%)
FY1	8,7		1,1	46,39	0,63	0,07	8,34	5,75	26,47	1		0,05		8,76	0,06		0,05	0,05	1,03	98,72
FY2	7,7		1,59	20,18	1,03	0,08	13,12	12,45	43,7	2,2	0,18	0,07	0,07	4,39					0,66	99,06
FY3	8,2		2,37	6,85	1,26	0,07	12,32	14,47	59,81	2				0,2		0,05			0,52	99,04
FY3E	Εκτός τιμών περιεκτικότητας στα στοιχεία της equa oxides, ιδιαίτερα στο ποσοστό SiO ₂																			

Πίνακας 13: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel.

P_inter ultra basic majorel (πρώτη μέτρηση)													
Δείγματα	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 (PPM)	Cr ₂ O ₃ (PPM)	SUM (%)
FY1	0,51	1,08	40,58	0,33	0,06	6,12	11,26	28,56	3,44	0,95	645 PPM	427	92,977
FY2	0	1,54	16,58	0,65	0,08	11,23	17,34	43,79	3,27	0,46	829 PPM	728	95,096
FY3	0,91	2,03	5,28	0,87	0,07	11,14	18	57,66	3,18	0,11	0,12%	850	99,435

Πίνακας 14: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel.

P_inter ultra basic majorel (δεύτερη μέτρηση)													
Δείγματα	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 (PPM)	Cr ₂ O ₃ (PPM)	SUM (%)
FY1	0,75	1,09	40,98	0,33	0,06	6,07	11,47	29,16	3,68	0,97	563 PPM	404	94,6387
FY2	0,61	1,47	16,79	0,64	0,07	11,11	17,77	44,65	3,14	0,46	816 PPM	715	96,8831

Πίνακας 15: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads.

P_acid majorel beads (πρώτη μέτρηση)											
Δείγματα	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	2,17	1,7	3,36	1,08	0,04	7,73	15,49	57,18	2,17	0,14	91,06
FY3	2,6	1,87	5,39	1,13	0,06	10,01	17,01	56,4	2,34	0,24	97,05

Πίνακας 16: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads.

P_acid majorel beads (δεύτερη μέτρηση)											
Δείγματα	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	2,41	1,81	3,4	1,1	0,04	7,67	15,67	57,67	2,09	0,14	92,26
FY3	3,12	1,91	5,52	1,14	0,05	9,98	17,12	57,4	2,43	0,23	98,9

Παρατηρήσεις και συμπεράσματα σχετικά με τους παραπάνω Πίνακες:

- Η μέθοδος *equa oxides* είναι η ημιποσοτική μέθοδος του οργάνου χωρίς βαθμονόμηση. Αυτό σημαίνει ότι δεν έχει τόσο μεγάλη ακρίβεια και κάποια από τα στοιχεία είναι πιθανό να μην υπάρχουν (πχ TeO_2). Όσο αφορά το ποσοστό του Br που εμφανίζεται, οφείλεται στην προσθήκη του LiBr που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των τηγμάτων. Το ποσοστό αυτό γενικά διορθώνεται στο λογισμικό αλλά στην συγκεκριμένη μέθοδο δεν συμβαίνει αυτό. Παρόλα αυτά, η *equa oxides* θεωρείται αρκετά αξιόπιστη μέθοδος και είναι πολύ χρήσιμη καθώς εμφανίζει το ποσοστό SO_3 ενώ οι μέθοδοι βαθμονόμησης που έχουν δημιουργηθεί και χρησιμοποιούνται από το εργαστήριο του ΜΗΧΟΠ δεν περιλαμβάνουν το πυρίτιο.
- Η μέθοδος *P_acid majorel beads* αφορά σε όξινα πετρώματα ή υλικά με ποσοστά οξειδίου του πυριτίου μεγαλύτερα από 45%. Από την άλλη η *P_inter ultra basic majorel* αφορά σε πετρώματα ή υλικά βασικής σύστασης με ποσοστά οξειδίου του πυριτίου μικρότερα από το 45%.
- Όλα τα αποτελέσματα αφορούν σε πυρωμένο δείγμα στους 1050°C , πράγμα που σημαίνει ότι για να βρεθεί η σύσταση του αρχικού δείγματος πρέπει να γίνει αναγωγή των αποτελεσμάτων με βάση την απώλεια πύρωσης.

Επειδή ακριβώς έπρεπε να γίνει αναγωγή των αποτελεσμάτων με βάση την απώλεια πύρωσης (Πίνακας 10), παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες με τα αναγόμενα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας excel.

Πίνακας 17: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel έπειτα από την βαθμονόμηση.

P_inter ultra basic majorel beads (βαθμονόμηση δεύτερης μέτρησης)													
Ποσοτική Σύσταση(%)													
Δείγματα	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	0,750	1,090	40,960	0,330	0,060	6,070	11,470	29,160	3,680	0,970	0,056	0,040	94,637
FY2	0,610	1,470	16,790	0,640	0,070	11,110	17,770	44,650	3,140	0,460	0,082	0,072	96,863
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)													
Δείγματα	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	0,746	1,084	40,718	0,328	0,060	6,034	11,402	28,988	3,658	0,964	0,056	0,040	94,637
FY2	0,608	1,465	16,731	0,638	0,070	11,071	17,708	44,494	3,129	0,458	0,081	0,071	96,863

Πίνακας 18: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_inter ultra basic majorel έπειτα από την βαθμονόμηση.

P_inter ultra basic majorel beads (βαθμονόμηση πρώτης μέτρησης)													
Ποσοτική Σύσταση(%)													
Δείγματα	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	0,510	1,080	40,560	0,330	0,060	6,120	11,260	28,560	3,440	0,950	0,065	0,043	92,977
FY2	0,000	1,540	16,580	0,650	0,080	11,230	17,340	43,790	3,270	0,460	0,083	0,073	95,096
FY3	0,910	2,030	5,260	0,870	0,070	11,140	18,000	57,660	3,180	0,110	0,120	0,085	99,435
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)													
Δείγματα	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	0,507	1,074	40,316	0,328	0,060	6,083	11,192	28,388	3,419	0,944	0,064	0,042	92,977
FY2	0,000	1,535	16,521	0,648	0,080	11,190	17,278	43,634	3,258	0,458	0,083	0,073	95,096
FY3	0,906	2,022	5,239	0,867	0,070	11,096	17,929	57,433	3,167	0,110	0,120	0,085	99,435

Πίνακας 19: Τιμές των στοιχείων για την πρώτη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads έπειτα από την βαθμονόμηση.

P_acid majorel beads (βαθμονόμηση πρώτης μέτρησης)											
Ποσοτική Σύσταση(%)											
Δείγματα	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	2,17		3,36	1,08	0,04	7,73	15,49	57,18	2,17	0,14	91,06
FY3	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 (%)											
Δείγματα	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	1,693	3,346	1,075	0,040	7,697	15,423	56,934	2,161	0,139	91,060	1,693
FY3	1,862	5,368	1,125	0,060	9,970	16,941	56,172	2,331	0,239	97,050	1,862

Πίνακας 20: Τιμές των στοιχείων για την δεύτερη επανάληψη, με τη μέθοδο P_acid majorel beads έπειτα από την βαθμονόμηση.

P_acid majorel beads (βαθμονόμηση δεύτερης μέτρησης)											
Ποσοτική Σύσταση (%)											
Δείγματα	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	2,410	1,810	3,400	1,100	0,040	7,670	15,670	57,930	2,090	0,140	92,260
FY3	3,120	1,910	5,520	1,140	0,050	9,980	17,120	57,400	2,430	0,230	98,900
Ποσοτική Σύσταση Διορθωμένη (%)											
Δείγματα	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	2,400	1,802	3,386	1,095	0,040	7,637	15,603	57,684	2,081	0,139	92,260
FY3	3,108	1,902	5,498	1,135	0,050	9,940	17,052	57,172	2,420	0,229	98,900

Συνεπώς οι αναλογίες του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα που προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις είναι οι εξής :

Πίνακας 21: Αναλογία αρχικής τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.

Αρχική τέφρα				
	%καθαρό βάρος	Μοριακό βάρος	molarity	Αναλογία
SiO₂	44,494	60	0,742	4,27
Al₂O₃	17,708	102	0,174	

Πίνακας 22: Αναλογία πλυμένης τέφρας έπειτα από την ανάλυση XRF.

Πλυμένη τέφρα με HCl 5N				
	%καθαρό βάρος	Μοριακό βάρος	molarity	Αναλογία
SiO₂	56,934	60	0,949	6,27
Al₂O₃	15,423	102	0,151	

4.3 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων (XRD)

Πίνακας 23: Ποσοστά ζεόλιθων κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD του πρώτου σετ των 17 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
Κρυσταλλικό	46	58	46	31	63	70	69	63	62	58	69	84	42	43	42	43	43	47	45
Ζεόλιθος (Κομπινσίτης) ((Na ₂ ,Ca) ₂ K ₂ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O)	-	-	2	1	-	4	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	2	-	2
Ζεόλιθος (Φίλλιπσίτης) ((K,Na) ₂ (Si,Al) ₈ O ₁₆ ·4H ₂ O)	-	-	3	-	4	4	4	2	-	-	1	27	4	1	-	1	2	-	12
Ζεόλιθος (Χαμπαζίτης) ((Ca,Na ₂)Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ·6H ₂ O)	-	1	2	1	3	4	3	3	3	2	4	4	4	2	2	2	3	3	2
Ζεόλιθος (Χεουλαντίτης) (CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·7.5H ₂ 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 ₂ SiO ₄)	5	1	5	3	8	14	6	5	1	1	1	3	7	-	-	1	8	3	-
Γκελενίτης ((Ca,Na) ₂ (Mg,Al,Fe)[(Si,Al) ₂ 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 (Ca(OH) ₂)	5	-	2	1	2	1	1	1	-	-	-	-	2	-	-	-	1	1	-
Μπραουνμυλερίτης (Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅)	2	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Αιματίτης (Fe ₂ O ₃)	1	2	1	1	1	1	1	1	2	2	4	3	2	2	2	2	1	2	2
Μοσχοβίτης (KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,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 (K,Na,Ca)(Si,Al) ₄₋₅ 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
ΣΥΝΟΛΟ ΖΕΟΛΙΘΩΝ (αθροιστικά)	11	9	12	12	11	13	11	12	8	8	10	10	11	8	7	9	13	12	9

Σύμφωνα με τον παραπάνω Πίνακα 23 παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου βρίσκεται στο δεύτερο πείραμα με 69%, ενώ το μικρότερο ποσοστό βρίσκεται στο δέκατο πείραμα με 16%. Θεωρητικά το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου θα έπρεπε να εμφανίζεται στην αρχική τέφρα αφού το συγκεκριμένο υλικό δεν έχει υποστεί καμιά βελτίωση. Επιπλέον, όσο μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικού έχει δημιουργηθεί τόσο περισσότεροι ζεόλιθοι έχουν δημιουργηθεί. Ακόμα, φαίνεται ότι στο δέκατο πέμπτο και τέταρτο πείραμα εμφανίζονται τα μεγαλύτερα αθροίσματα ζεόλιθων(αριθμητικά) από 13 ζεόλιθους να έχουν σχηματιστεί στο καθένα, ενώ ακολουθούν τα πειράματα 16,6,1 και 2 όπου έχουν σχηματιστεί 12 ζεόλιθοι στο καθένα. Όσο αφορά τους ζεόλιθους ξεχωριστά σαν 'μονάδες' παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος που εμφανίζεται συχνότερα είναι ο άστριος. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά είναι το 10° με 20% άστριο και 27% φιλλιπσίτη, το 9° με 31% άστριο, το 8° με 29% άστριο, το 7° με 32% άστριο και τέλος η πλυμένη τέφρα με 31% άστριο. Τα αποτελέσματα σε σχέση με τους μονούς ζεόλιθους είναι σχετικά αναμενόμενα καθώς τα πειράματα έγιναν στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες των 90°C και 150°C, οι οποίες είχε παρατηρηθεί βάση των τρισδιάστατων γραφικών ότι αποδίδουν καλύτερα.

Πίνακας 24: Ποσοστά ζεόλιθων, κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD των τελικών πειραμάτων.

Ορυκτολογική φάση\Δείγμα	1-final	2-final	3-final	4-final	5-final
Άμορφο	70	63	64	60	37
Κρυσταλλικό	30	37	36	40	63
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	2	3	4
Ζεόλιθος (Φιλλιπσίτης) ($(\text{K}, \text{Na})_2(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	-	-	-	-	1
Ζεόλιθος (Χαμπαζίτης) ($(\text{Ca}, \text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	-	-	-	-	3
Ζεόλιθος (Χεουλαντίτης) ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$)	-	1	-	-	5
Γκελενίτης ($(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$)	-	-	-	-	-
Ασβεσίτης (CaCO_3)	-	-	-	-	6
Μπραουνμυλλερίτης ($\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$)	4	6	5	4	-
Αιματίτης (Fe_2O_3)	1	2	1	2	-
Μοσχοβίτης ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$)	4	3	5	6	4
Περίκλαστο (MgO)	1	1	1	1	-
Άστριοι ($(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_{4-5}\text{O}_8$)	9	9	10	11	-
Χαλαζίας (SiO_2)	1	1	1	1	-
Σοδάλιθος ($\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)$)	10	12	11	12	-
Κατοίτης ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$)	-	-	-	-	40
ΣΥΝΟΛΟ ΖΕΟΛΙΘΩΝ (αθροιστικά)	7	9	8	8	7

Σύμφωνα με τον Πίνακα 24 παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου υπάρχει στο 1-final με 70%, ενώ το μικρότερο ποσοστό βρίσκεται στο 5-final με 37%. Τα ποσοστά άμορφου που παρατηρούνται είναι αρκετά μεγάλα σε όλα τα δείγματα, γεγονός μη αναμενόμενο αφού θεωρητικά έγινε περεταίρω βελτίωση των δειγμάτων με σκοπό την εμφάνιση όσο το δυνατό μικρότερου ποσοστού άμορφου. Σαν άθροισμα ζεόλιθων ο μεγαλύτερος αριθμός παρατηρείται στο 2-final με τον σχηματισμό 9 ζεόλιθων ενώ το λιγότερο ποσοστό εμφανίζεται στα 1-final και 5-final με 7 το σχηματισμό 7 ζεόλιθων στο καθένα. Όσο αφορά τους ζεόλιθους ξεχωριστά σαν 'μονάδες' παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος που εμφανίζεται συχνότερα είναι ο σοδάλιθος. Πιο συγκεκριμένα, τα πειράματα που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά είναι το 5^ο με 40% κατοίτη ο οποίος είναι και ο μεγαλύτερος αριθμητικά, έπειτα ακολουθούν με αρκετά μικρότερα ποσοστά το 4^ο με 12%σοδαλιθο και 11% άστριο, το 3^ο με 11% σοδάλιθο και 10% άστριο, το 2^ο με 12% σοδάλιθο και τέλος το 1^ο με 10% σοδάλιθο.

Πίνακας 25: Ποσοστά ζεόλιθων, κρυσταλλικού μέρους και άμορφου αλλά και σύνολο ζεόλιθων που σχηματίστηκαν σύμφωνα με την ανάλυση XRD.

Ορυκτολογική φάση \ Δείγμα	Αρχική τέφρα	Πλυμένη 5N
Άμορφο	7	35
Κρυσταλλικό	93	65
Ζεόλιθος (Φιλλιπσίτης) $((K,Na)_2(Si,Al)_8O_{16} \cdot 4H_2O)$	2	32
Ζεόλιθος (Χαμπαζίτης) $((Ca,Na_2)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O)$	-	1
Ζεόλιθος (Χεουλαντίτης) $(CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 7.5H_2O)$	1	3
Πυριτικό διασβέστιο (Ca_2SiO_4)	7	-
Γκελενίτης $((Ca,Na)_2(Mg,Al,Fe)[(Si,Al)_2O_7])$	2	-
Ασβεστίτης $(CaCO_3)$	3	-
Αιματίτης (Fe_2O_3)	-	3
Μοσχοβίτης $(KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2)$	-	7
Άστριοι $(K,Na,Ca)(Si,Al)_4-5O_8$	3	14
Χαλαζίας (SiO_2)	1	5
Σοδάλιθος $(Na_8(Al_6Si_6O_{24})(CO_3))$	2	-
Τομπερμονίτης $Ca_5(OH)_2Si_6O_{16} \cdot 4H_2O$	72	-
ΣΥΝΟΛΟ ΖΕΟΛΙΘΩΝ (αθροιστικά)	9	7

Στον παραπάνω Πίνακα παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό άμορφου υπάρχει στην πλυμένη τέφρα με 35%, ενώ η αρχική τέφρα έχει ένα ιδιαίτερα χαμηλό ποσοστό μόλις 7%. Τα ποσοστά άμορφου και κρυσταλλικού που παρατηρούνται είναι αρκετά ικανοποιητικά, παρόλο που η πλυμένη εμφανίζει ‘χειρότερες’ τιμές γεγονός μη αναμενόμενο αφού θεωρητικά έγινε περεταίρω βελτίωση των δειγμάτων. Σαν άθροισμα ζεόλιθων ο μεγαλύτερος αριθμός παρατηρείται στην αρχική με τον σχηματισμό 9 ζεόλιθων. Όσο αφορά τους ζεόλιθους ξεχωριστά σαν ‘μονάδες’ παρατηρείται ότι η αρχική έχει μέγιστο ποσοστό ζεόλιθου τομπερμονίτη με 72% ενώ στην πλυμένη το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελείται από φιλλιπσίτη με 32%. Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα αφού έγινε συνδυασμός μεθόδων επεξεργασίας (υπέρηχοι και υδροθερμική) που σύμφωνα με την βιβλιογραφία αποδίδουν καλύτερα.

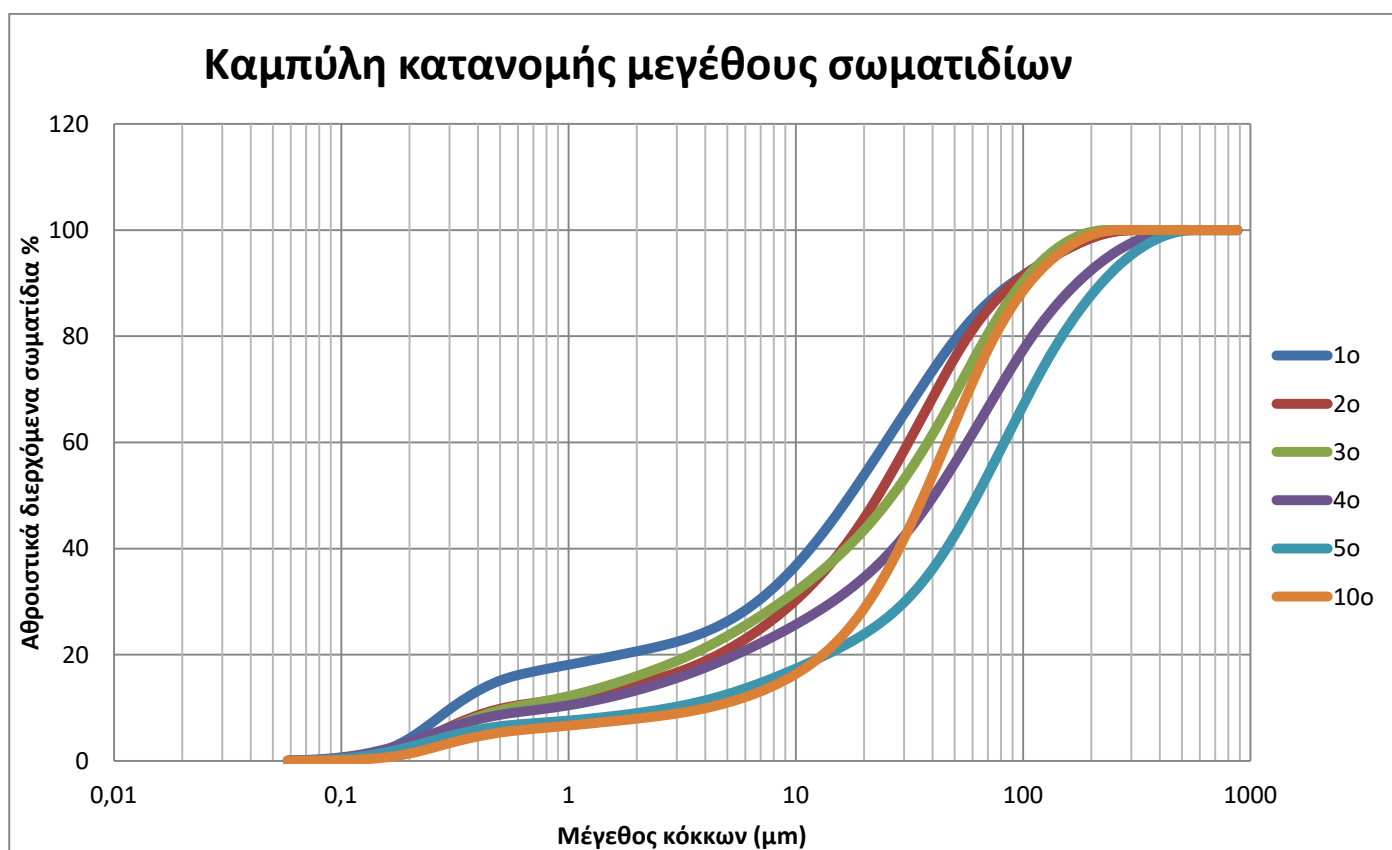
4.4 Αποτελέσματα κοκκομετρικής ανάλυσης

Πίνακας 26: Κοκκομετρία των δειγμάτων.

SIZES	1-final	2-final	3-final	4-final	5-final	10
0,0582	0,00497	0,00486	0,00343	0,01998	0,01313	0,00184
0,0679	0,0135	0,01262	0,00923	0,04634	0,03107	0,00477
0,0791	0,02971	0,02629	0,02005	0,08348	0,05734	0,00997
0,0921	0,0617	0,05145	0,04102	0,13719	0,09664	0,01974
0,1073	0,12378	0,09735	0,08114	0,21374	0,15422	0,03824
0,125	0,23653	0,17644	0,15303	0,31701	0,2335	0,07187
0,1456	0,42165	0,30095	0,26971	0,44552	0,33346	0,12849
0,1697	0,69506	0,47903	0,44033	0,59237	0,44846	0,21612
0,1977	1,05771	0,7096	0,66476	0,74549	0,56855	0,34008
0,2303	1,48299	0,97474	0,92621	0,88718	0,6794	0,49665
0,2683	1,89038	1,22342	1,17575	0,99066	0,75999	0,65848
0,3125	2,13487	1,36602	1,32626	1,02265	0,78452	0,76448
0,3641	2,11386	1,34171	1,31692	0,96901	0,74187	0,76592
0,4242	1,89197	1,19389	1,18813	0,85499	0,65098	0,68886
0,4941	1,6032	1,0074	1,02318	0,71931	0,54101	0,59177
0,5757	1,27874	0,80274	0,84349	0,57734	0,42359	0,48478
0,6707	0,93252	0,59005	0,65786	0,44231	0,30916	0,36768
0,7813	0,66925	0,43568	0,53395	0,35002	0,22418	0,28425
0,9103	0,59079	0,41229	0,5458	0,36629	0,21527	0,26508
1,0604	0,54343	0,41078	0,57994	0,39819	0,21705	0,25807
1,2354	0,53341	0,43889	0,64547	0,45242	0,23381	0,26502
1,4393	0,54876	0,49095	0,7346	0,52506	0,26313	0,27994
1,6767	0,56108	0,54512	0,81615	0,60105	0,2965	0,28897
1,9534	0,56461	0,59519	0,87978	0,67152	0,32958	0,29284
2,2757	0,57902	0,6578	0,94567	0,73957	0,36589	0,30458
2,6512	0,60535	0,72891	1,00515	0,80205	0,40628	0,3228
3,0887	0,6648	0,82406	1,07655	0,86741	0,45747	0,3609
3,5983	0,76798	0,94731	1,16791	0,93954	0,52271	0,41897
4,192	0,92459	1,10372	1,2816	1,01982	0,6037	0,50122
4,8837	1,13201	1,27986	1,4037	1,10298	0,6962	0,60296
5,6895	1,38454	1,46655	1,52403	1,18437	0,7951	0,72029
6,6283	1,67027	1,65189	1,63325	1,26042	0,89324	0,8493
7,7219	1,98892	1,84437	1,7403	1,33469	0,98721	0,99664
8,996	2,33335	2,05025	1,84987	1,4104	1,07328	1,17239
10,4804	2,68702	2,27618	1,9644	1,49101	1,14846	1,38479
12,2096	3,03982	2,53797	2,09455	1,58413	1,21523	1,65244
14,2242	3,37784	2,84703	2,24776	1,6982	1,28054	1,99278
16,5712	3,68256	3,20473	2,42915	1,84223	1,35691	2,41828
19,3055	3,94055	3,60539	2,6474	2,02714	1,46403	2,93798
22,4909	4,14121	4,03017	2,90943	2,26251	1,62519	3,54949
26,2019	4,2796	4,44716	3,21813	2,55413	1,86358	4,23221
30,5252	4,3524	4,81453	3,57115	2,90079	2,19674	4,94308
35,5618	4,36241	5,08857	3,95775	3,29111	2,63025	5,61773
41,4295	4,32201	5,23346	4,35401	3,69994	3,15263	6,17343
48,2654	4,24641	5,24564	4,72981	4,08949	3,73312	6,53523
56,2292	3,96186	5,17165	5,05712	4,41712	4,31598	6,66463
65,507	3,56795	4,6831	5,33164	4,65213	4,84214	6,58238
76,3157	3,10343	4,05417	5,22026	4,77745	5,25413	6,35855
88,9077	2,63556	3,37722	4,85201	4,80071	5,5106	5,6406
103,5775	2,23692	2,75159	4,30565	4,76268	5,59608	4,8286
120,6678	1,94642	2,24869	3,67572	4,431	5,53451	4,01198
140,578	1,76231	1,89309	3,0458	4,00551	5,38138	3,24854

163,7733	1,64454	1,65465	2,41588	3,53852	4,8978	2,58509
190,7959	1,52683	1,47867	1,78596	3,09193	4,37859	2,03188
222,2773	1,33375	1,27688	1,15604	2,69384	3,87449	1,47866
258,953	1,02292	0,99314	0,52612	2,33862	3,40186	0,92544
301,6802	0,60445	0,61242	0	1,98309	2,92711	0,37222
351,4575	0,18597	0,23169	0	1,58749	2,41881	0
409,4479	0	0	0	1,19188	1,91052	0
477,0068	0	0	0	0,79628	1,40223	0
555,713	0	0	0	0,40068	0,89393	0
647,4056	0	0	0	0	0,38564	0
754,2275	0	0	0	0	0	0
878,675	0	0	0	0	0	0

Προκειμένου τα δεδομένα της κοκκομετρικής ανάλυσης να γίνουν περισσότερο κατανοητά και να γίνει η αξιολόγηση του δείγματος έγινε γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 1: Κοκκομετρία δειγμάτων που εμφανίζουν την καλύτερη απόδοση σε ζεόλιθο.

Από την καμπύλη κοκκομετρίας μπορούν να γνωστοποιηθούν οι ιδιότητες του στερεού, ο τύπος του στερεού (άργιλος-clay, ιλύς-silt, άμμος-sand, χαλίκι-gravel) και η κατάταξη του. Για τον προσδιορισμό της κατάταξης του στερεού διαβάζεται η καμπύλη κατανομής μεγέθους κόκκων που παράγεται από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα αν το περισσότερο του 50% των σωματιδίων είναι μεγαλύτερο από 0,075mm τότε το στερεό χαρακτηρίζεται ως χονδρόκοκκο, ενώ αν είναι μικρότερο από 0,075mm τότε χαρακτηρίζεται ως λεπτόκοκκο. Συνεπώς το δείγμα είναι λεπτόκοκκο. Για την εύρεση του τύπου του στερεού και των ιδιοτήτων του παρατηρείται η κατανομή των σωματιδίων, δηλαδή τα μεγέθη των σωματιδίων που περιέχονται στις καμπύλες. Στην προκειμένη παρατηρείται 'καλή κατανομή των σωματιδίων' καθώς υπάρχει πληθώρα μεγεθών και συναντώνται όλοι οι τύποι στερεού. Τέλος, οι τύποι στερεού που περιέχονται είναι περίπου από 0,01-0,1μm άργιλος, από 0,1-100μm ιλύς, από 100-1000μm άμμος και χαλίκι.

4.5 Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας

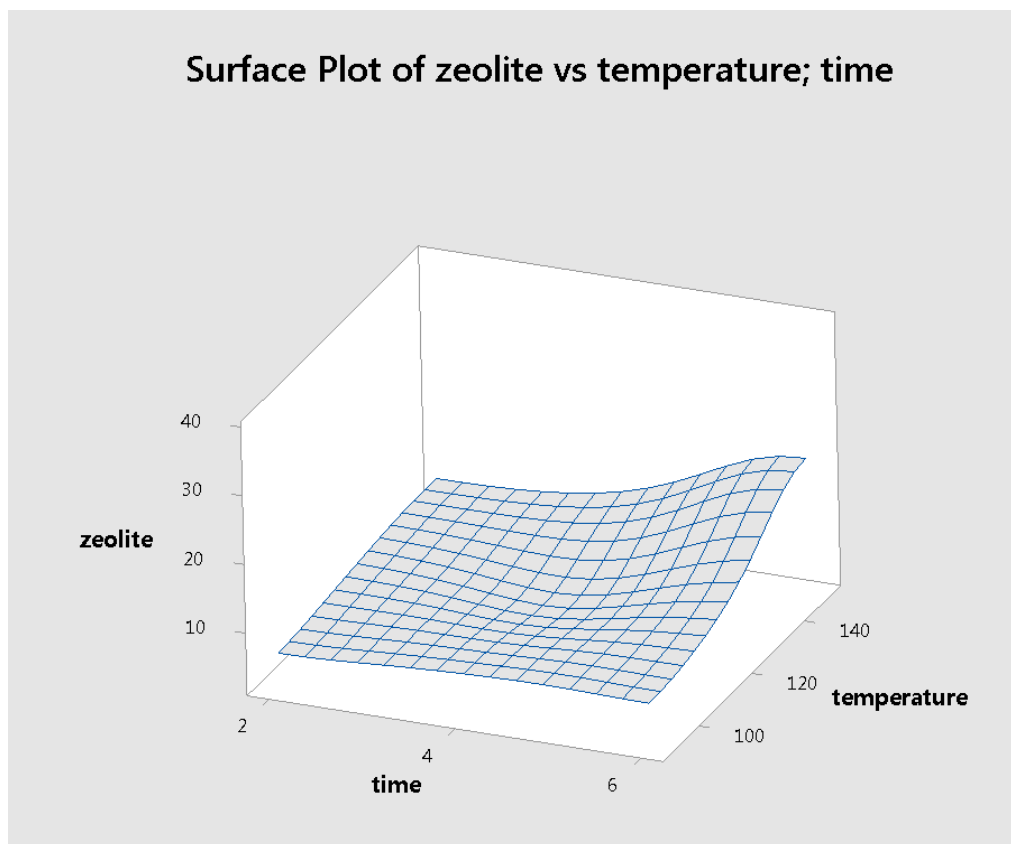
Πίνακας 27: Ειδική επιφάνεια (BET).

Δείγματα	BET(m ² /gr)
Αρχική τέφρα	13,12
Πλυμένη τέφρα με HCl 5N	33,91
1-final	110,87
4-final	101,63
5-final	88,9
Πείραμα 10	53,6

Βάση των παραπάνω αποτελεσμάτων μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια παρουσιάζει ένα από τα τελικά πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε πλυμένη τέφρα η οποία πυρώθηκε στους 550°C και παρέμεινε στον υδροθερμικό αντιδραστήρα για 6h. Είναι λογικό να εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς το υλικό βελτιώθηκε περεταίρω ενώ οι παράγοντες ήταν οι βέλτιστοι. Όσο αφορά την αρχική τέφρα η οποία εμφανίζει και την μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας, είναι αναμενόμενο καθώς δεν έχει υποστεί καμιά επεξεργασία.

4.6 Αποτελέσματα πειραματικού σχεδιασμού

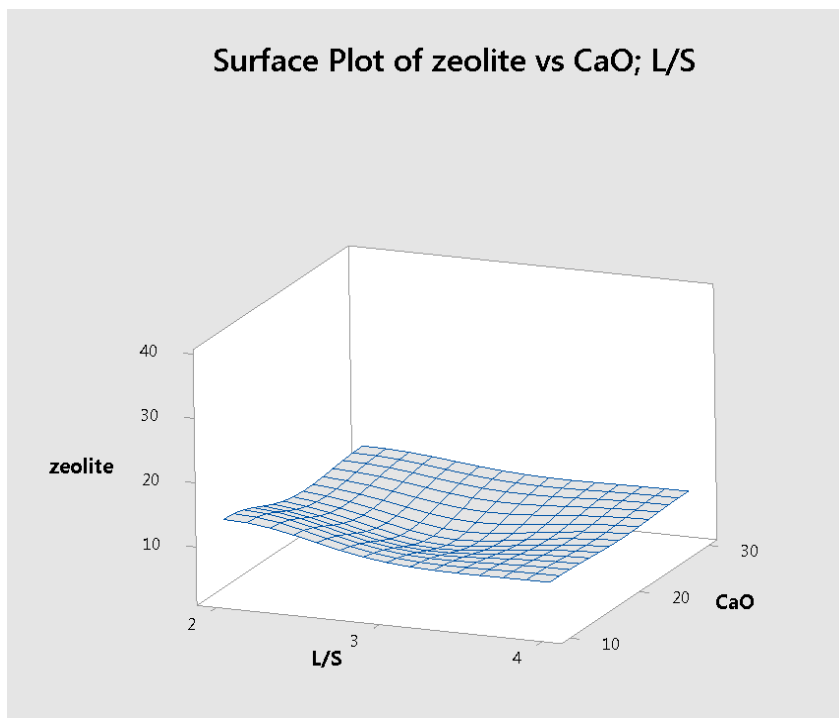
- Τρισδιάστατα διαγράμματα λογισμικού Minitab (για άθροισμα ζεόλιθων)



Εικόνα 18: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό ζεόλιθου.

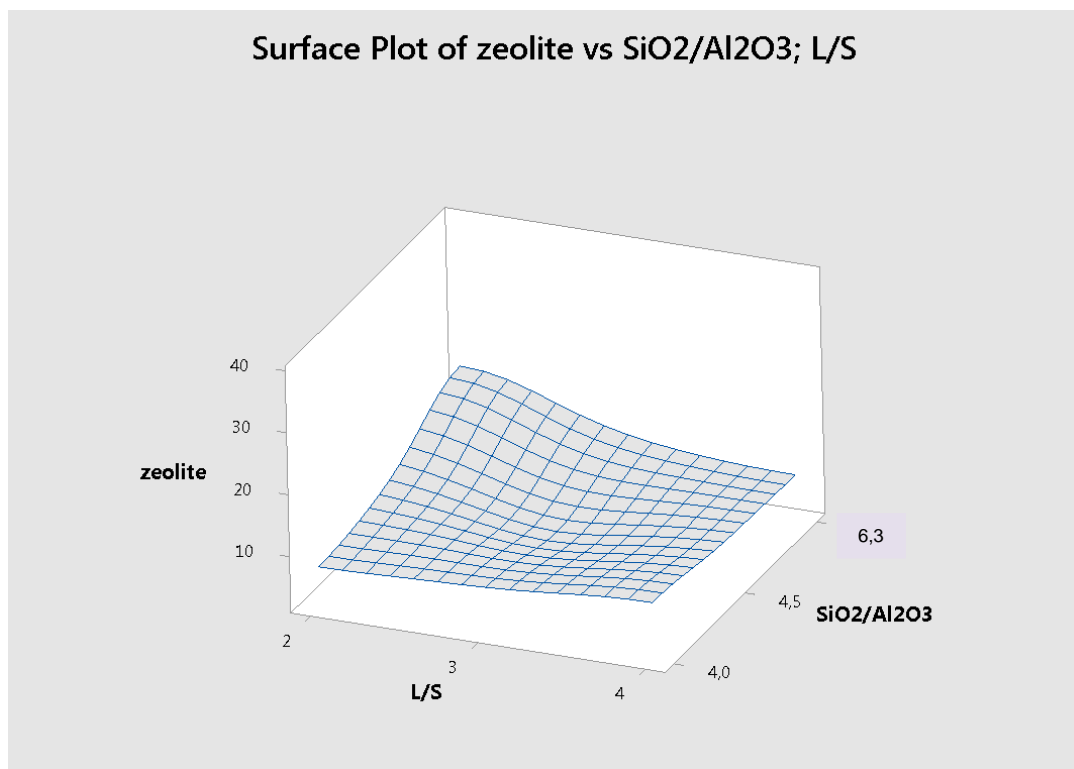
Το λογισμικό Minitab χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των παραγόντων που επηρεάζουν την δημιουργία ζεόλιθου. Τα τρισδιάστατα γραφήματα δείχνουν τη σχέση μεταξύ μιας καθορισμένης εξαρτημένης μεταβλητής (Y) και δύο ανεξάρτητων μεταβλητών (X και Z).

Παρατηρώντας το γράφημα διαπιστώνεται ότι σε μέγιστο χρόνο και θερμοκρασία έχω βέλτιστη απόδοση σε ζεόλιθο. Ενώ για τις μεσαίες τους τιμές αντίστοιχα (4h και 120°C) φαίνεται να δημιουργείται μια καμπύλη προς τα κάτω δηλαδή ελάχιστη απόδοση σε ζεόλιθο. Συνεπώς η θερμοκρασία και χρόνος είναι καθοριστικοί παράγοντες για την δημιουργία ζεόλιθων, με την θερμοκρασία να είναι λίγο πιο σημαντική (έντονη καμπύλη).



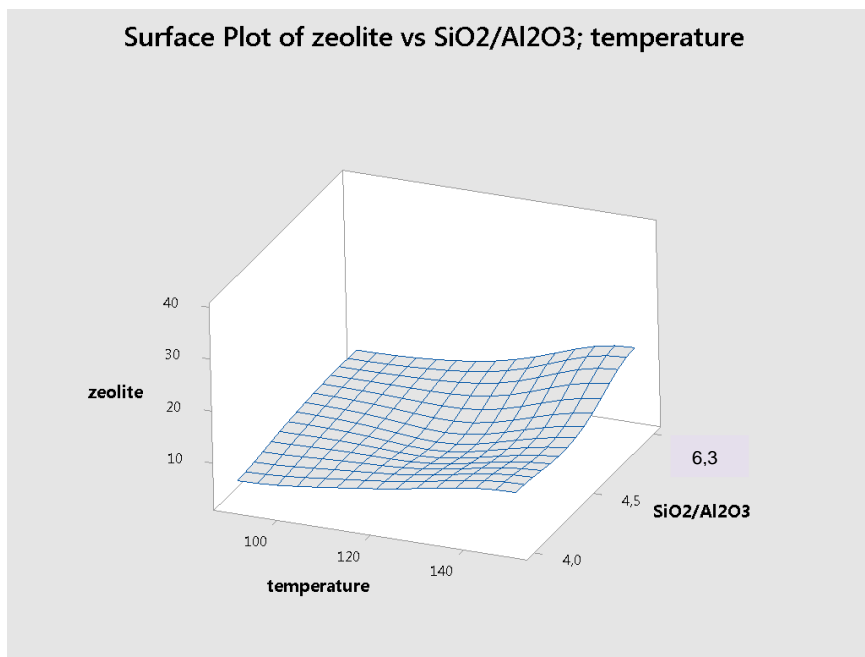
Εικόνα 19: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του οξειδίου του ασβεστίου και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.

Στο παραπάνω γράφημα παρατηρείται ότι όσο ο λόγος υγρό προς στερεό μειώνεται προς το δύο τόσο καλύτερη απόδοση υπάρχει. Από την άλλη το οξείδιο του ασβεστίου δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα τον σχηματισμό ζεόλιθου καθώς η καμπύλη είναι σχεδόν επίπεδη. Επίσης όταν οι παράμετροι παίρνουν τις ενδιάμεσες τιμές τους ($L/S=3$ και $CaO=20$) φαίνεται να υπάρχει η λιγότερη απόδοση ζεόλιθου. Συμπερασματικά ο παράγοντας στερεό προς υγρό είναι αρκετά σημαντικός για την απόδοση.



Εικόνα 20: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.

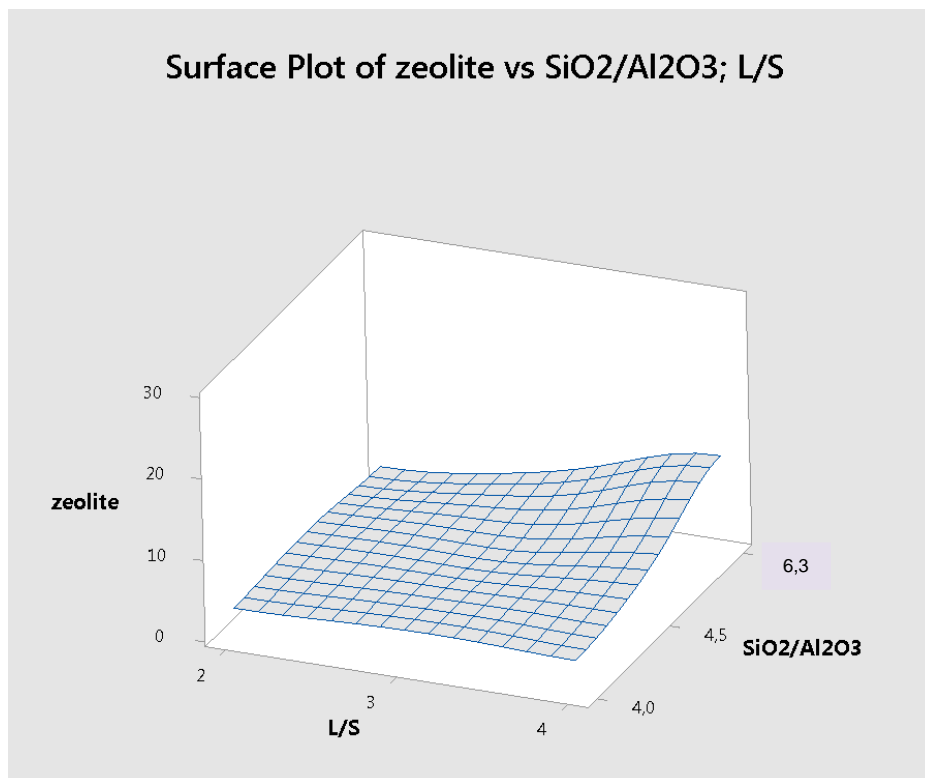
Στο γράφημα της εικόνας 20 παρατηρείται ότι όσο ο λόγος υγρό προς στερεό μειώνεται προς το δύο και ο λόγος πυρίτιο προς αλούμινα αυξάνεται προς το έξι υπάρχει μεγαλύτερη απόδοση σε άθροισμα ζεόλιθων. Από την άλλη μεταβάλλοντας τους λόγους στις ενδιάμεσες τιμές (L/S=3 και SiO₂/Al₂O₃=4,3) φαίνεται να υπάρχει καμπύλη άρα ελάχιστος σχηματισμός ζεόλιθου. Άρα ο συνδυασμός των δυο παραγόντων είναι πολύ σημαντικός για την απόδοση.



Εικόνα 21: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και της θερμοκρασίας στο σχηματισμό ζεόλιθου.

Παρατηρώντας το γράφημα διαπιστώνεται ότι οι τιμές του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα και της θερμοκρασίας, όταν είναι στις μέγιστες τιμές τους επιφέρουν την καλύτερη απόδοση σε ζεόλιθο. Επίσης αρκετά καλή απόδοση φαίνεται να έχει ο συνδυασμός της μέγιστης θερμοκρασίας και του ελάχιστου λόγου, ενώ οι ενδιάμεσες τιμές τους δεν φαίνεται να είναι καθόλου αποδοτικές. Συνεπώς η αλληλεπίδραση αυτών των δυο παραγόντων είναι καθοριστική για τον σχηματισμό αθροίσματος ζεόλιθου.

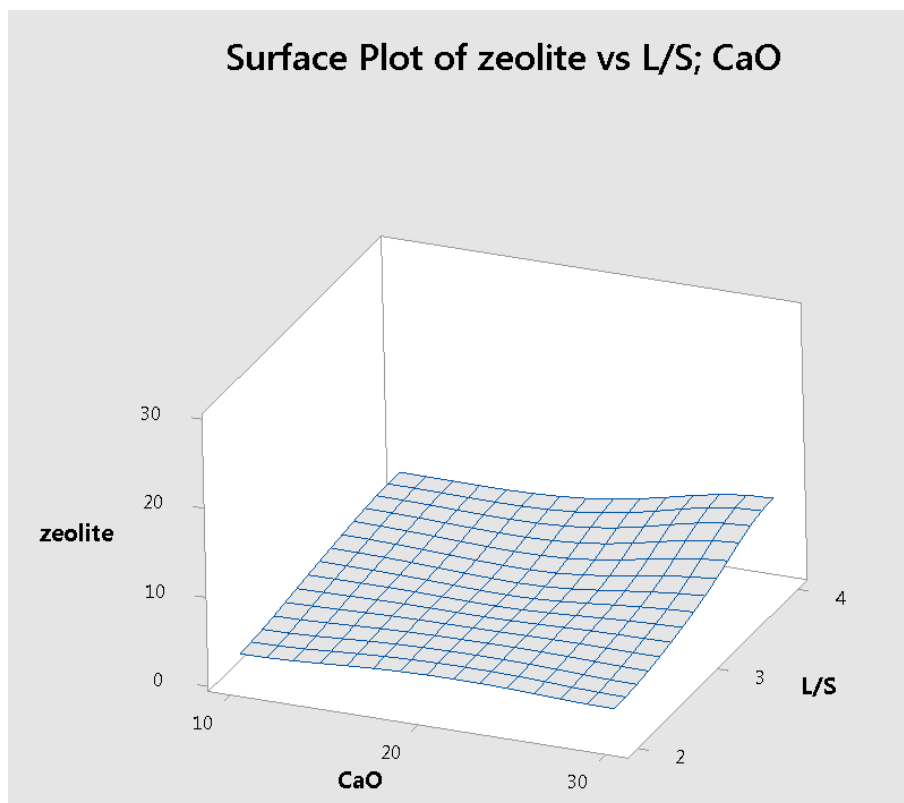
- Τρισδιάστατα διαγράμματα λογισμικού Minitab (για κάθε ζεόλιθο ξεχωριστά)



Εικόνα 22: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου πυρίτιο προς ασβέστιο και του λόγου υγρό προς στερεό στον σχηματισμό ζεόλιθου.

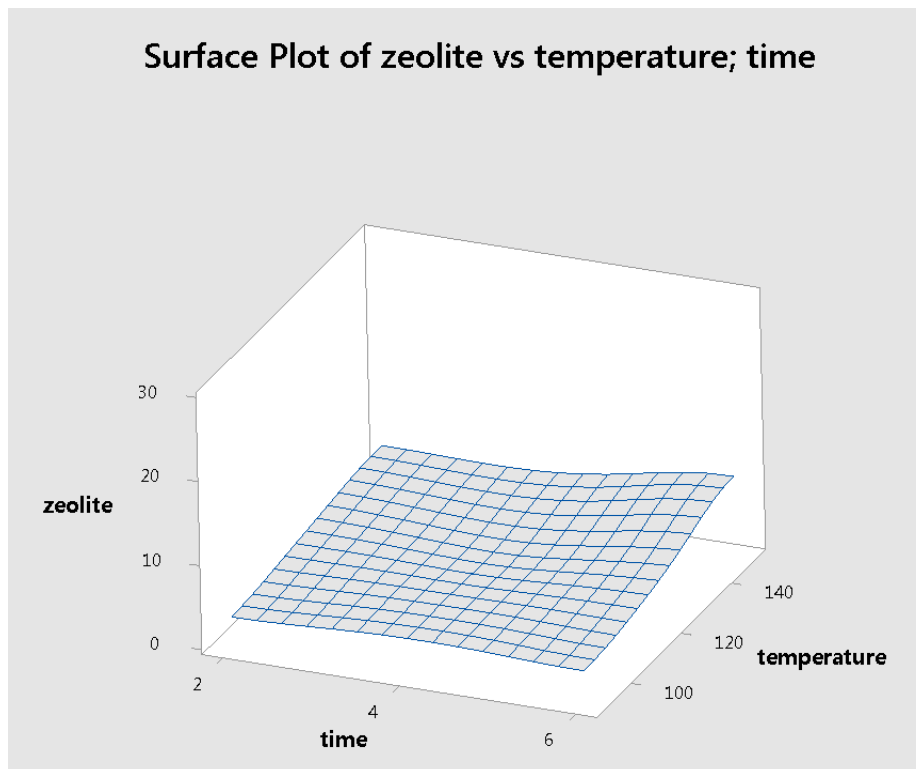
Στο παραπάνω γράφημα έχουν χρησιμοποιηθεί ως δεδομένα για την απόδοση ζεολιθού τα ποσοστά του κάθε ζεόλιθου ξεχωριστά (χρησιμοποιεί το μεγαλύτερο αριθμητικά ποσοστό από κάθε πείραμα).

Παρατηρώντας το γράφημα διαπιστώνεται ότι για την μέγιστη τιμή του λόγου πυρίτιο προς αργίλιο και την ελάχιστη τιμή του λόγου υγρό προς στερεό υπάρχει μέγιστη παραγωγή ζεόλιθου σαν μονάδα. Από την άλλη ο συνδυασμός του ελάχιστου λόγου πυρίτιο προς αλούμινα και της ελάχιστης τιμής του λόγου υγρό προς στερεό φαίνεται να μην βοηθά καθόλου στον σχηματισμό ζεόλιθου σαν μονάδα.



Εικόνα 23: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του λόγου υγρό προς στερεό και του οξειδίου του ασβεστίου στον σχηματισμό ζεόλιθου.

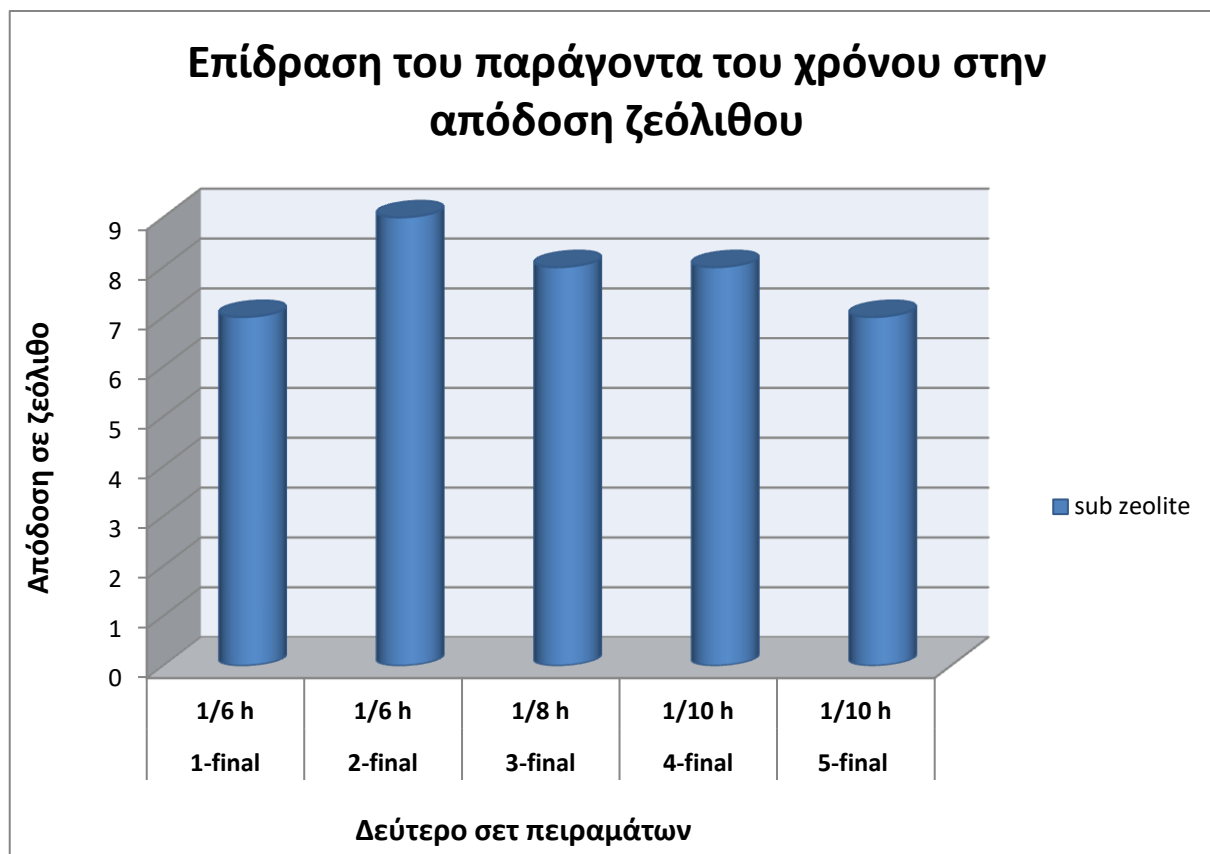
Στο παραπάνω γράφημα παρατηρείται ότι ο βέλτιστος σχηματισμός ζεόλιθου επιτυγχάνεται από τον συνδυασμό των μέγιστων τιμών των παραμέτρων. Επιπλέον με τις ενδιάμεσες τιμές των παραμέτρων φαίνεται να υπάρχει η ελάχιστη απόδοση. Συμπερασματικά από τους υπό εξέταση παράγοντες είναι πιο σημαντικός φαίνεται να είναι ο λόγος υγρό προς στερεό.



Εικόνα 24: Διάγραμμα τριών διαστάσεων που δείχνει την επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στον σχηματισμό ζεόλιθου.

Σύμφωνα με το παραπάνω γράφημα παρατηρείται ότι ο συνδυασμός των μέγιστων τιμών των παραγόντων δίνει την βέλτιστη απόδοση. Επιπλέον με τις ενδιάμεσες τιμές των παραμέτρων φαίνεται να υπάρχει η ελάχιστη απόδοση.

➤ Διάγραμμα χρόνου εν συναρτήσει της απόδοσης σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 2: Απόδοση ζεόλιθου ως προς το σύνολο έπειτα από το δεύτερο σκετ πειραμάτων.

Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει την επίδραση που έχει ο παράγοντας του χρόνου στο σχηματισμό ζεόλιθου κατά την πειραματική διαδικασία. Η απόδοση σε ζεόλιθο αναφέρεται στο σύνολο ζεόλιθων (αθροιστικά) κατά τη διάρκεια του δεύτερου σκετ των πέντε πειραμάτων. Παρατηρώντας το γράφημα φαίνεται ότι περισσότερο επηρεάστηκε θετικά το δεύτερο πείραμα, ακολουθούν το τρίτο και τέταρτο και έπειτα τα άλλα δυο (πρώτο και πέμπτο) με την λιγότερο θετική επίδραση.

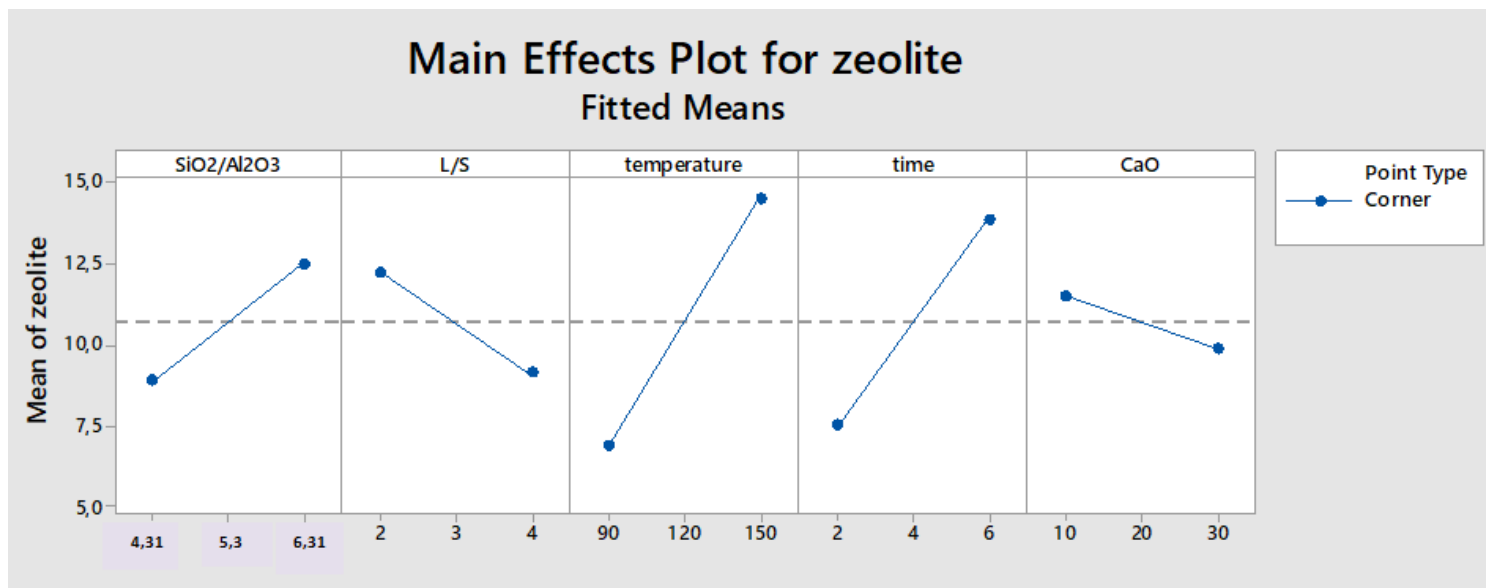
Έγινε γράφημα μόνο για τον παράγοντα του χρόνου καθώς μόνο αυτός ήταν μεταβλητός κατά την πειραματική διαδικασία (6,8 και 10 ώρες). Οι υπόλοιποι παράμετροι, δηλαδή η θερμοκρασία, ο λόγος υγρό προς στερεό, ο λόγος πυρίτιο προς αργίλιο και η περιεκτικότητα σε ασβέστιο παρέμειναν σταθερά στις μέγιστες τιμές τους. Συνεπώς δεν είχε νόημα να συμπεριληφθούν στο διάγραμμα.



Διάγραμμα 3: Απόδοση ζεόλιθου ως μονάδα έπειτα από το δεύτερο σετ πειραμάτων.

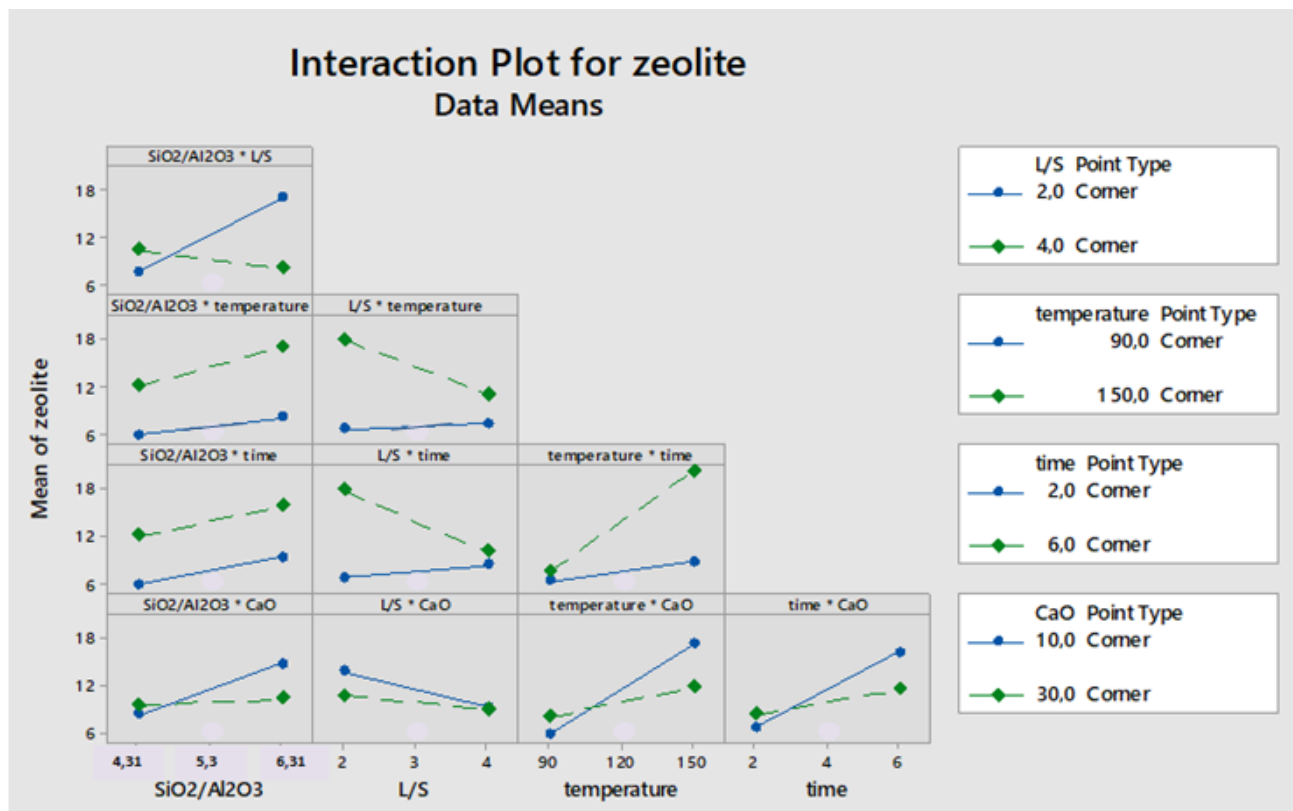
Το παραπάνω διάγραμμα δείχνει την επίδραση που έχει ο παράγοντας του χρόνου στο σχηματισμό ζεόλιθου κατά την πειραματική διαδικασία. Η απόδοση σε ζεόλιθο αναφέρεται στους ζεόλιθους σαν μονάδα και οι τιμές που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι μέγιστες αριθμητικές για κάθε ένα από τα πειράματα του δεύτερου σετ σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης XRD. Παρατηρώντας το γράφημα φαίνεται ότι καλύτερη απόδοση υπάρχει στο δεύτερο και τέταρτο όπου χρησιμοποιήθηκε πλυμένη τέφρα και έπειτα ακολουθούν το πρώτο και τρίτο πείραμα όπου χρησιμοποιήθηκε πάλι πλυμένη. Η απόδοση σε ζεόλιθο σαν μονάδα είναι σημαντική γιατί στην πραγματικότητα αυτό είναι το ζητούμενο. Στόχος των πειραμάτων είναι η μέγιστη δημιουργία ζεόλιθου αλλά όχι αθροιστικά. Δηλαδή δεν μας ενδιαφέρει να έχουν σχηματιστεί πχ 10 ζεόλιθοι συνολικά, αλλά σκοπός είναι να έχει σχηματιστεί ένας ζεόλιθος αλλά σε μεγάλο ποσοστό.

- Διαγράμματα με τη επίδραση των διαφόρων παραγόντων και των συνδυασμών τους σε σχέση με την απόδοση σε ζεόλιθο



Εικόνα 25: Γραφήματα των παραγόντων συναρτήσει της απόδοσης σε ζεόλιθο.

Το στοιχείο που μελετάται σε αυτά τα γραφήματα είναι η κλίση της εκάστοτε ευθείας. Παρατηρώντας λοιπόν τα διαγράμματα η κλίση της ευθείας στο γράφημα της θερμοκρασίας έχει αρκετά μεγάλη κλίση πράγμα που σημαίνει ότι ο παράγοντας της θερμοκρασίας επηρεάζει σημαντικά την παραγωγή ζεόλιθου. Η αμέσως επόμενη μεγάλη κλίση παρατηρείται στο γράφημα του χρόνου, ενώ η μικρότερη φαίνεται να εμφανίζεται στο γράφημα της περιεκτικότητας σε ασβέστιο συνεπώς αυτός ο παράγοντας δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση σε ζεόλιθο.



Εικόνα 26: Γραφήματα για συνδυασμό παραγόντων συναρτήσει της απόδοσης σε ζεόλιθο.

Κοιτάζοντας τα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται αν τέμνονται οι μπλε και πράσινες γραμμές. Όταν δεν τέμνονται και αυξάνονται και οι δυο προς την ίδια κατεύθυνση σημαίνει ότι μεταβολή του ενός παράγοντα επιδρά θετικά στον άλλο. Ενώ αντίθετα όταν τέμνονται ή τείνουν να τέμψουν η μια την άλλη, δηλαδή αυξάνονται προς διαφορετικές κατευθύνσεις τότε η αλλαγή του ενός παράγοντα επιδρά αρνητικά στον άλλο με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης σε ζεόλιθο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το διάγραμμα του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα σε σχέση με το οξείδιο του ασβεστίου όπου φαίνεται ότι οι γραμμές τέμνονται μεταξύ τους άρα υπάρχει αρνητική επίδραση του ενός με το άλλο. Σε αντίθεση με το γράφημα πάλι του λόγου πυρίτιο προς αλούμινα σε σχέση όμως τώρα με το χρόνο, όπου οι γραμμές αυξάνονται παράλληλα προς τα δεξιά δείχνοντας ότι η αλλαγή του ενός επιδρά θετικά στον άλλο.

Prediction for zeolite

Multiple Response Prediction

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

Εικόνα 27: Βέλτιστη πρόβλεψη τιμών παραμέτρων.

Στον παρών πίνακα (Εικόνα 27) απεικονίζονται τα αποτελέσματα της πρώτης βέλτιστης πρόβλεψης που έκανε το λογισμικό Minitab, προκειμένου να υπάρχει μέγιστο αποτέλεσμα δηλαδή μέγιστη απόδοση σε ζεόλιθο. Τα αποτελέσματα αυτά προέκυψαν από το πρώτο σετ των 17 πειραμάτων που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο και βάση αυτής της πρόβλεψης έγινε το δεύτερο σετ των 5 πειραμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που μπορούν να προκύψουν από την παρούσα διπλωματική είναι τα εξής:

- 1) Σύμφωνα με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού υλικών παρόλο που η διαδικασία εμφάνισε αρκετά μεγάλη απόδοση (70-90%) και αναμένονταν καλή απόδοση και σε ζεόλιθο αυτό δεν συνέβη καθώς υπάρχει μεγάλο ποσοστό άμορφου.
- 2) Οι ορυκτολογικές αναλύσεις XRD για το πρώτο σετ πειραμάτων έδωσαν σχετικά καλά αποτελέσματα με ποσοστά κρυσταλλικού (40-70%). Όσον αφορά το δεύτερο σετ τα αποτελέσματα δεν είναι ήταν ικανοποιητικά καθώς το ποσοστό κρυσταλλικού μειώθηκε σε (30-60%). Τα πειράματα αυτά δεν απέδωσαν ικανοποιητικά παρόλο που πραγματοποιήθηκαν βάση των βέλτιστων παραγόντων. Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι η διαδικασία των δυο σταδίων, που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία λειτουργεί καλά για ιπταμένη τέφρα γαιάνθρακα, να μην δουλεύει ικανοποιητικά για ιπταμένη τέφρα λιγνίτη λόγω της διαφορετικής σύστασης.
- 3) Από τα αποτελέσματα του τρίτου σετ φαίνεται ότι με χρήση της αρχικής τέφρας παράγεται τομπερμονίτης σε 72%. Παρόλο που δεν είναι ζεόλιθος, είναι ένα υλικό μάλλον κρυσταλλικό (αφού έχει μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικού, 93%) το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς είναι ένα σπάνιο υλικό και έχει πληθώρα εφαρμογών.
- 4) Οι κλίσεις στα τρισδιάστατα διαγράμματα δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλες γιατί κανένας από τους παράγοντες που μελετήθηκαν δεν φάνηκε να επηρεάζει πάνω από το 90% την δημιουργία ζεόλιθου. Ωστόσο ο παράγοντας που θεωρητικά επηρεάζει την απόδοση σε μεγαλύτερο βαθμό από τους υπόλοιπους είναι η θερμοκρασία και έπειτα ο χρόνος. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία δεν προτείνεται μεγαλύτερη θερμοκρασία από 150°C για αυτό ρυθμίστηκε στο μέγιστο και έπειτα εξετάστηκε η επίδραση του δεύτερου σημαντικότερου παράγοντα που είναι ο χρόνος. Για αυτό είναι και η μονή μεταβλητή παράμετρος κατά το δεύτερο σετ. Παρόλα αυτά η διαδικασία των δυο σταδίων δεν ευνόησε την δημιουργία ζεόλιθου.

5.2 Προτάσεις

Ακολουθούν κάποιες προτάσεις που αφορούν τη μελλοντική έρευνα πάνω στο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

- 1) Βασική πρόταση αποτελεί η περαιτέρω έρευνα της ιπτάμενης τέφρας με συνδυασμό μεθόδων επεξεργασίας. Πιο συγκεκριμένα προτείνεται να μελετηθεί εκτενέστερα η χρήση υπέρηχων πριν την υδροθερμική μέθοδο(συνθήκες τρίτου σετ) αφού αυτός ο συνδυασμός επεξεργασίας φάνηκε να αποδίδει.
- 2) Μεταβολή στη συγκέντρωση του υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) το οποίο χρησιμοποιείται κατά την διαδικασία σύνθεσης του ζεόλιθου.
- 3) Προτείνεται μελέτη περισσότερων παραμέτρων χαρακτηρισμού υλικών όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), συμπεριφορά τήξης, προσδιορισμός φασματοσκοπικής μέτρησης (FTIR).
- 4) Ο τομπερμονίτης σαν υλικό έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και χρησιμοποιείται από την εποχή των ρωμαίων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην σύνθεση τσιμέντου, αφού κάνει το μείγμα πιο στέρεο. Ακόμα όταν έρχεται σε επαφή με θαλασσινό νερό κρυσταλλοποιείται και φουσκώνει έχοντας ως αποτέλεσμα την αποτροπή ρωγμών στο υλικό άρα και την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του. Συνεπώς προτείνεται η μελλοντική έρευνα του συγκεκριμένου υλικού πχ με την δημιουργία δοκιμών τσιμέντου στα οποία θα εξετάζεται η αντοχή τους τόσο σε θλίψη όσο και στις περιβαλλοντικές συνθήκες.
- 5) Ο φιλιπσίτης εμφανίζεται σε ικανοποιητικό ποσοστό (27% και 32% αντίστοιχα) στο πρώτο και τρίτο σετ πειραμάτων. Ο συνθετικός φιλιπσίτης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε καλλιέργειες, λόγω της ιδιότητας της ιοανταλλαγής που διακατέχει τους φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους.

Βιβλιογραφία

- [1] https://wwf.panda.org/wwf_news/?282370/Living-Planet-Report-2016
- [2] Haag, W. O., Lago, R. M., Weisz, P. B., 1984. The active site of acidic aluminosilicate catalysts, *Nature*, 309, p.589-591
- [3] Gorgiev D., Bogdan B., Krasimira A., Markovska I., Yancho H. (2009) synthetic zeolites - structure, clasification, current trends in zeolite synthesis
- [4] Auerbach S.M., Carrado K.A., and Dutta P.K., (2003) Handbook of Zeolite Scienceand Technology; MarcelDekkerInc., NewYork, U.S.A.
- [5] Deer W. A., Howie R. A., Wise W. S. and Zussman J., 2004, "Rock forming minerals", Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites, London: The Geological Society, 4B, 2nd Edition
- [6] <http://www.iza-structure.org/>.
- [7] <https://www.malvernpanalytical.com/en/>
- [8] Π. Πετρίδης, Χ. Καρασαββίδης, «Ζεόλιθος: Μια Συνοπτική Προσέγγιση» Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας Περιφερειακή Ενότητα Καστοριάς Διεύθυνση Αγροτικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής, Καστοριά 2012
- [9] Swaine, D.J., (2000). Why trace elements are important, *Fuel Processing Technology* 65-66 (2000), pp. 21-33
- [10] Adamidou K, Georgakopoulos A, Amanatidou E, Tsirkitzis L, 2005, "Mineralogical and morphological study of fly ash samples from the power stations of the western makedonian lignite center", CONFERENCE OF THE COMMITTEE OF ECONOMIC GEOLOGY , MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY, 1 – 8
- [11] Kourti I, Chessemann C, 2009, "Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from lignite coal fly ash and recycled glass", *RESOURCES, CONSERVATION AND RECYCLING*, 769 – 775
- [12] Karamberi A, Moutsatsou A, 2005, " Vitrification of lignite fly ash and metal slags from for the production of glass and glass ceramic ", *CHINA PARTICUOLOGY*, 250 – 253.
- [13] Mastro E, Ansari A, George J, Selvi A, Ram L.C, 2013, "Co-application of biochar and lignite fly ash on soil nutrients and biological parameters at different crop growth stages of Zea mays", *ECOLOGICAL ENGINEERING*, 314 – 322
- [14] Quina M.J. Bordado J.C. Quinta-Ferreira R.M., 2008. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview, *Journal of Waste Management* 28: 2097-2121
- [15] Mojiri A., Ziyang L., Tajuddin R. M., Farraji H. and Alifar N., 2016, "Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system", *Journal of Environmental Management*, 166, 124–130
- [16] Charles H. K., Lam, Alvin W.M., Patrick Barford J., McKay G., 2010. Use of Incineration MSW Ash: A Review, *Journal of Sustainability* 2: 1943-1968
- [17] Lima R., Saloca M., 2003. Technical note: An effective thermal technology for the detoxification of MSW fly ash. *International Journal of Environmental Technology and Management* 3: 212-218
- [18] Wiles C.C., 1996. Municipal solid waste combustion ash: State-of-the-knowledge, *Journal of Hazardous Materials* 47: 325-344
- [19] Charles H. K., Lam, Alvin W.M., Patrick Barford J., McKay G., 2010. Use of Incineration MSW Ash: A Review, *Journal of Sustainability* 2: 1943-1968

- [20] Ruthven D.M., (1984). Principles of adsorption and adsorption processes, Wiley, New York
- [21] Breck DW. (1971), Zeolite molecular sieves: structure. New York: Wiley Chemistry and Uses
- [22] Filippidis A., Tsirambides A., Kantiranis N., Tzamos E., Vogiatzis D., Papastergios G., Papadopoulos A. and Filippidis S., 2011, "Purification of wastewater from Sindos industrial area of Thessaloniki (N. Greece) using Hellenic Natural Zeolite", Advances in the Research of Aquatic Environment, 435–442
- [23] Barrer R.M.,(1982) Hydrothermal Chemistry of Zeolites, Academic Press, London
- [24] https://wwf.panda.org/wwf_news/?282370/Living-Planet-Report-2016
- [25] Dyer A., 2001, "Zeolites", Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2nd Edition, 9859–9863
- [26] Breck D. W., 1974, "Zeolite molecular sieves", New York, Wiley, ix, 759.
- [27] Maugh T. H., 1984, "Industry steps up quest for catalysts", High Technology, 8(8), 54-61.
- [28] Julbe A., 2005, Studies. In Surfies Science and Catalysis, 157, 135
- [29] Smičiklas I., Dimović S. (2007) Removal of Cs¹⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. Applied Clay Science Volume 35, Issues 1-2, , Pages 139-144
- [30] Gao F., Cadena F. and Peters R. W., 1991, In Proceedings of the 45th Purdue Industrial Waste Conference ,(Lewis, Chelsea, MI), 509-516
- [31] Brady, Nyle C.; Weil, Ray R. (2008). The nature and properties of soils (14th ed.). Upper Saddle River, USA: Pearson.
- [32] Mumpton, F.A., (1977). Mineralogy and geology of natural zeolites, Mineralogical Society of America.
- [33] Valcke E., Engels B. and Cremers A., 1997, "The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium-contaminated soils: a soil-chemical approach. Part II: Sr-Ca exchange in clinoptilolite, mordenite, and zeolite A", Zeolites, 18(2-3), 212-217
- [34] Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R. and Shanks D. E., 1990, "Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites", Separation Science and Technology, 25(13-15)
- [35] Sand L. B. and Mumpton F. A., 1978, "Natural zeolites: occurrence, properties, and use", Pergamon Press, Oxford
- [36] Eroglu N., Emekci M. and Athanassiou C. G., 2017, "Applications of natural zeolites on agriculture and food production", Journal of the Science of Food and Agriculture, 97(11), 3487–3499
- [37] Polat E., Karaca M., Demir H. and Naci-Onus A., 2004, "Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture", Journal of Fruit and Ornamental Plant Research, 12, 183-189.
- [38] Gao F., Cadena F. and Peters R. W., 1991, In Proceedings of the 45th Purdue Industrial Waste Conference ,(Lewis, Chelsea, MI), 509-516
- [39] Dong Y., Wu D., Chen X. and Lin Y., 2010, "Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite", Journal of Colloid Interface Science, 348(2), 585-590
- [40] Kallo D., 2001, "Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment", Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 45(1), 519–550

- [41] Wen J., Dong H., and Zeng G., 2018, "Application of zeolite in removing salinity/sodicity from wastewater: A review of mechanisms, challenges and opportunities", *Journal of Cleaner Production*, 197, Part 1, 1435–1446
- [42] Fu F. and Wang Q., 2011, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review", *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418
- [43] Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C. L., Franscescon F., Freitas L., ...and Dal Magro J., 2017, "Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent" *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194–200.
- [44] Turan N. G. and Ergun O. N., 2009, "Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material", *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 696–700.
- [45] Hosseini Hashemi M. S., Eslami F. and Karimzadeh R., 2019, "Organic contaminants removal from industrial wastewater by CTAB treated synthetic zeolite Y", *Journal of Environmental Management*, 223, 785-792
- [46] Chen W. H., Tsai C. Y., Chen S. Y., Sung S. and Lin J. G., 2019, "Treatment of campus domestic wastewater using ambient-temperature anaerobic fluidized membrane bioreactors with zeolites as carriers", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 136, 49–54.
- [47] Delkash M., Ebrazhi Bakhshayesh B. and Kazemian H., 2015, "Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review", *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 224–241
- [48] <https://www.hindawi.com/journals/amse/2015/290593/>
- [49] Zanin E., Scapinello J., de Oliveira M., Rambo C. L., Franscescon F., Freitas L., ...and Dal Magro J., 2017, "Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent" *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194–200
- [50] Markou G., Vandamme D. and Muylaert K., 2014, "Using natural zeolite for ammonia sorption from wastewater and as nitrogen releaser for the cultivation of *Arthrospira platensis*", *Bioresource Technology*, 155, 373–378
- [51] Karadag D., Tok S., Akgul E., Turan M., Ozturk M. and Demir A., 2008, "Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite", *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 60–66
- [52] Mojiri A., Ziyang L., Tajuddin R. M., Farraji H. and Alifar N., 2016, "Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system", *Journal of Environmental Management*, 166, 124–130
- [53] Lim C. K., Seow T. W., Neoh C. H., Md Nor M. H., Ibrahim Z., Ware I. and Mat Sarip S. H., 2016, "Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology", *3 Biotech*
- [54] G. Hanrahan, D.G. Patil, in *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition), 2005
- [55] Swaine, D.J. and F. Goodarzi, (1995). *Environmental aspects of trace elements in coal*, pp. 221-262
- [56] Haag, W. O., Lago, R. M., Weisz, P. B., 1984. The active site of acidic aluminosilicate catalysts, *Nature*, 309, p.589-591
- [57] Brady, Nyle C.; Weil, Ray R. (2008). *The nature and properties of soils* (14th ed.). Upper Saddle River, USA: Pearson.

- [58] Sherry H. S., 2003, "Ion exchange", Editors S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, New York, 1271-1353
- [59] Komnitsas K., Alshaaer M. and Zaharaki D., 2015, "Microstructural characteristics and adsorption potential of a zeolitic tuff–metakaolin geopolymer", Journal of Desalination and Water Treatment, 56(2), 338-345
- [60] Gikas P. and Argyropoulos S., 2017, "Treatment of fish processing wastewater by the active clay sediments process", 6th International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE 2017), 25-30 June, Thessaloniki, Greece