

# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



## Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Εργαστήριο Γεωχημείας

---

### Διπλωματική Εργασία

---

**Συσχέτιση ορυκτολογικής και χημικής σύστασης βιομηχανικών  
παραπροϊόντων με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, στο πλαίσιο της  
αξιοποίησής τους ως δευτερογενείς πρώτες ύλες**

**Σωτηρίου Χρήστος**

**Εξεταστική Επιτροπή :**

- Δέσποινα Πεντάρη, Επίκουρη Καθηγήτρια (Επιβλέπουσα)
- Βασίλειος Σάλτας, Αναπληρωτής Καθηγητής (ΕΛ.ΜΕ.ΠΑ.)
- Παγώνα Μακρή, ΕΔΙΠ

**Χανιά, Ιούλιος, 2023**

## Ευχαριστίες :

Για την επίτευξη των στόχων της διπλωματικής εργασίας, συνέβαλαν αρκετοί άνθρωποι τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Επίκουρη Καθηγήτρια κα Πεντάρη Δέσποινα, για την σημαντική συμβολή της τόσο στην επιλογή του θέματος, όσο και στην καθοδήγηση της σε όλο το διάστημα που χρειάστηκε για την εκπόνηση της εργασίας. Επιπλέον να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σάλτα Βασίλειο για την πολύτιμη βοήθεια του σε ότι αφορά την διεκπεραίωση των ηλεκτρικών/διηλεκτρικών μετρήσεων που έλαβαν χώρα στο Ινστιτούτο Φυσικής Εσωτερικού της Γης & Γεωκαταστροφών του Πανεπιστημιακού Κέντρου Έρευνας και Καινοτομίας του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (ΠΑ.Κ.Ε.Κ. ΕΛ.ΜΕ.ΠΑ.) και την αξιολόγηση της παρούσας διπλωματικής. Κατόπιν θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη ΕΔΙΠ και ΕΤΕΠ των εργαστηρίων «Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας», «Οργανικής Γεωχημείας, Ανόργανης Χημείας και Οργανικής Πετρογραφίας» και «Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων» για την παραχώρηση και χρήση του εξοπλισμού κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Ειδικότερα, ευχαριστώ τη Διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων κα Παυλίνα Ροτόντο για την βοήθεια στην διεκπεραίωση των χημικών αναλύσεων με τη χρήση του φασματοσκοπίου ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF), τον Δρ. Διπλ. Μηχ. Ορυκτών Πόρων κ. Στρατάκη Αντώνιο για την βοήθεια στην πραγματοποίηση των ορυκτολογικών αναλύσεων με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ και την κα Όλγα Παντελάκη για την βοήθεια της στην προεπεξεργασία των υλικών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συνεχή και αμέριστη υποστήριξη και υπομονή που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στα Χανιά.

Διπλωματική εργασία υποβληθείσα ως μέρος των απαιτήσεων για την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανικού Ορυκτών Πόρων

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες :	1
Περίληψη.....	4
Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....	5
Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό Μέρος.....	7
2.1 Σημασία της Κυκλικής Οικονομίας .....	7
2.2 Απόβλητα - Παραπροϊόντα.....	11
2.2.1 Ιπτάμενη Τέφρα .....	11
2.2.2 Ερυθρά Ιλύς.....	13
2.2.3 Σκωρία 16	
2.2.4 Ανόργανα Υλικά Κατεδαφίσεων .....	18
2.3 Λειοτρίβηση 19	
2.3.1 Μηχανήματα Κατάτμησης .....	19
2.3.1 Αρχή Λειτουργίας Σφαιρόμυλου.....	20
2.4 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF) .....	21
2.5 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X (XRD) .....	23
2.6 Τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.....	23
2.6.1 Διηλεκτρική σταθερά .....	24
2.6.2 Περιγραφή μηχανισμών πόλωσης.....	28
2.6.3 Πειραματική διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας .....	31
2.6.4 Μετρούμενες ποσότητες.....	32
Κεφάλαιο 3 : Πειραματική Μέρος.....	35
3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Χαρακτηρισμός.....	35
3.1.1 Προ-επεξεργασία Δειγμάτων .....	35
3.1.2 Αναλύσεις Δειγμάτων .....	36
3.2. Προετοιμασία δειγμάτων για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.....	40
Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	44
4.1. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων .....	44
4.1.1. Αξιολόγηση με βάση την ορυκτολογική σύσταση.....	44
4.1.2. Αξιολόγηση με βάση τη χημική σύσταση .....	51
4.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών/διηλεκτρικών μετρήσεων.....	53
4.2.1 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας (>0.075 μm) .....	53
4.2.2 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας (0.025 μm) .....	56
4.2.3 Δείγμα σκωρίας (>0.075 μm) .....	59
4.2.4 Δείγμα σκωρίας (0.025 μm) .....	62
4.2.5 Δείγμα ερυθράς ιλύος (>0.075) .....	65

4.2.6 Δείγμα ερυθράς ιλύος (<0.025) .....	68
4.2.7 Δείγματα ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων (ANYK_2, ANYK_3) .....	71
4.3 . Συγκριτική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών .....	76
4.3.1 Συγκριτική μελέτη υλικών σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C. ....	76
4.3.2 Συγκριτική μελέτη δειγμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C. ....	91
4.4 Συγκριτική μελέτη χημικής και ορυκτολογικής σύστασης με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών .....	100
<b>Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα .....</b>	<b>102</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>102</b>

## Περίληψη

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων παραπροϊόντων και αποβλήτων της μεταλλευτικής και κατασκευαστικής βιομηχανίας με την εφαρμογή της μεθόδου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα σκωρίας, ερυθράς ιλύος, ιπτάμενης τέφρας και ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων, τα οποία υποβλήθηκαν σε μία σειρά αναλύσεων, με σκοπό την βέλτιστη κατανόηση της ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς και πώς αυτή συσχετίζεται με την κοκκομετρία, τη χημική και την ορυκτολογική σύσταση των υπό μελέτη δειγμάτων.

Πραγματοποιήθηκε λειοτριβήση των υλικών για την μείωση του μεγέθους των κόκκων και εν συνεχεία κοσκίνιση (ξηρή & υγρή) για τον διαχωρισμό τους σε διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα. Η πειραματική διαδικασία συνεχίστηκε με την πραγματοποίηση ποσοτικών και ποιοτικών αναλύσεων, με τη χρήση των τεχνικών της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (XRD) και της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-X (XRF), οι οποίες παρείχαν σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογική και χημική σύσταση των δειγμάτων. Τέλος, για την λήψη μετρήσεων σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρείας περιοχής συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS), σε εύρος θερμοκρασιών από τη θερμοκρασία δωματίου έως και τους 280 °C.

Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων οδήγησε σε συμπεράσματα για τη σαφή επίδραση της χημικής, ορυκτολογικής σύστασης και της κοκκομετρίας των υλικών στις ηλεκτρικές/διηλεκτρικές ιδιότητες, στην μετρούμενη περιοχή θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα τα χονδρόκοκκα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας και της σκωρίας εμφανίζουν μικρότερη αγωγιμότητα σε σχέση με τα λεπτόκοκκα, το αντίθετο συμβαίνει στα δείγματα της ερυθράς ιλύος, ενώ τα δείγματα ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων παρουσιάζουν σχετικά μικρή αγωγιμότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά.

## Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή

Κατά την διάρκεια των τελευταίων ετών μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει το περιβάλλον αποτελούν τα απόβλητα εκμετάλλευσης ορυκτών πρώτων υλών (ΟΠΥ) καθώς και η μη ορθολογική διαχείριση των παραπροϊόντων τους. Συγκεκριμένα, μεγάλο πρόβλημα εντοπίζεται στις περιπτώσεις όπου παρά το γεγονός ότι δεν χαρακτηρίζονται ως τοξικά απόβλητα, οι υπερβολικά μεγάλες ποσότητες τους καθιστούν την διαχείριση τους τρομερά δύσκολη. Στην βιομηχανία αυτή συμπεριλαμβάνονται ορισμένες δραστηριότητες όπως, η γεωλογική και κοιτασματολογική έρευνα, ο εμπλουτισμός μεταλλευμάτων, η ανάκτηση των μετάλλων, η επεξεργασία αυτών, καθώς και η αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

Εν έτη 2023 όμως είναι απαραίτητο να υπάρξει μεγαλύτερη μέριμνα για το περιβάλλον, η οποία δεν θα περιλαμβάνει μόνο την ανάπτυξη «πράσινων» τεχνολογιών, αλλά και την βελτιστοποίηση τεχνικών ανακύκλωσης αποβλήτων και παραπροϊόντων με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση τους σε άλλους τομείς της βιομηχανίας και όχι μόνο. Σε αυτό συμβάλλουν ενεργά πρωτοβουλίες όπως η Βιώσιμη Ανάπτυξη των Ηνωμένων Εθνών και η Πράσινη Συμφωνία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι οποίες προωθούν την Κυκλική Οικονομία. Επιπροσθέτως θα ήταν δόκιμο να ληφθούν υπόψιν και οι σημερινές παγκόσμιες γεωπολιτικές συνθήκες όπως, τεταμένες σχέσεις μεταξύ κρατών, αλλά και οι μέχρι πρότινος ισχύουσες πολιτικές σχετικά με τον Covid-19. Γεγονότα που αναδεικνύουν ακόμα περισσότερο πόσο σημαντική καθίσταται η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των εν λόγω αποβλήτων και των παραπροϊόντων τους.

Στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής εργασίας (Κεφ. 2), γίνεται εκτενής αναφορά στο υπόβαθρο των χημικών, ορυκτολογικών αλλά και ηλεκτρικών αναλύσεων και μεθόδων με γνώμονα την βέλτιστη κατανόησή τους. Επιπλέον, παρουσιάζονται βασικές πληροφορίες σχετικά με τα απόβλητα/παραπροϊόντα, όπως η χημική τους σύσταση, η προέλευση, η δημιουργία τους καθώς και η επαναχρησιμοποίησή τους σε διάφορους τομείς.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας (Κεφ. 3), παρατίθενται αναλυτικά όλες οι διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων σκωρίας, ιπτάμενης τέφρας, ερυθράς ιλύος και ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων. Τα δείγματα αρχικά λειοτριβήθηκαν σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο, με σκοπό την μείωση μεγέθους κόκκων και στη συνέχεια τα υλικά οδηγήθηκαν σε διαδικασία κοσκίνισης (ξηρή & υγρή) για τον διαχωρισμό των κοκκομετρικών κλασμάτων ( $<0.075 \mu\text{m}$ ,  $0.075 - 0.025 \mu\text{m}$ ,  $>0.025 \mu\text{m}$ ). Για να πραγματοποιηθεί διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών έλαβαν χώρα ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις, όπως η περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD) και η φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών-X (XRF), οι οποίες προσέφεραν σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογική και χημική σύσταση των αποβλήτων. Τέλος, τα διάφορα κλάσματα των παραπροϊόντων υποβλήθηκαν σε ανάλυση με τη χρήση της μεθόδου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρείας περιοχής συχνότητων (BDS) σε διάφορες μετρούμενες θερμοκρασίες (θερμοκρασία δωματίου έως τους  $280^\circ\text{C}$ ), από τα αποτελέσματα της οποίας μπορούν να κατανοηθούν οι ηλεκτρικές/διηλεκτρικές ιδιότητες τους.

Κύριος σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων παραπροϊόντων ορυκτών πρώτων υλών με τη χρήση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, προκειμένου να διερευνηθεί η επαναχρησιμοποίηση τους σε άλλους τομείς της βιομηχανίας καθώς και σε διάφορες εφαρμογές της όπως είναι η παρασκευή ηλεκτρικά μονωτικών υλικών, έχοντας πάντα ως γνώμονα την προώθηση της κυκλικής οικονομίας (Choudhary, 2014; Valmir José da Silva, 2019). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της επίδρασης της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης καθώς και της κοκκομετρίας των δειγμάτων στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Για την πραγματοποίηση της εν λόγω μελέτης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας ( $>0.075 \mu\text{m}$ ,  $0.075 \mu\text{m} - 0.025 \mu\text{m}$  και  $<0.025 \mu\text{m}$ ), σκωρίας, ιπτάμενης τέφρας, ερυθράς ιλύος και ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων (μπάζα).

## **Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό Μέρος**

### **2.1 Σημασία της Κυκλικής Οικονομίας**

Η πανδημία του Covid-19, η κλιματική αλλαγή, οι ασταθείς τιμές του πετρελαίου, η διαρκής αύξηση του πληθυσμού, αποτελούν μερικές από τις προκλήσεις που καλούνται να αντιμετωπίσουν τόσο οι κυβερνήσεις, οι επιχειρήσεις, όσο και οι ίδιοι οι εργαζόμενοι σε όλη την υφήλιο. Αυτό τοποθετεί την συζήτηση για την κυκλική οικονομία σε μία ιδιαίτερα δύσκολη περίοδο για την ανθρώπινη ιστορία, ταυτόχρονα όμως την καθιστά και μία συζήτηση απολύτως απαραίτητη. Σαν οικονομικό μοντέλο, η κυκλική οικονομία έχει τη δυνατότητα να συνεισφέρει με την αντιμετώπιση ορισμένων προκλήσεων της βιομηχανίας, καθώς η αναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση, η επανάκτηση μετάλλων μπορεί να συνεισφέρει ουσιαστικά στην προσφορά κρίσιμων πρώτων υλών.

Η Κυκλική Οικονομία σαν όρος στην Μεταλλευτική Βιομηχανία βασίζεται σε μερικές βασικές απλές αρχές. Αρχικά, στον πυρήνα της είναι ο σχεδιασμός ενός μοντέλου με σκοπό την εξάλειψη αποβλήτων, πράγμα που σημαίνει ότι τα προϊόντα και παραπροϊόντα σχεδιάζονται και βελτιστοποιούνται με στόχο την αποσυναρμολόγηση και επαναχρησιμοποίηση τους. Βασική διαφοροποίηση της κυκλικής οικονομίας σε σχέση με την ανακύκλωση και την απόρριψη, αποτελούν οι επιμέρους κύκλοι των προϊόντων. Δευτερευόντως, προσθέτει μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ ανθεκτικών και αναλώσιμων συστατικών των προϊόντων. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό αν κάποιος αναλογιστεί πως τα αναλώσιμα υλικά εμπεριέχουν συστατικά τα οποία είναι μη τοξικά, ακόμα και ωφέλιμα σε ορισμένες περιπτώσεις, τα οποία είναι δυνατόν να επιστρέψουν στο περιβάλλον με ασφάλεια. Αντίθετα, υλικά όπως υπολογιστές και μηχανές που θεωρούνται ανθεκτικά, κατασκευάζονται από μέταλλα ή πλαστικά, συστατικά που είναι επιζήμια για την βίωση.

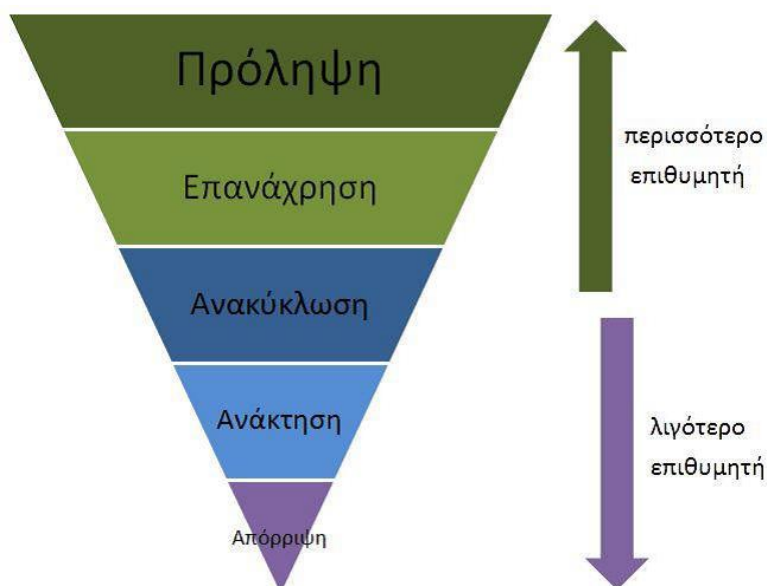
Οι εναλλακτικοί τρόποι διαχείρισης αποβλήτων είναι ένα κομμάτι της κυκλικής οικονομίας που αφορά όλους τους πολίτες, αφού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την χρήση πληθώρας προϊόντων που εξυπηρετούν τις ανάγκες τους. Η επαναχρησιμοποίηση ή η ανακύκλωση των αποβλήτων εκτός από την προστασία του περιβάλλοντος και την εξοικονόμηση φυσικών πόρων, προσφέρει πολλαπλά οφέλη σε σχέση με την απλή απόθεση τους σε Χώρους Ταφής. Μερικά από αυτά είναι η



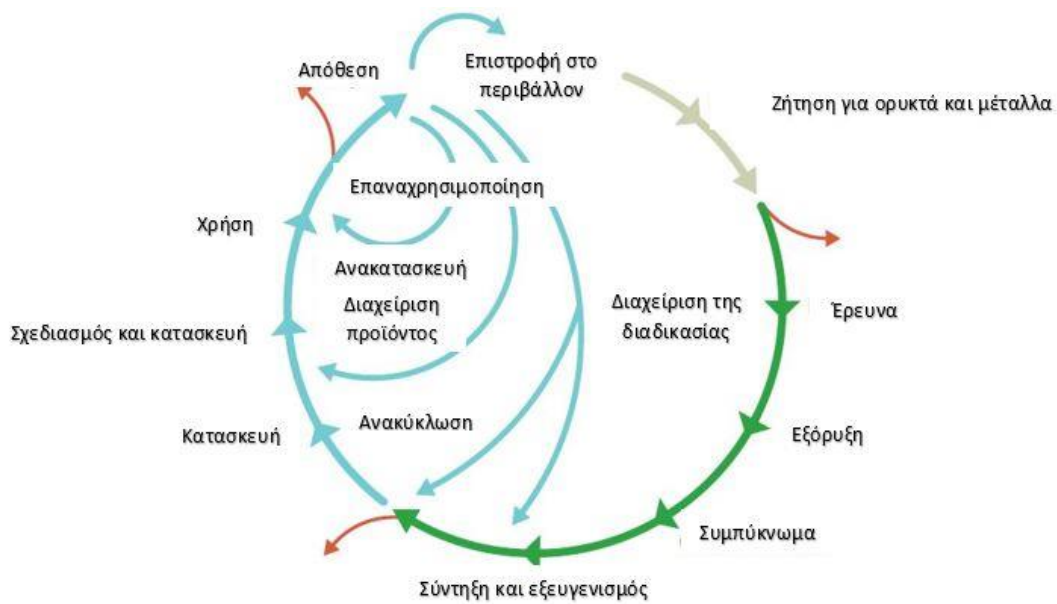
δημιουργία νέων θέσεων εργασίας σε τομείς που ασχολούνται με το συγκεκριμένο αντικείμενο αλλά και η προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης. Με βάση τον Ελληνικό Οργανισμό Ανακύκλωσης (ΕΟΑΝ) ο εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Ελλάδας έχει ως βάση την σωστή ιεράρχηση δράσεων και εργασιών διαχείρισης με βάση το **Σχήμα 2.1**.

Η στρατηγική αυτή βασίζεται στη λογική πως τα απόβλητα αποτελούν πολύτιμο πόρο και όχι άχρηστη ποσότητα υλικού, η οποία με σωστή αξιοποίηση, δύναται να προσφέρει πολλαπλά οφέλη. Για τον λόγο αυτό η ταφή τους σε ειδικούς υγειονομικούς χώρους θα πρέπει να αποτελεί την τελευταία επιλογή. Η οποιαδήποτε επεξεργασία αποβλήτων όμως, περιλαμβάνει κατανάλωση ενέργειας και πόρων και ας είναι όσο το δυνατόν περισσότερο περιβαλλοντικά φιλική, πράγμα που σημαίνει πως η πρόληψη διαθέτει τα περισσότερα πλεονεκτήματα από την παραγωγή αποβλήτων.

Τέλος, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η εξάρτηση από φυσικούς πόρους και το σύστημα να γίνει πιο ανθεκτικό, θα πρέπει η απαιτούμενη ενέργεια της τροφοδοσίας αυτού του κύκλου να είναι ανανεώσιμη.



**Σχήμα 2.1** : Ιεραρχία δράσεων για την διαχείριση αποβλήτων, σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98 ΕΕ και ν. 4042/2012 (<http://www.eoan.gr/el/content/19>)



**Σχήμα 2.2 :** Απεικόνιση μοντέλου κυκλικής οικονομίας

Στο **Σχήμα 2.2** απεικονίζονται τα βασικά στάδια του κύκλου ζωής των μετάλλων και ορυκτών. Επιπλέον διαφοροποιούνται οι ευθύνες κατά την διαχείριση μιας εξόρυξης και της παραγωγής μετάλλων (πράσινο χρώμα) καθώς και εκείνες της διαχείρισης των παραγόμενων προϊόντων.

Σύγχρονες προκλήσεις, κυκλική οικονομία, πράσινη ανάπτυξη, αναγκαίες αλλαγές στον τομέα των πρώτων υλών, αυτά είναι μερικά από τα θέματα που έχουν απασχολήσει το τελευταίο διάστημα πληθώρα εταιριών, επιστημόνων αλλά και γενικότερα ανθρώπων του κλάδου της οικονομίας. Σκοπός όλων είναι η διεκπεραίωση ερευνών και η παρουσίαση αποτελεσμάτων αυτών, με κοινή στόχευση την εξυπηρέτηση των σύγχρονων αναγκών, την επίλυση επίκαιρων προβλημάτων, πάντα με γνώμονα τα προαναφερθέντα θέματα.

Κύρια θέματα τα οποία έχουν απασχολήσει είναι η βιώσιμη παραγωγή πρώτων υλών, η ανακύκλωση τους και συμπεριλαμβάνουν τα εξής επιμέρους πεδία :

- Την στρατηγική της ΕΕ σε θέματα που σχετίζονται με τις ορυκτές πρώτες ύλες και την κυκλική οικονομία, η οποία βασίζεται σε έρευνες για την επάρκεια των πρώτων υλών.

- Την ανάπτυξη καινοτόμων μεθόδων έρευνας αποθεμάτων, από νέα κοιτάσματα, από απόβλητα παλαιότερων ή νέων εκμεταλλεύσεων.
- Τα στάδια που απαρτίζουν την βιώσιμη παραγωγή ορυκτών πρώτων υλών στα οποία συμπεριλαμβάνονται σύγχρονες πρωτοποριακές μέθοδοι, η χρήση εξοπλισμού παραγωγής, οι εξορύξεις σε απαιτητικά περιβάλλοντα, η εισαγωγή ΑΙ (τεχνητή νοημοσύνη) και της ψηφιακής τεχνολογίας.
- Την βέλτιστη αξιοποίηση αποβλήτων, παραπροϊόντων της μεταλλευτικής/μεταλλουργικής διεργασίας καθώς και προϊόντων μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους, με στόχο την ανάπτυξη μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων για την ανάκτηση μεταλλικών στοιχείων τα οποία μέχρι σήμερα δεν χρησιμοποιούνταν.
- Εφαρμογή των βασικών αρχών που διέπουν την κυκλική οικονομία, όπως η ανακύκλωση προϊόντων μετά το τέλος της ζωής τους, χρήση αποδοτικότερων τεχνολογιών, μεγαλύτερη ανάκτηση και συνάμα φιλικότερη προς το περιβάλλον.
- Η εφαρμογή της Πράσινης Συμφωνίας, η οποία έχει ως στόχο την κλιματική ουδετερότητα μέχρι το 2050 με βασική προϋπόθεση την δέσμευση και αξιοποίηση του CO<sub>2</sub>.

Στο πλαίσιο της αξιοποίησης βιομηχανικών και άλλων αποβλήτων για την παραγωγή πρώτων υλών σε διάφορους τομείς, αναφέρονται βιβλιογραφικά περιπτώσεις διερεύνησης των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή χαμηλού κόστους μονωτικών απλών και σύνθετων κεραμικών υλικών, με υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς (dielectric constant) και μικρό παράγοντα απωλειών (dissipation factor). Για παράδειγμα, οι José da Silva et al. (2019) παρασκεύασαν από βιομηχανικά ανόργανα απόβλητα σε υψηλές θερμοκρασίες κεραμικά δίσκία και μελέτησαν τις ορυκτολογικές, φυσικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες σε επιλεγμένες συχνότητες (0.1, 1, 10 και 100 kHz). Τα δείγματα τους παρουσίασαν χαμηλό παράγοντα απωλειών και τιμές της διηλεκτρικής τους σταθεράς μεταξύ 5 και 6, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές σε ηλεκτρονικά και ηλεκτρολογικά συστήματα. Οι Choudhary et al. (2014) μελέτησαν τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό (δομικό και διηλεκτρικό) ηλεκτρονικών υλικών βασισμένων στο Bi, τα οποία παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη την ινδική ερυθρά ιλύ. Ο ηλεκτρικός τους χαρακτηρισμός έδειξε συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των ημιαγωγών, καθιστώντας οικονομικά εφικτή τη χρήση τους σε σχετικές εφαρμογές.

Πρόσφατα, ο Canimkurbey (2020) διερεύνησε τις διηλεκτρικές και μορφολογικές ιδιότητες ιπτάμενης τέφρας σε θερμοκρασίες έως τους 200 °C και πρότεινε τη χρήση του ως υλικό θωράκισης σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη διερεύνηση των ηλεκτρικών/διηλεκτρικών ιδιοτήτων παραπροϊόντων της μεταλλευτικής/μεταλλουργικής βιομηχανίας με την χρήση της μεθόδου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) και το συσχετισμό τους με τη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση.

## **2.2 Απόβλητα-Παραπροϊόντα**

### **2.2.1 Ιπτάμενη Τέφρα**

#### **Γενικά**

Το λεπτόκοκκο και παράλληλα χαλαρό υλικό του οποίου η συλλογή γίνεται από την επιφάνεια ηλεκτροστατικών φίλτρων στην έξοδο του από φουγάρο μονάδας καύσης ατμοηλεκτρικού σταθμού (ΑΗΣ), ορίζεται ως ιπτάμενη τέφρα (ΙΤ). Το υλικό αυτό απαρτίζεται από πλήθος ανόργανων συστατικών αλλά και οργανικών ενώσεων, οι οποίες προήλθαν μέσω της καύσης κονιορτοποιημένου ορυκτού άνθρακα σε κλίβανο. Η συλλογή της πραγματοποιείται μέσω της αξιοποίησης φίλτρων (σακκόφιλτρα, ηλεκτροστατικά φίλτρα ή κυκλώνες), διαφορετικά συμπαρασύρεται από τα αέρια που παράγονται κατά την καύση και καταλήγει σε απομακρυσμένες ή ακόμα και σε κοντινές περιοχές σύμφωνα με την κατεύθυνση του ανέμου.

Η ιπτάμενη τέφρα που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία προέρχεται από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου στην Κοζάνη, της οποίας η παραγωγή προήλθε από την καύση λιγνίτη και χαρακτηρίζεται πιο σωστά ως λιγνιτική τέφρα. Το υλικό αυτό χωρίζεται σε ιπτάμενη τέφρα και τέφρα δαπέδου (ή υγρή τέφρα). Τα σωματίδια της ΙΤ απαρτίζονται από λιγνιτικά ορυκτά, νεοσχηματισμένες κρυσταλλικές φάσεις, λιγνίτη που δεν έχει υποστεί καύση καθώς και υαλώδεις φάσεις. Επιπλέον το εύρος του μεγέθους των σωματιδίων της κυμαίνεται ανάμεσα στα 0.5 και 200  $\mu\text{m}$ , το οποίο είναι εξαρτώμενο από το σύστημα περισυλλογής και τον βαθμό απόδοσης του ατμοηλεκτρικού συστήματος, με το μεγαλύτερο ποσοστό να βρίσκεται μεταξύ των 40

μm και 125 μm. Το μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων κλασμάτων τέφρας συγκεντρώνεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα σχετικά με τους κυκλώνες, ενώ στα σακκόφιλτρα πραγματοποιείται μεγαλύτερη συγκέντρωση ομογενής τέφρας σε σχέση με τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (Στρατάκης, 2014).

### **Ορυκτολογική και χημική σύσταση**

Βασικό στοιχείο για τις ιδιότητες των λιγνιτικών τεφρών αποτελούν η ορυκτολογική και χημική σύστασή τους. Σε ότι αφορά τη χημική σύσταση, αυτή είναι εξαρτώμενη κατά κύριο λόγο από τη σύσταση του λιγνίτη, σε αντίθεση με την ορυκτολογική σύσταση που εξαρτάται από πλήθος παραγόντων, όπως η ποιότητα και η σύσταση του λιγνίτη, το μέγεθος που προκύπτει από τη λειοτρίβηση, ακόμα και από την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την καύση του.

Συγκεκριμένα, οι ιπτάμενες τέφρες διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, εκείνες που εμπεριέχουν κατά βάση  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και μικρή ποσότητα  $\text{CaO}$  (ονομάζονται και πυριτικές) και αντιθέτως σε εκείνες που περιέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση  $\text{CaO}$  και μικρότερη  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . της είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι φάσεις της διαδικασίας καύσης του λιγνίτη επηρεάζονται άμεσα από την χημική σύσταση της τέφρας, ακόμα και από τα πρωταρχικά στάδια της άλεσης του, μέχρι και τα τελικά, όπως η απόδοση του καυστήρα και των συστημάτων που είναι υπεύθυνα για τον περιβαλλοντικό έλεγχο.

Με βάση την βιβλιογραφία (Κωστάκης, 1996; Στρατάκης, 2014) και έπειτα από πολλαπλές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες περιόδους, η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας καθώς και οι διακυμάνσεις της συγκριτικά με τους ΑΗΣ άλλων χωρών, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 2.1**.

Η ορυκτολογική σύσταση της τέφρας, κατά κύριο λόγο η ποσοτική, αποτελεί εξαιρετικά χρήσιμη γνώση διότι οδηγεί στη βέλτιστη διάθεση της τέφρας. Μελετώντας παράλληλα την χημική αλλά και την ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας είναι πιθανό να παρατηρηθεί πως αυτές είναι ο βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτώνται οι φυσικοχημικές της ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές μελετώνται και αναλύονται στην παρούσα διπλωματική προκειμένου να συσχετιστούν με την

κοκκομετρία του υλικού, με σκοπό την εν δυνάμει επαναχρησιμοποίηση του σε άλλες εφαρμογές.

**Πίνακας 2.1** Χημική σύσταση ιπτάμενης τέφρας σε ΑΗΣ της Ελλάδας και άλλων χωρών

ουσία (%)	Ελληνικοί ΑΗΣ	ΑΗΣ Διαφόρων χωρών
SiO <sub>2</sub>	22.98-44.50	40.1-82.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.88-18.95	14.3-37.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.07-7.97	1.7-21.5
CaO	21.70-45.30	0.2-9.0
MgO	2.39-6.00	0.1-3.3
SO <sub>3</sub>	3.55-8.01	0.1-0.7
Na <sub>2</sub> O	0.26-1.37	0.2-1.8
K <sub>2</sub> O	0.67-1.80	0.6-4.3
TiO <sub>2</sub>	0.24-0.98	0.7-2.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19-0.68	0.1-0.7
Α.Π.	2.08-6.83	0.5-2.0

## 2.2.2 Ερυθρά Ιλύς

### Γενικά

Η ερυθρά ιλύς (ΕΙ) πρόκειται για σημαντικό παραπροϊόν που προκύπτει κατά την επεξεργασία βωξίτη με σκοπό την παραγωγή αλουμίνας χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Bayer. Η μέθοδος Bayer συγκροτείται από τέσσερα βασικά στάδια, στο δεύτερο από τα οποία πραγματοποιείται η παραγωγή ερυθράς ιλύος, ενώ στο τελικό στάδιο προκύπτει η λήψη της αλουμίνας. Συγκεκριμένα, στο αρχικό στάδιο λαμβάνει χώρα προσβολή του βωξίτη σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Έπειτα, πραγματοποιείται διαδικασία καθίζησης, από όπου λαμβάνεται μέρος του βωξίτη που δεν αντέδρασε με το διάλυμα, από το οποίο αποτελείται η ερυθρά ιλύς.

Η εκτιμώμενη ποσότητα ερυθράς ιλύος που παράχθηκε το 2012 άγγιξε την τιμή των 100 Mt σε παγκόσμιο επίπεδο. Λαμβάνοντας υπόψη την ανωτέρω εκτίμηση, η ερυθρά ιλύς κατατάσσεται στις πρωταρχικές θέσεις των βασικών παραπροϊόντων,

πλησιάζοντας την τέφρα που παράγεται μέσω της καύσης λιγνίτη καθώς και την μεταλλουργική σκωρία.

### **Βασικά χαρακτηριστικά και χρήσεις**

Όπως αναφέρθηκε στην ανωτέρω ενότητα, η λήψη της ΕΙ πραγματοποιείται κατά το δεύτερο στάδιο της διαδικασίας Bayer. Στην πράξη, η λήψη της γίνεται από υδατικό διάλυμα βασικού pH (τιμές που κυμαίνονται από 10 -12.5) και υψηλής ιοντικής ισχύος. Σε ότι αφορά την ορυκτολογική αλλά και χημική της σύσταση, παρατηρείται πως αποτελείται κυρίως από οξείδια σιδήρου, ενώσεις νατρίου, ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου καθώς και τιτανίου. Αξίζει να αναφερθεί πως η προαναφερθείσα σύσταση είναι πιθανό να διαφέρει από εγκατάσταση σε εγκατάσταση εργοστασίου και αυτό συμβαίνει λόγω της διαφοροποίησης στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται, καθώς και στις συνθήκες επεξεργασίας. Επιπλέον, πρόκειται για ένα ιδιαίτερος λεπτόκοκκο υλικό με αρκετά υψηλό ποσοστό των κόκκων του να εμφανίζουν μέγεθος μικρότερο του 1  $\mu\text{m}$ .

Με βάση τη βιβλιογραφία γίνεται γνωστό πως, εξαιτίας της σύνθετης σύστασης της ερυθράς ιλύος, ο ορυκτολογικός προσδιορισμός των λιγότερο πλούσιων σε ποσότητα συστατικών καθίσταται αρκετά δύσκολος. Τα κυριότερα συστατικά που παρατηρούνται είναι :

- Ο Αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), όπου πρόκειται για στοιχείο που προϋπάρχει στον βωξίτη και περιέχει Ti και Al.
- Το  $\text{SiO}_2$ , αρχικό στοιχείο βωξίτη
- Ο Μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), επίσης από τα πρωταρχικά συστατικά βωξίτη.
- Ο Ασβεστίτης ( $\text{CaCO}_3$ ), που προκύπτει από την αντίδραση του βωξίτη με CaO κατά τη μέθοδο Bayer.
- Το διάσπορο  $\text{AlO}(\text{OH})$ , αντιπροσωπευτικό του μέρους του βωξίτη που δεν προκλήθηκε αντίδραση
- Ca- Al (οξείδια), τα οποία δημιουργήθηκαν μέσω της διεργασίας.
- Si, Ca, Al, Mg, Na (σύνθετα οξείδια)

Στους ακόλουθους **Πίνακες 2.2** και **2.3** παρουσιάζονται οι διάφορες συστάσεις ερυθράς ιλύος, όπως αυτές προκύπτουν από διάφορα εργοστάσια.

**Πίνακας 2.2 :** Τυπική σύσταση ερυθράς ιλύος

	Αλουμίνιο Ελλάδος Α.Ε.	Alcoa Mobile	Reynolds Arkansas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14.7	16-20	12-15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	44.75	30-40	55-60
SiO <sub>2</sub> (%)	7.48	11-14	4-6
TiO <sub>2</sub> (%)	5.8	10-11	4-5
CaO (%)	18.00	5-6	5-10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0.218	-	-
Ni (ppm)	1044	-	-
Co (ppm)	71	-	-
Pb (ppm)	130	-	-
Mn (ppm)	637	-	-
Cu (ppm)	54	-	-
Zn (ppm)	55	-	-

**Πίνακας 2.3 :** Χημική ανάλυση ΕΙ (ξηρό) ελληνικού διασπορικού βωξίτη

Χημικά είδη	% wt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,74
CaO	10,73
SiO <sub>2</sub>	6,08
TiO <sub>2</sub>	5,93
Na <sub>2</sub> O	2,51
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21
-SO <sub>3</sub>	0,60
- CO <sub>2</sub>	1,63
H <sub>2</sub> O	8,19
Σύνολο	100



Διάφορες εφαρμογές και χρήσεις της ερυθράς ιλύος αποτελούν οι εξής :

- Εφαρμογή στη μεταλλουργία, με σκοπό την ανάκτηση συστατικών της όπως σίδηρο, τιτάνιο, χρώμιο, βανάδιο καθώς και σπάνιες γαίες.
- Εφαρμογή στην παραγωγή δομικών υλικών, ως βασικό υλικό για παραγωγή τσιμέντου, τούβλων αλλά και για κατασκευή μονωτικών υλικών.
- Χρήσεις σε οδικές κατασκευές, ως αδρανές υλικό.
- Αξιοποίηση ως καταλύτης.
- Εφαρμογή ως προσροφητικό υλικό, με σκοπό την απομάκρυνση ενώσεων από υδατικά διαλύματα, αλλά και βαρέων μετάλλων.
- Χρήσεις στη γεωργία, εξαιτίας της φύσης της (αλκαλική) χρησιμοποιείται σε όξινο έδαφος λόγω της δυνατότητας κατακράτησης του φωσφόρου.
- Χρήσεις σε βιομηχανίες, για την ρύθμιση του pH κατά την έκπλυση μεταλλεύματος χρυσού, για την απομάκρυνση ενώσεων του θείου από κηροζίνη κ.α.

### 2.2.3 Σκωρία

Η μεταλλουργική σκωρία (ΣΚ) αποτελεί παραπροϊόν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής μετάλλου ή των διαφόρων κραμάτων του. Ανάλογα με την χημική σύσταση, το ειδικό τους βάρος αλλά και το πορώδες τους, διακρίνονται διάφοροι τύποι σκωριών (Καραμπέρη, 2013):

- Σκωρία ηλεκτροκαμίνου
- Σκωρία υψικαμίνων, κοκκοποιημένη
- Σκωρία κλιβάνων οξυγόνου ή μεταλλακτών
- Δευτερογενής μεταλλουργική σκωρία
- Άλλες σκωρίες

Βασικά παραπροϊόντα της παραγωγής σιδηρονικελίου της μεταλλουργικής βιομηχανίας αποτελούν η σκωρία ηλεκτροκαμίνου και η σκωρία μεταλλακτών. Στην Ελλάδα, μεγάλο μέγεθος της παραγωγής σιδηρονικελίου, το οποίο είναι το κυριότερο υλικό του ανοξειδωτου χάλυβα, γίνεται από την εταιρία ΛΑΡΚΟ Α.Ε. Το ύψος της παραγωγής νικελίου ανά έτος ανέρχεται στους 20.000 t, ενώ παράλληλα η απαιτούμενη ποσότητα για την πραγματοποίηση της παραγωγής αυτής φτάνει τους 2.500.000 t μεταλλευμάτων.

Τα βασικά βήματα που ακολουθούνται κατά την παραγωγή στις εργοστασιακές εγκαταστάσεις είναι :

- Μεταφορά των πρώτων υλών και μίξη, με σκοπό την προετοιμασία του μίγματος.
- Τοποθέτηση του μίγματος σε περιστροφικές καμίνους για προαναγωγή και προθέρμανση.
- Τήξη (αναγωγική) στο παραγόμενο προϊόν με τη βοήθεια ηλεκτρικών καμίνων εμβαπτισμένου τόξου, στις οποίες πραγματοποιείται η παραγωγή πρωτογενούς σιδηρονικελίου χαμηλής περιεκτικότητας.
- Διαδικασία εμπλουτισμού νικελίου και εξευγενισμού του σιδηρονικελίου που παράγεται σε μεταλλάκτες, μείωση μεγέθους κόκκων, μετακίνηση, αποθήκευση και διανομή του προϊόντος (τελικό).

Η παραγόμενη σκωρία των ηλεκτρικών καμίνων στην διάρκεια της παραγωγής σιδηρονικελίου καταλήγει σε κάδους και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η μεταφορά της σε συγκεκριμένο χώρο. Εκεί η απόθεση της γίνεται από ύψος 3-5 m, όπου ψύχεται με νερό. Επόμενο βήμα είναι η λειοτρίβηση της, με σκοπό ο μαγνητικός διαχωρισμός που ακολουθεί να ολοκληρωθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Το μέρος που μαγνητίζεται κατά την διαδικασία διαχωρισμού επανατροφοδοτείται στους μεταλλάκτες. Τέλος ακολουθεί η αποθήκευση της υπολειπόμενης ποσότητας σε σορούς, η οποία προορίζεται για πώληση στη βιομηχανία ως υλικό αμμοβολής ή για την δημιουργία τσιμέντου (Ζαχαράκη, 2009; Santamaria et al., 2018).

Εξαιτίας των ιδιοτήτων (ποζολανικών) που παρουσιάζει η παραγόμενη σκωρία από ηλεκτροκαμίνους, δύναται να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς με σκοπό την αντικατάσταση των μέχρι πρόσφατα χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών (Rooholamini et al., 2019; Αναστασίου, 2009). Οι τομείς αυτοί είναι :

- Υλικά αμμοβολής
- Βιομηχανία παραγωγής πυρίμαχων, κεραμικών
- Βιομηχανία τσιμέντου
- Βιομηχανία υλικών οικοδομής ή πλακιδίων

#### 2.2.4 Ανόργανα Υλικά Κατεδαφίσεων

Τα ανόργανα υλικά κατεδαφίσεων (ANYK), ή αλλιώς τα απόβλητα της κατασκευαστικής βιομηχανίας, δημιουργούνται κατά την διαδικασία δόμησης νέων κατασκευών αλλά και κατά την φάση ανακαίνισης ή κατεδάφισης των ήδη υπαρχόντων. Πρόκειται για μία από τις μεγαλύτερες πηγές αποβλήτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης και αποτελούνται από πληθώρα υλικών όπως κεραμικά πλακίδια, σκυρόδεμα, ασφαλτο μέταλλα, γυψοσανίδες, κατασκευαστικά υλικά τοιχοποιίας και από άλλα σε μικρότερη ποσότητα. Παρά τις σχετικά μικρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις συγκριτικά με άλλα είδη αποβλήτων, ο μεγάλος παραγόμενος όγκος τους αποτελεί σημαντική παράμετρο και οδηγεί στην ανάγκη διαχείρισης τους (Galvez-Martos, 2018).

Ο κλάδος της κατασκευαστικής βιομηχανίας αποτελεί έναν από τους μεγαλύτερους σε ό,τι αφορά την παραγωγή στερεών αποβλήτων, οι μεγάλες ποσότητες των οποίων προκαλούν καταστροφικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όσο η διαχείριση τους γίνεται με λάθος τρόπο. Υπέρογκα ποσά ξοδεύονται ετησίως για την απόθεση τους σε ειδικούς χώρους ταφής, αλλά παράλληλα δημιουργούνται περιβαλλοντικά προβλήματα όπως (Roussat, 2009):

- Η αύξηση έλλειψης χώρων υγειονομικής ταφής (XYTA) λόγω της συνεχής αύξησης των ποσοτήτων των αποβλήτων.
- Η αυξανόμενη ρύπανση σε XYTA, με αποτέλεσμα τις σημαντικές επιπτώσεις στην υγεία των εργαζομένων.
- Η συνεχώς αυξανόμενη κατανάλωση ενέργειας κατά τη μεταφορά και παραγωγή καινούριων υλικών.

Η δύσκολη διαχείριση του μεγάλου όγκου των ANYK όπως προαναφέρθηκε, έχει δημιουργήσει την ανάγκη για ανάπτυξη μεθόδων αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού. Οι κύριες μέθοδοι διαχείρισης με σειρά σπουδαιότητας είναι:

- Η μείωση της πηγής και ο έλεγχος υλικών (χρήση ανακυκλωμένου υλικού) με σκοπό την ελάττωση των παραγόμενων αποβλήτων.
- Η επαναχρησιμοποίηση
- Η ανακύκλωση
- Η αποτέφρωση για ανάκτηση ενέργειας
- Η ασφαλής απόρριψη

Τόσο στην Ελλάδα όσο και γενικά στην Ευρωπαϊκή Ένωση, το ζήτημα διαχείρισης έχει απασχολήσει επανειλημμένα με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεθόδων οι οποίες έχουν ως βάση την περιβαλλοντική πολιτική αλλά και την ήδη υφιστάμενη νομοθεσία της Ελλάδας. Βασικές αρχές της σωστής διαχείρισης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποτελούν, αρχικά η ελάττωση και η ανάκτηση αποβλήτων, η οποία θα πρέπει να συμβαίνει μέσω της βελτιστοποίησης του επανασχεδιασμού και διαχείρισης των υλικών, και δεύτερον η εν λόγω διαχείριση να είναι σύμφωνη με σχετικούς κανονισμούς. Επιπλέον, πριν την λήψη αποφάσεων σχετικά με την επιλογή κατάλληλης μεθόδου διάθεσης πρέπει να είναι γνωστά τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων (Kartam, 2004).

Όσον αφορά την επαναχρησιμοποίηση των ANYK, πρωταρχικό μέλημα αποτελεί ο εντοπισμός και η αξιοποίηση συστημάτων που καθιστούν εύκολη την εφαρμογή των ανακυκλώσιμων υλικών σε έργα της κατασκευαστικής βιομηχανίας. Διεργασίες της βιομηχανίας όπως η κατεδάφιση και η κατασκευή οδηγούν σε ένα μεγάλο φάσμα χρήσιμων υλικών (σκυρόδεμα, ξύλο, γυαλί κ.ά.), των οποίων η σύνθεση και πολυπλοκότητα καθιστά τον διαχωρισμό τους ένα απαιτητικό έργο. Υλικά όπως το γυαλί, το ξύλο και το μέταλλο είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν ακόμα και απευθείας χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία. Το σκυρόδεμα αντιθέτως, αποτελεί υλικό που επιδέχεται επεξεργασίας λόγω των χαρακτηριστικών που παρουσιάζει, ενώ η αξιοποίηση του καθίσταται σημαντική λόγω του μεγάλου όγκου φυσικών πόρων που χρησιμοποιούνται κατά την διαδικασία παραγωγής του. Η επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση των αποβλήτων μπορεί να οδηγήσει στη διατήρηση των φυσικών πόρων αλλά και σε μείωση της απόθεσης υλικών σε ειδικούς χώρους ταφής (Martin-Morales, 2011).

## **2.3 Λειοτρίβηση**

### **2.3.1 Μηχάνημα Κατάτμησης**

Η μείωση του μεγέθους των τεμαχιδίων πραγματοποιείται με την χρήση μηχανών κατάτμησης, οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε μηχανές λειοτρίβησης και μηχανές θραύσης και διαφέρουν σε ό,τι αφορά τους μηχανισμούς ελάττωσης μεγέθους των τεμαχιδίων. Βασική διαφορά αποτελεί ο τρόπος που διενεργείται η κάθε διαδικασία. Κατά τη θραύση η μείωση μεγέθους γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω

δυνάμεων κρούσης και θλίψης, ενώ αντιθέτως στη λειοτρίβηση ενεργούν δυνάμεις τριβής. (Tasdemir, 2009)

Ένα από τα βασικότερα μηχανήματα κατάτμησης αποτελεί ο μύλος, καθώς υπάρχουν διάφορα είδη τα οποία χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία και διαθέτουν βασικά χαρακτηριστικά που τους διαφοροποιούν. Βασικό λόγο για την ύπαρξη πολλών ειδών μύλων αποτελεί η διαφορά άλεσης των υλικών, δηλαδή το μέγεθος ορισμένων μειώνεται με κρούση, άλλων υλικών με κοπή, άλλων με τριβή κτλ. Ο μύλος που χρησιμοποιήθηκε για την λειοτρίβηση των δειγμάτων στην εν λόγω διπλωματική εργασία συγκαταλέγεται στην κατηγορία των μύλων κυλιόμενου φορτίου (σφαιρόμυλοι, ραβδόμυλοι, κροκαλόμυλοι). Συγκεκριμένα αξιοποιήθηκε σφαιρόμυλος τύπου UA Pulveriser.

### 2.3.1 Αρχή Λειτουργίας Σφαιρόμυλου

Προκειμένου να γίνει η παραγωγή λεπτόκοκκων κλασμάτων όλων των δειγμάτων, έγινε χρήση σφαιρόμυλου τύπου UA Pulveriser κατασκευασμένος από την εταιρία Bico (**Σχήμα 2.2**). Ο εν λόγω σφαιρόμυλος απαρτίζεται από κυλινδρικό κέλυφος το οποίο στηρίζεται στα δύο άκρα του και στη συνέχεια τοποθετείται διαμέσου περιστρεφόμενων κυλίνδρων, όπου και ξεκινάει να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του με την βοήθεια σφαιρών διαφόρων διαμέτρων που βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της περιστροφής του κελύφους.

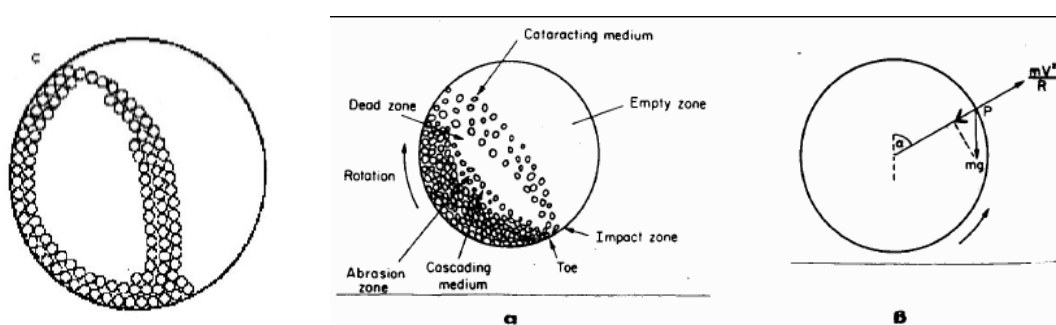


**Σχήμα 2.2 :** Σφαιρόμυλος τύπου UA Pulveriser

Οι σφαιρόμυλοι όπως και οι ραβδόμυλοι βασίζονται στην ίδια αρχή λειτουργίας, δηλαδή λειοτριβούν το δείγμα μέσω της πτώσης και κύλισης των μέσων λειοτρίβισης (σφαίρες, ράβδοι) που εμπεριέχουν στο εσωτερικό τους. Οι διαστάσεις

των χαλύβδινων σφαιρών διαφοροποιούνται σύμφωνα με το είδος κατάτμησης που επρόκειτο να πραγματοποιήσουν. Όπως προαναφέρθηκε αποτελούνται από ένα κυλινδρικό κέλυφος που στηρίζεται στα άκρα του και περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του. Η τροφοδοσία πραγματοποιείται μέσω κυκλικού ανοίγματος που βρίσκεται στο πίσω μέρος του, ενώ το τελικό προϊόν επεξεργασίας συνήθως εξέρχεται από το άνοιγμα που βρίσκεται στο εμπρόσθιο μέρος.

Κατά τη διάρκεια λειτουργίας του σφαιρόμυλου (Σχήμα 2.3), οι σφαίρες που βρίσκονται στο εσωτερικό του, διαγράφουν κυκλική τροχιά μέχρι το οριακό σημείο που συνήθως είναι κοντά στην κορυφή της τροχιάς του. Η κίνηση τους αυτή οφείλεται κυρίως στην τριβή που δημιουργείται μεταξύ σφαιρών και τοιχωμάτων αλλά και στις φυγόκεντρες δυνάμεις που ενεργούν. Όταν οι σφαίρες φτάνουν στο οριακό σημείο, η επαφή με τα τοιχώματα χάνεται εξαιτίας του βάρους τους και καταλήγουν στον πυθμένα από όπου θα ακολουθήσουν ξανά την ίδια πορεία. Οι χαλύβδινες σφαίρες στην επαφή με τα τοιχώματα πραγματοποιούν και μεταξύ τους κύλιση. Αυτό δημιουργεί επιπρόσθετο κατακερματισμό του δείγματος ο οποίος οφείλεται στην τριβή, το ποσοστό αυτό όμως είναι μικρότερο συγκριτικά με την κατάτμηση υλικού που λαμβάνει χώρα στην ζώνη σύγκρουσης, κατά την πτώση και πρόσκρουση των σφαιρών στο προς επεξεργασία δείγμα που βρίσκεται στο κατώτερο μέρος του κυλίνδρου.



Σχήμα 2.3 : Απεικόνιση τροχιάς σφαιρών κατά τη λειτουργία σφαιρόμυλου

## 2.4 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (XRF)

Προκειμένου να γίνει ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των χημικών συστατικών των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων X (X-ray fluorescence ή XRF). Η εν λόγω μέθοδος στηρίζεται στην δημιουργία μιας δέσμης ακτίνων X, από την οποία λόγω πρόσπτωσης

στο δείγμα προκαλείται η εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Βάση για την ανάπτυξη της μεθόδου αποτελεί η οπτική των ακτίνων X, με την οποία επιτρέπεται η αποτελεσματική διέγερση μικρής περιοχής του δείγματος δημιουργώντας σημαντική ένταση φθορισμού. Σημαντικά πλεονέκτημα της αποτελούν:

- Η ευκολία χειρισμού
- Η ταχύτητα λήψης αποτελεσμάτων
- Η ελάχιστη προετοιμασία
- Το μικρό κόστος

Η μέθοδος φθορισμού ακτίνων-X αποτελεί μία ευρέως διαδεδομένη, μη καταστροφική μέθοδο η οποία επιτρέπει τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό στοιχείων υγρών και στερεών δειγμάτων. Όπως προαναφέρθηκε, η λειτουργία της βασίζεται στην ακτινοβολήση του δείγματος με μία στενή δέσμη ακτίνων-X, προκαλώντας την εκπομπή δευτερογενών ακτίνων-X που ονομάζονται φθορίζουσες. Οι δευτερογενείς ακτίνες είναι δυνατόν να ανιχνευτούν με ειδικούς ανιχνευτές ενεργειακής διασποράς (EDS) ή διασποράς μήκους κύματος (WDS). Τα μήκη κύματος των ακτίνων ή η ενέργεια τους χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να γίνει η αναγνώριση των χημικών στοιχείων του υπό ανάλυση δείγματος. Επιπλέον, από την ένταση των ακτίνων-X καθορίζεται η συγκέντρωση των στοιχείων.

Η λειτουργία του φασματοφωτόμετρου φθορισμού ακτίνων-X ξεκινά από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Αρχικά όπως προαναφέρθηκε, εκπέμπονται από την πηγή πρωτογενείς ακτίνες X1, οι οποίες με την σειρά τους δημιουργούν την εκπομπή δευτερευόντων ακτίνων X2 από το δείγμα λόγω φθορισμού. Η ενέργεια των τελευταίων εξαρτάται άμεσα από τα περιεχόμενα στοιχεία του δείγματος, ενώ είναι μικρότερου μεγέθους από εκείνη των πρωταρχικών. Οι ακτίνες φθορισμού X2 διέρχονται σαν δέσμη από τον ευθυγραμμιστή, ρόλος του οποίου είναι να την κάνει παράλληλη και εν συνεχεία εκείνη να καταλήξει στον αναλυτή όπου γίνεται η περίθλαση της. Η προερχόμενη από τον αναλυτή κρύσταλλο ακτινοβολία εντοπίζεται από τον ανιχνευτή και καταγράφεται σε μορφή ηλεκτρικού σήματος, της οποίας το μήκος κύματος καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό του είδους των στοιχείων (ποιοτικός προσδιορισμός) αλλά και της σύστασης (ποσοτικός προσδιορισμός) του προς ανάλυση δείγματος (Θωμαΐδης, 2009).

## 2.5 Περιθλασιμετρία Ακτίνων-X (XRD)

Η περιθλασιμετρία ακτίνων-X (X-rays diffraction ή XRD), συγκαταλέγεται μέσα στα σημαντικότερα ερευνητικά εργαλεία, διότι έχει την δυνατότητα να αναλύσει ποσοτικά και ποιοτικά την κρυσταλλική μορφή των υλικών σε στερεά φάση, με τρόπο μη καταστροφικό. Επιπλέον, βοηθά στην μελέτη της διάταξης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα και μπορεί να προσδιορίσει την πλεγματική δομή κρυστάλλων που χαρακτηρίζονται ως σύνθετοι, οι οποίοι έχουν αυξημένη δομική πολυπλοκότητα. Επιπλέον η περίθλαση ακτίνων-X καθιστά δυνατή την απευθείας μέτρηση των γωνιών περίθλασης καθώς και των εντάσεων των ανακλώμενων ακτίνων-X, που προσπίπτουν σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Τα επιμέρους τμήματα που απαρτίζουν ένα περιθλασίμετρο ακτίνων-X είναι τα εξής :

- Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης
- Λυχνία ακτίνων-X
- Γωνιόμετρο
- Ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων, μαζί με τον απαριθμητή ακτίνων-X
- Μονάδα μικροϋπολογιστή, με τη βοήθεια του οποίου πραγματοποιείται διαχείριση του συστήματος καθώς και αξιολόγηση των δεδομένων που λαμβάνονται μέσω της εξέτασης του δείγματος

Το γωνιόμετρο όπως υποδηλώνει το όνομα του, χρησιμοποιείται για την μέτρηση των γωνιών, ενώ για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της έντασης των ανακλάσεων των ακτίνων-X γίνεται χρήση σπινθηρόμετρων. Από την καταγραφή και την επεξεργασία των εντάσεων αυτών, οι οποίες οφείλονται σε πλεγματικά επίπεδα διαφόρων αποστάσεων, καθίσταται εφικτός τόσο ο ποιοτικός όσο και ο ποσοτικός προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων του παρασκευάσματος κρυσταλλικής κόνεως (Κωστάκης 1999).

## 2.6 Τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Broadband Dielectric Spectroscopy ή BDS), αποτελεί ένα ισχυρό πειραματικό εργαλείο, η χρήση του οποίου μπορεί να οδηγήσει στον εντοπισμό σημαντικών διηλεκτρικών διαδικασιών με μη καταστροφικό τρόπο, που καταλήγουν όχι μόνο στην δυνατότητα διηλεκτρικού χαρακτηρισμού των υλικών (αγωγιμότητα, διηλεκτρική σταθερά, κ.ά.) καθώς και στην



καλύτερη κατανόηση της θεμελιώδους φυσικής συμπεριφοράς αυτών υπό συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες.

Η ικανότητα ενός υλικού να υποστεί πόλωση υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου συσχετίζεται άμεσα με τις διηλεκτρικές ιδιότητές του. Ταυτόχρονα, η δυνατότητα πόλωσης των προς μελέτη υλικών, καθορίζεται από τις μοριακές και δομικές ιδιότητες αυτών, που σημαίνει ότι δύναται να ληφθούν πληροφορίες μέσω των διηλεκτρικών μετρήσεων, οι οποίες σχετίζονται με την δυναμική των συστημάτων.

Βασικός παράγοντας που καθιστά δυνατή την μελέτη διαφορετικών διεργασιών πόλωσης, είναι η δυνατότητα ελέγχου των συνθηκών μέτρησης (πίεση, θερμοκρασία, υγρασία), καθώς και το μεγάλο εύρος που μπορούν να ληφθούν μετρήσεις ( $10^{-4}$  έως  $10^{12}$  Hz). Επιπλέον, η BDS παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες φυσικοχημικές τεχνικές μελέτης, όπως την σχετικά ευκολότερη προετοιμασία του δείγματος, τη μελέτη δειγμάτων ποικίλων σχημάτων-μεγέθους, τον έλεγχο των εξωτερικών συνθηκών μέτρησης και το μεγάλο εύρος συχνοτήτων που πραγματοποιούνται οι μετρήσεις. Όλα τα παραπάνω συντελούν στο να καθιστούν την εν λόγω τεχνική, αναντικατάστατο εργαλείο μελέτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ευρύ πεδίο, όπως η φαρμακευτική βιομηχανία, η τεχνολογία τροφίμων, η επιστήμη των υλικών κ.ά.

### **2.6.1 Διηλεκτρική σταθερά**

#### **Στατική περίπτωση**

Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό, προκαλείται αμετάκλητη κίνηση των ελεύθερων φορτίων καθώς και μη αντιστρέψιμη μετατόπιση των δέσμιων φορτίων στο εσωτερικό του υλικού. Η αρχική διαδικασία αφορά την αγωγιμότητα που επιδεικνύει το υλικό και η δεύτερη σχετίζεται με την διηλεκτρική σταθερά του. Η διηλεκτρική σταθερά είναι μία μακροσκοπική φυσική ποσότητα μέσω της οποίας μπορεί να περιγραφεί η επιρροή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό. Ένα υλικό που δεν διαθέτει ελεύθερα φορτία, ορίζεται ως ιδανικό διηλεκτρικό υλικό. Αντιθέτως, τα στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία των αγωγών, όταν βρίσκονται κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Τη μοναδική κίνηση που μπορούν να πραγματοποιήσουν τα στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία ενός διηλεκτρικού υλικού,

είναι η ελάχιστη μετακίνηση αρνητικών και θετικών φορτίων προς αντίθετες διευθύνσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ηλεκτρικού διπόλου, δηλαδή, ενός ζεύγους στατικών σημειακών φορτίων  $Q, -Q$  με ηλεκτρική διπολική ροπή  $\vec{p}$  που ισούται με :

$$\vec{p} \equiv Q \cdot \vec{l} \quad (2.1)$$

όπου  $\vec{l}$  το διάνυσμα που ορίζει την απόσταση μεταξύ φορτίων, με διεύθυνση από το αρνητικό προς το θετικό φορτίο. Η διπολική ροπή  $\Delta\vec{p}$  που αντιστοιχεί σε ένα στοιχείο όγκου  $\Delta V$  του υλικού, ισούται με το άθροισμα της ηλεκτρικής διπολικής ροπής των μορίων που περιλαμβάνονται στον όγκο αυτό. Η  $\Delta\vec{p}$  ανά μονάδα όγκου υλικού

$$\vec{P} = \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta V} \quad (2.2)$$

χαρακτηρίζεται ως η ηλεκτρική πόλωση και συμβολίζεται με το  $\vec{P}$ . Για υλικά που είναι γραμμικά ή ισοτροπικά συνδέεται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο μέσω της σχέσης

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

όπου  $\epsilon\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά που ισούται με  $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  και  $\chi_e$  η ηλεκτρική επιδεκτικότητα η οποία εξαρτάται από τη φύση του διηλεκτρικού υλικού .

Στην περίπτωση όπου σε ένα διηλεκτρικό τα στοιχειώδη φορτία του βρίσκονται μετατοπισμένα, μπορεί να χαρακτηριστεί ως διηλεκτρικό με μη-μηδενική πόλωση και τα μόρια του διαθέτουν μη-μηδενικές διπολικές ροπές. Μόρια ενός πολωμένου διηλεκτρικού δύναται να θεωρηθούν σαν στοιχειώδη ηλεκτρικά δίπολα, τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν ένα ηλεκτρικό πεδίο της ίδιας τάξης μεγέθους με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την ροή ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου του υλικού, που οφείλεται στη συνεισφορά της αγωγιμότητας αλλά και του ρεύματος μετατόπισης, το οποίο θεωρείται ως η ελαστική απόκριση ενός υλικού στο προς εφαρμογή ηλεκτρικό πεδίο. Κατά τη

διάρκεια της αύξησης μεγέθους του ηλεκτρικού αυτού πεδίου, πραγματοποιείται η αποθήκευση του ρεύματος μετατόπισης στο υλικό έως ότου το μέγεθος του πεδίου ελαττωθεί, όπου και λαμβάνει χώρα η απελευθέρωση του ρεύματος. Το διάνυσμα  $\vec{D}$  της ηλεκτρικής μετατόπισης δίνεται από την σχέση :

$$\vec{D} \equiv \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.4)$$

και ορίζει πως το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  που εφαρμόζεται, προσανατολίζει εκ νέου τα ηλεκτρικά δίπολα του υλικού και προκαλεί την μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων, συμπεριλαμβάνοντας τη συνεισφορά του κενού αλλά και του υλικού. Στα ισοτροπικά, γραμμικά υλικά για τα οποία ισχύει η ανωτέρω σχέση 2.3, προκύπτει η ακόλουθη σχέση :

$$\vec{D} \equiv \varepsilon_0 \cdot (1 + \chi_e) \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \vec{E} = \varepsilon \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

Η σταθερά  $\varepsilon_r \equiv 1 + \chi_e$  ορίζεται ως σχετική διηλεκτρική σταθερά διηλεκτρικού. Παραδείγματα της συγκεκριμένης σταθεράς παραθέτονται στον Πίνακα 2.4.

**Πίνακας 2.4.** Σχετική διηλεκτρική σταθερά υλικών

Υλικό	Σχετική διηλεκτρική σταθερά, $\varepsilon_r$
κενό	1 (εξ ορισμού)
αέρας	1.0005
τεφλόν	2
χαρτί	3
λάστιχο	7
Γυαλί (πυρέξ)	5.6
πορσελάνη	6 – 8
αλουμίνη	4.5 – 8.4
Διοξειδίο του τιτανίου	14 – 110
μεθυλική αλκοόλη	30
νερό	80
τιτανικό βάριο	1200

### Δυναμική περίπτωση

Σε ειδικές περιπτώσεις όπου υφίσταται ένα χρονικά ανεξάρτητο ηλεκτρικό πεδίο στο υλικό ισχύει η σχέση 2.5, όμως οι αποκρίσεις των υλικών σε περιπτώσεις όπου το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται αρμονικά σε σχέση με τον χρόνο έχουν μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το ηλεκτρικό πεδίο έχει τη μορφή

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.6)$$

όπου  $\vec{E}_0$  το πλάτος πεδίου, ενώ  $\omega=2\pi f$  η γωνιακή του συχνότητα.

Στα περισσότερα υλικά παρουσιάζεται μία διαφορά φάσης  $\delta(\omega)$  ανάμεσα στο ηλεκτρικό πεδίο και την ηλεκτρική μετατόπιση, δηλαδή θα ισχύει:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta(\omega)) \quad (2.7)$$

Η ανωτέρω σχέση γράφεται και ως

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) \cos(\omega t) + \vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) \sin(\omega t) \quad (2.8)$$

Εφαρμόζοντας

$$\vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.9)$$

$$\vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

η ηλεκτρική μετατόπιση εκφράζεται επομένως από τη σχέση

$$\vec{D}(t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

και η μετατόπιση φάσης ως:

$$\tan(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) / (\varepsilon'(\omega)) \quad (2.12)$$

Επομένως, ανάμεσα στο  $\vec{D}(t)$  και το  $\vec{E}(t)$  χαρακτηρίζεται πλέον από το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.13)$$

Χρησιμοποιώντας μιγαδικά διανύσματα για την έκφραση του ηλεκτρικού πεδίου και της ηλεκτρικής μετατόπισης, πραγματοποιείται απλούστευση της μαθηματικής ανάλυσης.

$$\hat{\vec{E}}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + i\vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.14)$$

και

$$\hat{\vec{D}}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) + i\vec{D}_0 \sin(\omega t - \delta) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.15)$$

Τελικά για τη δυναμική περίπτωση, η σχέση 2.5 εκφράζεται με τη εξής μορφή :

$$\hat{\vec{D}}(t) = \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \hat{\vec{E}}(t) \quad (2.16)$$

Το πραγματικό μέτρο της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon'(\omega)$ , ορίζεται ως το μέτρο που εκφράζει την ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύει ένα υλικό από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Για τα περισσότερα στερεά και υγρά το μέτρο αυτό είναι  $>1$ . Το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon''(\omega)$  ή loss factor, ορίζεται ως το μέτρο που εκφράζει την απώλεια ενέργειας όταν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό και συννηθέστερα είναι μικρότερο του  $\varepsilon'(\omega)$ . Στον παράγοντα αυτό συμπεριλαμβάνεται η επίδραση της αγωγιμότητας καθώς και της διηλεκτρικής απώλειας. Η  $\tan(\delta(\omega))$  που ονομάζεται παράγοντας απώλειας είναι μία χρήσιμη ποσότητα καθώς είναι ανάλογη του λόγου της «χαμένης» ενέργειας προς την αποθηκευμένη.

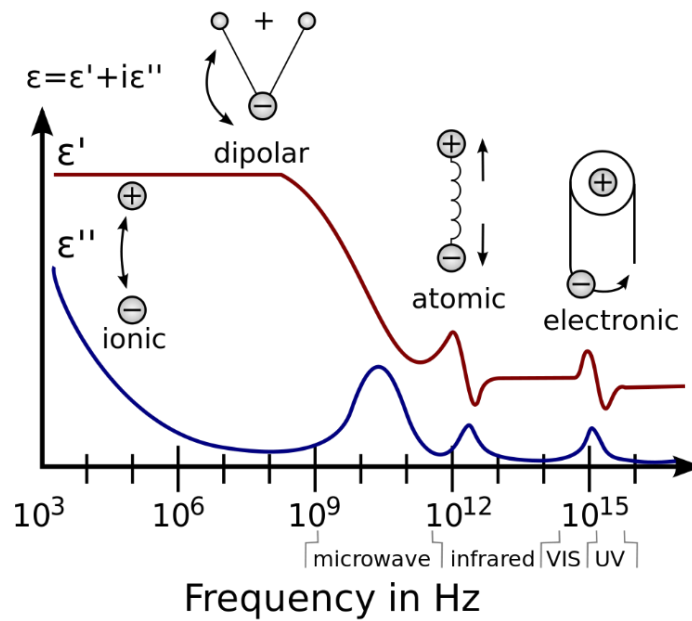
## 2.6.2 Περιγραφή μηχανισμών πόλωσης

Ένα υλικό είναι δυνατόν να διαθέτει πληθώρα διηλεκτρικών μηχανισμών ή φαινομένων πόλωσης, οι οποίοι συνεισφέρουν στη συνολική τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του (**Σχήμα 2.4**). Σε ένα διηλεκτρικό υλικό οι φορείς του φορτίου κινούνται υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, που συνδράμει στην ολική πόλωση

του εν λόγω υλικού με διαφορετικό τρόπο. Τα εκάστοτε φαινόμενα διηλεκτρικών μηχανισμών έχουν το καθένα συχνότητες συντονισμού που τα χαρακτηρίζουν (resonance frequency) ή/και συχνότητας αποκατάστασης (relaxation). Σε χαμηλές συχνότητες το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται με αργό ρυθμό, αυτό αποσκοπεί στο να μπορέσουν τα δίπολα να πλησιάσουν την κατάσταση ισορροπίας προτού το πεδίο μεταβληθεί αισθητά. Σε ορισμένες συχνότητες τα δίπολα παρουσιάζουν αδυναμία στον να ακολουθήσουν το ηλεκτρικό πεδίο. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε εσωτερικές τριβές στο υλικό μέσο και έχει ως αποτέλεσμα η απορρόφηση της ενέργειας του ηλεκτρικού πεδίου λόγω τριβών (θερμική ενέργεια) να χάνεται.

Κατά την αύξηση της συχνότητας, παρατηρείται πως μηχανισμοί που είναι πιο αργοί αδυνατούν να συνεισφέρουν, αφήνοντας το έργο της αποθήκευσης ενέργειας ( $\epsilon'(\omega)$ ) στους ταχύτερους. Επιπλέον, σε κάθε κρίσιμη συχνότητα βλέπουμε μεγιστοποίηση του παράγοντα απώλειας ( $\epsilon''(\omega)$ ). Η διηλεκτρική αποκατάσταση ή επονομαζόμενη και ως μηχανισμός προσανατολισμού διπόλων μπορεί να περιγραφεί για τα ιδανικά δίπολα από το μοντέλο Debye. Εμφανίζονται επίσης φαινόμενα συντονισμού τα οποία προκύπτουν λόγω της περιστροφής ή ταλάντωσης των ιόντων, ατόμων ή ηλεκτρονίων και συνηθέστερα μπορούν να παρατηρηθούν σε συχνότητες που είναι κοντά στην χαρακτηριστική συχνότητα απορρόφησης. Τα φαινόμενα αυτά σχετίζονται συνήθως με την ατομική ή ηλεκτρονιακή πόλωση. Αντιθέτως τα φαινόμενα αποκατάστασης μπορούν να συσχετιστούν με την πόλωση προσανατολισμού.

Η ηλεκτρονιακή πόλωση μπορεί να παρατηρηθεί σε ουδέτερα άτομα όταν κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου προκληθεί η μετατόπιση του πυρήνα του, σε σχέση με το περιβάλλον ηλεκτρονιακό νέφος. Ιοντική πόλωση είναι δυνατόν να συμβεί όταν κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα γειτονικά ιόντα (θετικά και αρνητικά) σε ιοντικό στερεό μετατοπισθούν με κατάληξη την μεταβολή των ενδοατομικών αποστάσεων στο στερεό.



**Σχήμα 2.4 :** Απεικόνιση της διηλεκτρικής συνάρτησης (πραγματικό  $\epsilon'$  και φανταστικό μέρος  $\epsilon''$ ) για τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης που εμφανίζονται στα υλικά σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων.

Σε ορισμένα υλικά τα μόρια παρουσιάζουν ηλεκτρική διπολική ροπή μόνιμα, όμως ταυτόχρονα ο προσανατολισμός τους με τη μη ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου έχει ως κατάληξη να μην εμφανίζεται καθόλου πόλωση στο υλικό. Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται προσπάθεια προσανατολισμού των διπολικών μορίων προς τη διεύθυνση της εφαρμογής του. Ο προσανατολισμός των δίπολων εμποδίζεται εξαιτίας της θερμικής ενέργειας, έτσι προκύπτει πως η πόλωση εκ προσανατολισμού εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία. Υλικό που εμφανίζει τέτοιου είδους πόλωση είναι το νερό.

Σε περιπτώσεις όπου υπάρχουν δεσμευμένα φορτία σε μόρια, άτομα, δομές στερεών ή και υγρών παρατηρούνται φαινόμενα ηλεκτρονιακής, ιοντικής και πόλωσης προσανατολισμού. Κατά την εφαρμογή όμως εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, επιπρόσθετοι φορείς φορτίου στο εσωτερικό του υλικού δύναται να κινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Όταν η μετακίνηση των προαναφερθέντων φορτίων εμποδίζεται, λαμβάνει χώρα η πόλωση φορτίων χώρου ή αλλιώς ενδοεπιφανειακή πόλωση. Αυτό συμβαίνει λόγω της παγίδευσης των φορτίων αυτών σε ενδοεπιφάνειες του υλικού στις οποίες παρουσιάζονται διαφορετικές φάσεις. Κατά συνέπεια, εξαιτίας της διαταραχής του πεδίου από τα συσσωρευμένα φορτία, παρατηρείται αύξηση της ολικής

χωρητικότητας του υλικού, που σημαίνει και αύξηση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς.

Στα ανομοιογενή υλικά με περιοχές που δεν έρχονται σε επαφή και είναι ηλεκτρικά αγωγίμες παρατηρείται η εμφάνιση του φαινομένου Maxwell-Wagner, δηλαδή τα φορτία σε εύρος χαμηλών συχνοτήτων παρατηρείται πως έχουν χρονικό περιθώριο να συσσωρευτούν σε όρια περιοχών που είναι ηλεκτρικά αγωγίμες και κατά συνέπεια προκαλούν την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon_r'$ .

Η πόλωση λόγω “αλμάτων” ή hopping εμφανίζεται όταν ένα είδος φορέων φορτίου, οι οποίοι μπορούν να χαρακτηρισθούν από το γεγονός ότι εντοπίζονται σε θέση (πλεγματική ή ενδοπλεγματική) όπου υφίστανται θερμικές ταλαντώσεις, υπερβαίνουν το φράγμα δυναμικού και μεταπηδούν σε γειτονικές περιοχές οι οποίες βρίσκονται μία ή περισσότερες πλεγματικές σταθερές μακριά. Η κίνηση αυτή πρόκειται για διαδικασία η οποία ενεργοποιείται θερμικά ή μία μετάβαση διαμέσου φαινομένου σήραγγας που πραγματοποιείται λόγω της πτώσης του φραγμού δυναμικού από την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

### **2.6.3 Πειραματική διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας**

Η διαδικασία λήψης μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας πραγματοποιήθηκε με την χρήση του αναλυτή ευρείας ζώνης ALPHA-N του γερμανικού οίκου Novocontrol. Ο αναλυτής διαθέτει εύρος μέτρησης συχνοτήτων από 3  $\mu\text{Hz}$  έως 20MHz και ακρίβεια μετρήσεων αρκετά υψηλότερη συγκριτικά με άλλους αναλυτές της κατηγορίας, όμως αυτό είναι κάτι που εξαρτάται και από την τιμή της αντίστασης του κάθε δείγματος σε συγκεκριμένη συχνότητα. Τα προς επεξεργασία δείγματα τοποθετήθηκαν σε συσκευή σχεδιασμένη από την ίδια εταιρία για την συγκράτηση δειγμάτων.

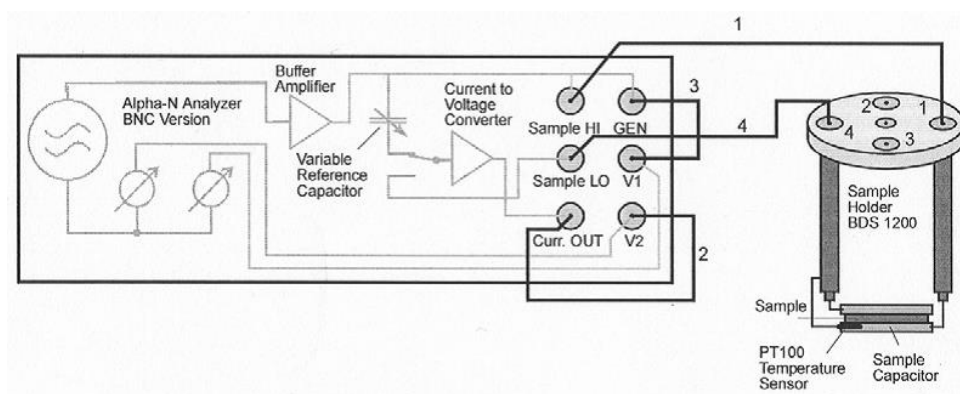
#### **Αρχή λειτουργίας αναλυτή**

Αρχικά πραγματοποιείται η τοποθέτηση του δείγματος υλικού διαμέσου των ηλεκτροδίων του πυκνωτή, τα οποία είναι κυκλικές επίχρυσες πλάκες που διατίθενται σε ποικιλία διαμέτρων. Μόλις ολοκληρωθεί η τοποθέτηση, ασκείται πίεση στο δείγμα με σκοπό την βέλτιστη επαφή μεταξύ δείγματος και ηλεκτροδίων. Η συνδεσμολογία



του αναλυτή με τη συσκευή που γίνεται η τοποθέτηση δειγμάτων απεικονίζεται στο **Σχήμα 2.5**.

Ο αναλυτής ALPHA-N αποτελεί έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας, ο οποίος περιλαμβάνει, γεννήτρια πόλωσης συνεχούς τάσης, γεννήτρια δημιουργίας αρμονικών παλμών και δύο κανάλια εισόδου μεταβαλλόμενης τάσης. Σε ένα εκ των δύο καναλιών εισόδου γίνεται εφαρμογή της εναλλασσόμενης τάσης από τη γεννήτρια συχνοτήτων και έπειτα πραγματοποιείται η μέτρηση σε κάθε ένα από τα δύο αυτά κανάλια, του πλάτους των παραγόμενων τάσεων και της διαφοράς που παρουσιάζουν μεταξύ τους. Στη διάρκεια λειτουργίας του αναλυτή, το πρώτο κανάλι (V1) μετρά την εφαρμοζόμενη από τη γεννήτρια τάση στο δείγμα, ενώ σκοπός του δεύτερου καναλιού (V2) είναι η μέτρηση της τάσης εξόδου από τον μετατροπέα ρεύματος – τάσης η οποία αντιστοιχεί στο ρεύμα του προς εξέταση δείγματος.



**Σχήμα 2.5 :** Απεικόνιση πειραματικής διάταξης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

#### 2.6.4 Μετρούμενες ποσότητες

Η γεννήτρια συχνοτήτων εφαρμόζει ημιτονοειδή τάση πλάτους  $U_0$  και συχνότητας  $f = \omega/2\pi$  σε πυκνωτή που περιλαμβάνει το δείγμα, η οποία προκαλεί τη δημιουργία ρεύματος όμοιας συχνότητας με πλάτος  $I_0$  και διαφορά φάσης  $\varphi$  (Σχήμα 2.6). Η γεωμετρία του δείγματος και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του (διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα) καθορίζουν τον λόγο μεταξύ του πλάτους  $U_0$  και  $I_0$  καθώς και την γωνία φάσης  $\varphi$ . Η περιγραφή των εναλλασσόμενων πεδίων και του ρεύματος απόκρισης συνηθίζεται να περιγράφεται με τη χρήση μιγαδικής αναπαράστασης :

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t)) \quad (2.17)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = \operatorname{Re}(I^* \exp(i\omega t)) \quad (2.18)$$

όπου

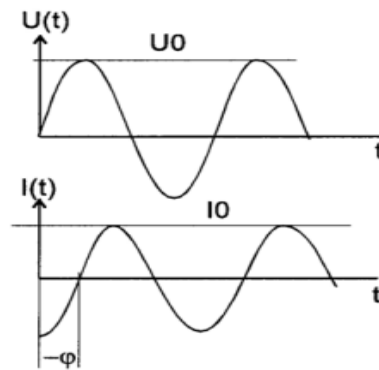
$$U^* = U' + iU'', U' = U_0, U'' = 0 \quad (2.19)$$

$$I^* = I' + iI'', I' = I_0 \cos \varphi, I'' = I_0 \sin \varphi \quad (2.20)$$

με

$$I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad (2.21)$$

$$\tan(\varphi) = \frac{I''}{I'} \quad \text{ο παράγοντας φάσης} \quad (2.22)$$



**Σχήμα 2.6 :** Εναλλασσόμενη τάση  $U(t)$  και ρεύμα απόκρισης  $I(t)$  του δείγματος που παρουσιάζουν διαφορά φάσης  $\varphi$

Σε δείγμα το οποίο εμφανίζει γραμμική ηλεκτρομαγνητική απόκριση, το πραγματικό μέρος της εμπίεσης του πυκνωτή (σύνθετη αντίσταση) δίνεται από τη σχέση :

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (2.23)$$

Η σύνδεση της με τη διηλεκτρική συνάρτηση του δείγματος γίνεται μέσω της σχέσης :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0} \cdot \frac{1}{Z^*} \quad (2.24)$$

όπου  $C_0$  ορίζεται ως η χωρητικότητα του πυκνωτή απουσία δείγματος. Στην περίπτωση παράλληλων κυκλικών οπλισμών με απόσταση  $d$  και ακτίνα  $r$ , ισχύει :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} \quad (2.25)$$

Η περιγραφή της εμπίδησης  $Z^*$  ενός πυκνωτή  $C$  ο οποίος βρίσκεται σε παράλληλη σύνδεση με μία αντίσταση  $R$ , γίνεται μέσω της μιγαδικής αγωγιμότητας, η οποία δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{1}{Z^*} = Y^* = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (2.26)$$

Για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon^*(\omega)$  ισχύει η σχέση :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{Cp^*}{C_0} \quad (2.27)$$

Ισχύουν  $C^* = C' - iC''$  και  $Y^* = i\omega Cp^*$

Αν θεωρηθεί πως το υπό μελέτη δείγμα είναι ηλεκτρικά ισοδύναμο με πυκνωτή χωρητικότητας  $C$  παράλληλα συνδεδεμένο με αντίσταση  $R$ , με βάση τις ανωτέρω σχέσεις προκύπτει ότι:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C'(\omega)}{C_0} = \frac{C(\omega) \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{C''(\omega)}{C_0} = \frac{1/\omega R}{C_0} = \frac{d}{\omega \cdot R(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (2.29)$$

Μιγαδική συνάρτηση αποτελεί και η ειδική αγωγιμότητα και η σύνδεση της με τη διηλεκτρική σταθερά γίνεται με τη βοήθεια της σχέσης :

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0(\varepsilon^* - 1) \quad (2.30)$$

## Κεφάλαιο 3 : Πειραματική Μέρος

### 3.1 Προέλευση Δειγμάτων και Χαρακτηρισμός

#### 3.1.1 Προ-επεξεργασία Δειγμάτων

Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι δείγμα σκωρίας (ΣΚ), ιπτάμενης τέφρας (ΙΤ), ερυθράς ιλύος (ΕΙ) και ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων (ANYK). Το δείγμα σκωρίας και ερυθράς ιλύος παραχωρήθηκε από τη ΛΑΡΚΟ και την Αλουμίνιον της Ελλάδος αντίστοιχα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα προήλθε από τον ατμοηλεκτρικό σταθμό Αγίου Δημητρίου στην Κοζάνη. Τέλος τα ανόργανα υλικά κατεδαφίσεων συλλέχθηκαν από την περιοχή των Χανίων.

Σε συνέχεια της συλλογής των ανωτέρω δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε η επιλογή της κοκκομετρίας τους. Τα κοκκομετρικά κλάσματα που επιλέχθηκαν για την σκωρία και την ιπτάμενη τέφρα ήταν τα μεγαλύτερα από 0.075  $\mu\text{m}$  (χονδρόκοκκα), εκείνα διαμέσου των 0.075  $\mu\text{m}$  και 0.025  $\mu\text{m}$  και τα μικρότερα των 0.025  $\mu\text{m}$ . Για την ερυθρά ιλύ επιλέχθηκαν τα κλάσματα ανώτερα των 0.075  $\mu\text{m}$  και κατώτερα των 0.025  $\mu\text{m}$ , ενώ για τα ANYK τα μικρότερα των 0.075  $\mu\text{m}$ . Αρχικά για την δημιουργία των εν λόγω κλασμάτων πραγματοποιήθηκε διεργασία λειοτρίβησης με τη χρήση σφαιρόμυλου τύπου UA Pulveriser του οίκου Bico, εξοπλισμένος με σφαίρες διαμέτρων 12.7 mm και 6.5 mm (**Σχήμα 3.1**). Ο χρόνος της λειοτρίβησης τέθηκε στα 30 min για το κάθε υλικό. Μετά το πέρας της διαδικασίας κονιοποίησης λαμβάνει χώρα η κοσκίνιση των λειοτριβημένων δειγμάτων με σκοπό τον διαχωρισμό του υλικού στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα που προέκυψαν. Αρχικά χρησιμοποιούνται κόσκινα >0.075  $\mu\text{m}$  για τον πρώτο διαχωρισμό, ο οποίος πραγματοποιείται με τα δείγματα σε ξηρά μορφή, ενώ για την λήψη των μικρότερων κοκκομετρικών κλασμάτων (0.075  $\mu\text{m}$  – 0.025  $\mu\text{m}$ , <0.025  $\mu\text{m}$ ) γίνεται χρήση της μεθόδου υγρής κοσκίνησης. Η μέθοδος αυτή γίνεται με την χρήση των κατάλληλων κοσκίνων αξιοποιώντας παράλληλα την βοήθεια του νερού, το οποίο καθιστά ευκολότερη την διέλευση των μικρότερων κόκκων μέσω της πολύ λεπτής σίτας, η οποία θα ήταν σχεδόν ανέφικτη με την ξηρή κοσκίνιση. Στη συνέχεια τα κλάσματα των δειγμάτων που λήφθηκαν μέσω της κοσκίνησης με νερό, αφού διηθηθούν οδηγούνται στον ξηραντήρα με σκοπό την εξάλειψη του εναπομείναντος νερού και εν συνεχεία της υγρασίας, ώστε η μετέπειτα ζύγιση τους να καταστεί ακριβής.



**Σχήμα 3.1:** Φωτογραφίες (α) μηχανήματος λειοτρίβησης UA Pulveriser, (β) κενού σφαιρόμυλου και (γ) σφαιρών διαφόρων διαμέτρων.

### 3.1.2 Αναλύσεις Δειγμάτων

#### Προσδιορισμός χημικής και ορυκτολογικής σύστασης

Οι διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση των χημικών στοιχείων των προς ανάλυση δειγμάτων είναι η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X (XRF) και η ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD). Βασικός στόχος των αναλύσεων είναι ο επακριβής προσδιορισμός των χημικών και ορυκτολογικών συστάσεων των δειγμάτων, με σκοπό την βέλτιστη κατανόηση τους και το συσχετισμό τους με τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

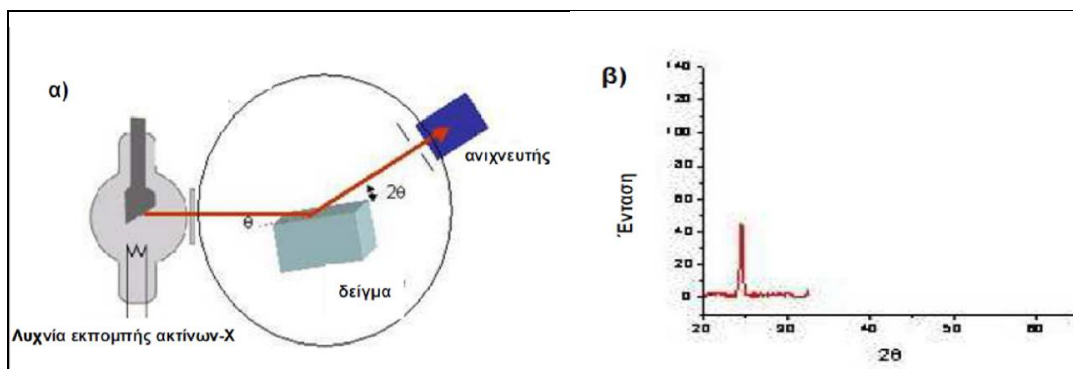
#### Ορυκτολογική ανάλυση

Η πραγματοποίηση της ορυκτολογικής ανάλυσης με περιθλασίμετρο ακτίνων X έλαβε χώρα στο «Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας» του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων. Συγκεκριμένα έγινε χρήση μηχανήματος τύπου D-8, της εταιρίας Bruker (**Σχήμα 3.2**), το οποίο εφαρμόζει ακτινοβολία Cu-Kα στο δείγμα και καταγραφή Lynxeye με χρήση φίλτρου νικελίου.



**Σχήμα 3.2 :** Μονάδα περιθλασίμετρου τύπου D-8, του οίκου Bruker

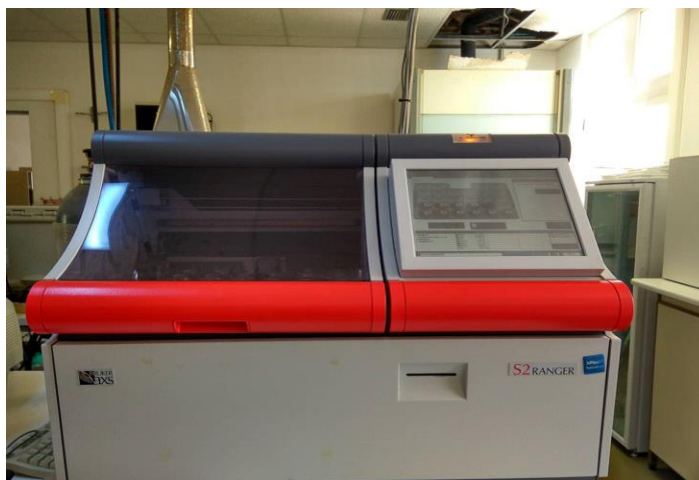
Τα δείγματα προετοιμάζονται, δηλαδή ομογενοποιούνται και λειοτριβούνται σε πρώτη φάση μόνα τους και σε δεύτερο χρόνο με εσωτερικό πρότυπο (κορούνδιο) με τη χρήση αχάτη. Στη συνέχεια τοποθετούνται σε κατάλληλους υποδοχείς που διαθέτουν κοιλότητα με επιφάνεια μερικών εκατοστών, πράγμα που σημαίνει πως πακτώνονται και δημιουργείται μία λεία επίπεδη επιφάνεια. Στη συνέχεια ο εκάστοτε υποδοχέας οδηγείται στον δειγματοφορέα του γωνιόμετρου, η θέση του οποίου είναι κατά κανόνα στο κέντρο του κύκλου που διαγράφεται σε κάθε μέτρηση από τον απαριθμητή ακτινών-X. Προκειμένου να σχηματιστεί η ίδια γωνία ως προς το επίπεδο του δείγματος με τον απαριθμητή, είναι αναγκαίο η περιστροφή του τελευταίου να γίνει με σταθερή γωνιακή ταχύτητα  $2^\circ/\text{min}$ , ενώ του δείγματος με  $\theta/\text{min}$  (**Σχήμα 3.3**). Πραγματοποιείται η εφαρμογή της εξίσωσης του Bragg ( $n \cdot \lambda = 2d \eta\mu\theta$ ) για μονοχρωματική ακτινοβολία (σταθερό μήκος κύματος  $\lambda$  της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας) και της μετρούμενης γωνίας πρόσπτωσης  $\theta$ , ενώ γίνεται επιπλέον προσδιορισμός των πλεγματικών αποστάσεων  $d$  όπου χαρακτηρίζουν τα επίπεδα επί των οποίων λαμβάνουν χώρα οι ανακλάσεις. Μετά το πέρας της ανάλυσης των δειγμάτων στο περιθλασίμετρο, λήφθηκαν τα αποτελέσματα σε μορφή καμπυλών των οποίων οι διάφορες κορυφές αντιστοιχούν στα επίπεδα ανάκλασης των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ορυκτών που βρίσκονται στο κάθε δείγμα αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός των ορυκτών γίνεται με τη χρήση υπάρχουσας βάσης δεδομένων στην οποία εμπεριέχονται οι κορυφές ανάκλασης ορυκτών όπου έχουν ταυτοποιηθεί στο παρελθόν.



**Σχήμα 3.3 :** Απεικόνιση (α) Διάταξης περιθλασίμετρου και (β) Καταγραφής έντασης ακτίνων-Χ από ανιχνευτή

### Χημική ανάλυση

Για την πραγματοποίηση της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων αξιοποιήθηκε το αυτοματοποιημένο φασματοσκόπιο ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF) τύπου S2 Ranger της Bruker-AXS (**Σχήμα 3.4**), του εργαστηρίου «Οργανικής Γεωχημείας, Ανόργανης Χημείας και Οργανικής Πετρογραφίας» του Πολυτεχνείου Κρήτης.

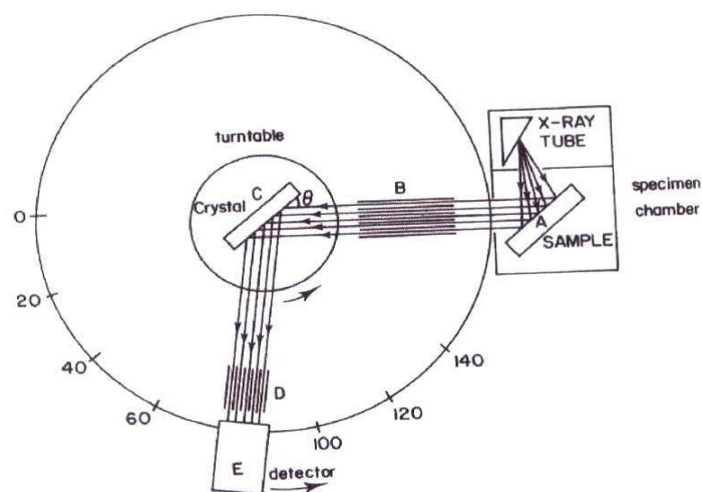


**Σχήμα 3.4 :** Φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων-Χ τύπου S2 Ranger

Το εν λόγω σύστημα απαρτίζεται από τα ακόλουθα βασικά μέρη (**Σχήμα 3.4**):

- Μία λυχνία πρωτογενούς ακτινοβολίας Χ (X -RAY TUBE)
- Ένα δειγματοφορέα (A)
- Ένα φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Έναν ευθυγραμμιστή (B,D)
- Ένα κρύσταλλο διάθλασης (C)

- Έναν ανιχνευτή (E)
- Ένα σύστημα καταγραφής



**Σχήμα 3.4 :** Σχηματική απεικόνιση συστήματος φασματοσκοπίου ακτίνων-X

Η προετοιμασία των δειγμάτων ξεκινά με την απώλεια πύρωσης, δηλαδή μικρή ποσότητα των υλικών τοποθετήθηκε σε πορσελάνινες κάψες οι οποίες ζυγίστηκαν και στην συνέχεια θερμάνθηκαν σε φούρνο στους 1050°C για 4 ώρες. Σκοπός της συγκεκριμένης διεργασίας ήταν η εξάλειψη μέσω καύσης στοιχείων οξείδωσης τα οποία πιθανό να επηρέαζαν τις μετρήσεις του φασματοσκόπιου αλλά και του δεσμευμένου σε κρυσταλλική μορφή νερού. Μετά την ολοκλήρωση του κύκλου θέρμανσης ποσότητα δειγμάτων της τάξης των 7.5 g, σε μορφή τέφρας πλέον, αναμειγνύεται με ποσότητα 1.5 g τετραβορικού λιθίου με τη χρήση σκεύους από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικούς μεταλλικούς υποδοχείς. Οι υποδοχείς τοποθετήθηκαν σε μηχανήμα σύντηξης (**Σχήμα 3.5**), όπου θερμάνθηκαν ρευστοποιώντας το ομογενοποιημένο δείγμα με σκοπό την δημιουργία υάλου, το οποίο μετέπειτα τοποθετήθηκε στον δειγματοφορέα του φασματοφωτόμετρου και αναλύθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X (XRF). Η συγκεκριμένη μέθοδος ανάλυσης αξιοποιεί τις χαρακτηριστικές για το ραδιενεργό άτομο ενέργειες φωτονίων, οι οποίες εκπέμπονται κατά την αποδιέγερσή του και δύναται να βοηθήσουν στον προσδιορισμό του.





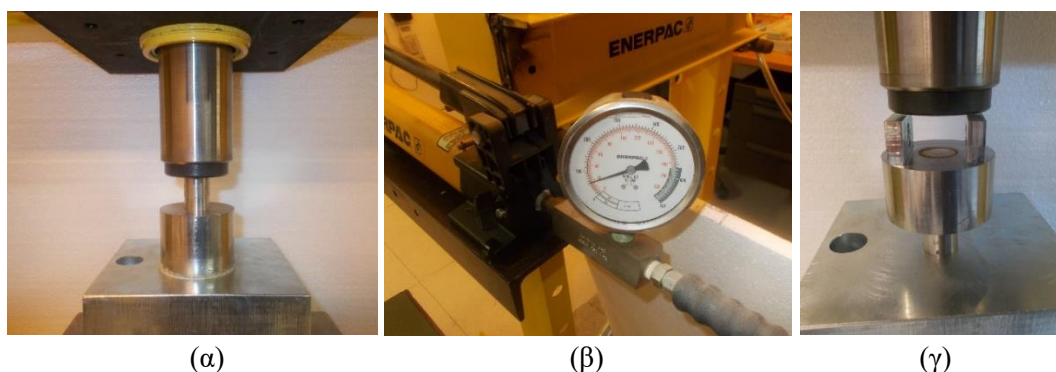
(α)

(β)

**Σχήμα 3.5 :** (α) Διαδικασία δημιουργίας ύαλου, (β) Υποδοχέας δείγματος.

### 3.2. Προετοιμασία δειγμάτων για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Για τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) με τη χρήση διάταξης πυκνωτή, κάθε δείγμα διαμορφώθηκε σε μορφή κυλινδρικού δισκίου μικρού πάχους, ώστε να αποτελέσει το διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή.



(α)

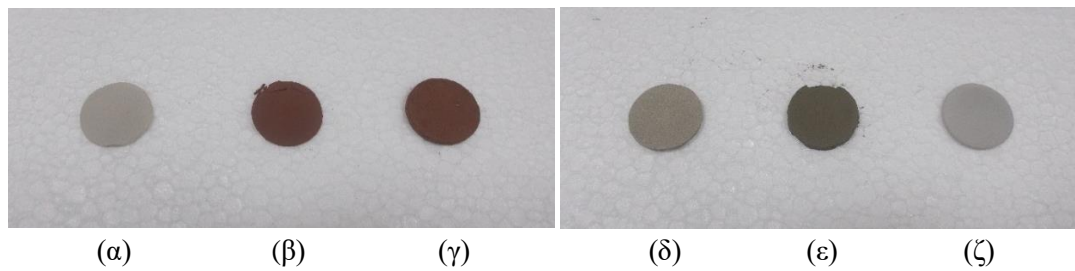
(β)

(γ)

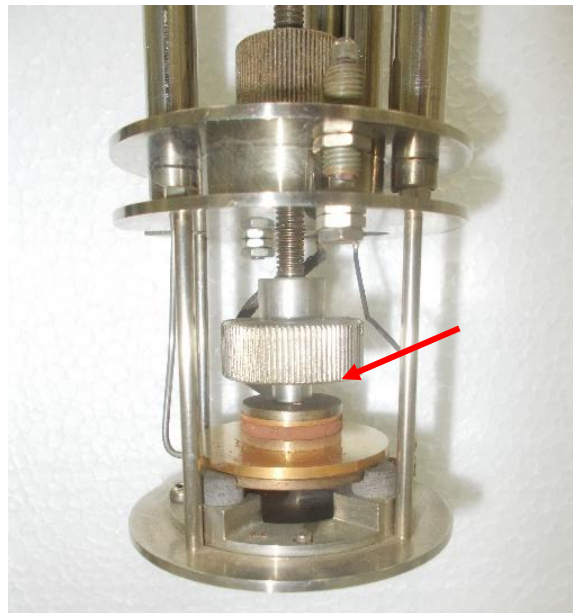
**Σχήμα 3.6 :** Φωτογραφίες κατά τη διαδικασία δημιουργίας των δισκίων με τη χρήση (α) κελιού και (β) χειροκίνητης πρέσας εφαρμογής πίεσης. (γ) Εξαγωγή του δισκίου από το κελί μετά την εφαρμογή της πίεσης.

Η σκόνη από κάθε δείγμα διαφορετικής κοκκομετρίας τοποθετήθηκε μέσα σε κελί (**Σχήμα 3.6α**) ανάμεσα σε δύο επιχρυσωμένα ηλεκτρόδια και στη συνέχεια εφαρμόστηκε με έμβολο δύναμη 20 kN (67 MPa), ώστε να προκύψει το δισκίο, διαμέτρου 20 mm και πάχους 1-2 mm (**Σχήμα 3.7**). Μετά την εξαγωγή από το κελί του δισκίου με τα ηλεκτρόδια, η διάταξη αυτή τοποθετήθηκε κατευθείαν στον

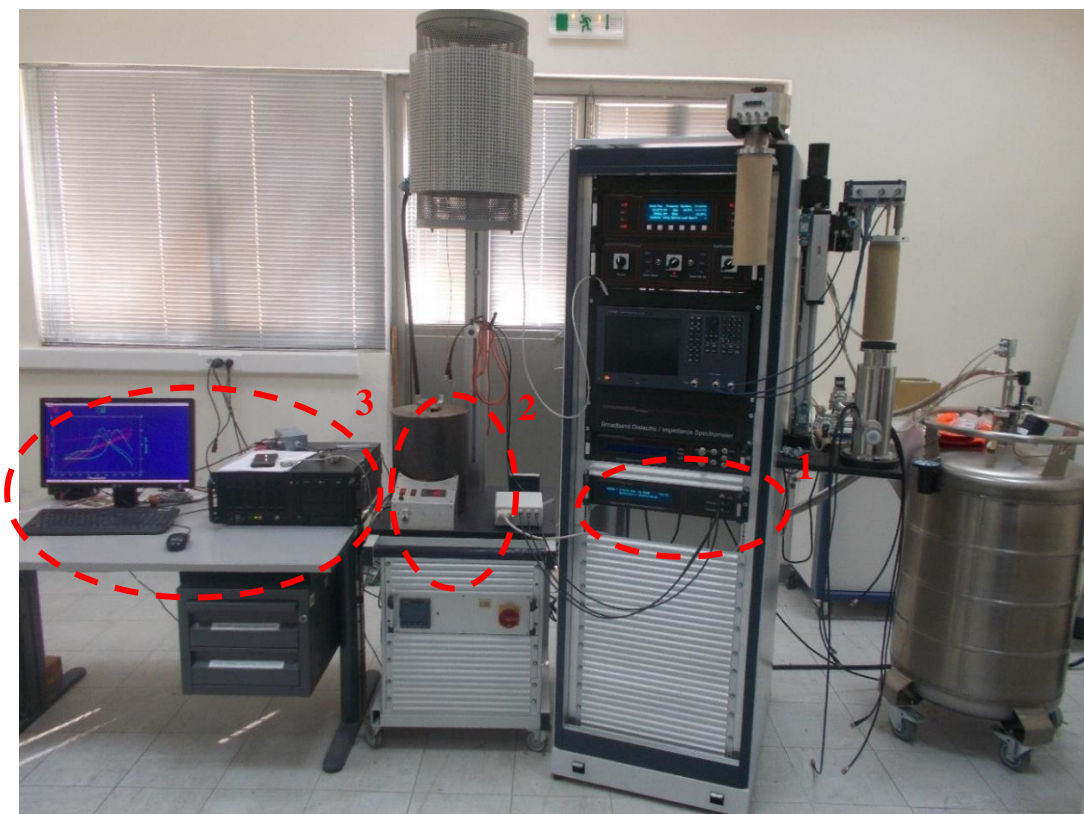
δειγματοφορέα των ηλεκτρικών μετρήσεων. Στη συνέχεια, ο δειγματοφορέας τοποθετήθηκε στο φούρνο όπου πραγματοποιήθηκαν οι ηλεκτρικές μετρήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες και στην περιοχή συχνοτήτων 0.02 Hz – 1 MHz (**Σχήμα 3.8**). Η μέτρηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων γινόταν με ένα στοιχείο Pt100 ενσωματωμένο στη βάση τοποθέτησης των δειγμάτων. Η θερμοκρασιακή σταθερότητα κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ήταν  $\pm 1$  °C.



**Σχήμα 3.7 :** Φωτογραφίες των δειγμάτων υπό μορφή δισκίων συμπιεσμένης κόνεως διαμέτρου 20 mm και πάχους 1-2.5 mm. Από αριστερά προς τα δεξιά: (α) ANYK2 (β), (γ) ερυθρά ιλύς (δ) σκωρία (ε) ιπτάμενη τέφρα και (ζ) ANYK3



**Σχήμα 3.8 :** Φωτογραφία του δειγματοφορέα για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Με το συνεχές βέλος υποδεικνύεται το δισκίο του δείγματος, διαμέτρου 20 mm.



**Σχήμα 3.9 :** Φωτογραφία του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρείας περιοχής συχνотήτων και θερμοκρασιών του ΙΦΕΓΤ. Με διακεκομμένες γραμμές σημειώνονται οι μονάδες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. 1: Μονάδα αναλυτή ALPHA-NB (3  $\mu\text{Hz}$  - 1 MHz), 2: φούρνος RT – 300 °C, 3: μονάδα ελέγχου και συλλογής δεδομένων.

**Πίνακας 3.1:** Μετρήσεις BDS που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες για τα δείγματα συγκεκριμένης κοκκομετρίας (σε παρένθεση αναγράφονται οι θερμοκρασίες σε °C και RT η θερμοκρασία δωματίου).

δείγμα	κοκκομετρία		
	$> 0.075 \mu\text{m}$	$0.075 - 0.025 \mu\text{m}$	$< 0.025 \mu\text{m}$
<b>Ιπτάμενη τέφρα</b>	√ BDS (RT, 105, 160, 220, 280)		√ BDS (RT, 105, 160, 220, 280)
<b>Σκωρία</b>	√ BDS (RT, 105, 160, 220)		√ BDS (RT, 105, 160, 220)
<b>Ερυθρά ιλύς</b>	√ BDS (RT, 105, 160, 220)		√ BDS (RT, 105, 160, 220)
<b>ANYK_2</b>	√ BDS (RT, 105, 160, 220)		
<b>ANYK_3</b>	√ BDS (RT, 105, 160, 220, 250)		

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και κοκκομετρίες στα διαθέσιμα δείγματα, συνοψίζονται στον **Πίνακα 3.1**.

Στις επόμενες παραγράφους, παρατίθενται τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα ξεχωριστά, σε διάφορες θερμοκρασίες μέτρησης, εκφρασμένα σε διαφορετικές αναπαραστάσεις. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η αναπαράσταση της αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  (πραγματικό και φανταστικό μέρος), καθώς και το πραγματικό ( $Z'$ ) και φανταστικό μέρος ( $Z''$ ) της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$ . Οι αναπαραστάσεις αυτές είναι ισοδύναμες αφού οι συναρτήσεις που περιγράφονται συσχετίζονται μεταξύ τους, ωστόσο, σε κάθε μία από αυτές αναδεικνύονται διαφορετικά χαρακτηριστικά της ηλεκτρικής τους απόκρισης κατά την εφαρμογή του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Σε όλες τις περιπτώσεις, δε θα πρέπει να αποκλειστεί και το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων το οποίο μπορεί να προκαλέσει σημαντική αύξηση των μεγεθών στις χαμηλές συχνότητες, καλύπτοντας τις συνεισφορές μηχανισμών πόλωσης ή/και αγωγιμότητας στα μετρούμενα υλικά.

Παρουσιάζεται επίσης η συγκριτική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μεταξύ των διαφορετικών υλικών, αλλά και οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν στο ίδιο υλικό λόγω διαφορετικής κοκκομετρίας των δειγμάτων. Επειδή η ύπαρξη υγρασίας έχει καταλυτική επίδραση στην ηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων, ειδικά όταν αυτά είναι σε μορφή κόνεως, η θέρμανση τους στη θερμοκρασία των 105 °C κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό που βρίσκεται σε ελεύθερη μορφή. Έτσι, η σύγκριση θα πρέπει να εστιαστεί κυρίως μεταξύ των ηλεκτρικών μετρήσεων που ελήφθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή στην περιοχή 160 – 280 °C.

## Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 4.1. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η επακριβής επεξήγηση των αποτελεσμάτων όλων των πειραματικών μετρήσεων, καθώς και η αξιολόγηση τους, η οποία προκύπτει από την σύγκριση με τα αποτελέσματα των ποιοτικών, ποσοτικών αναλύσεων και της ανάλυσης των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

#### 4.1.1. Αξιολόγηση με βάση την ορυκτολογική σύσταση

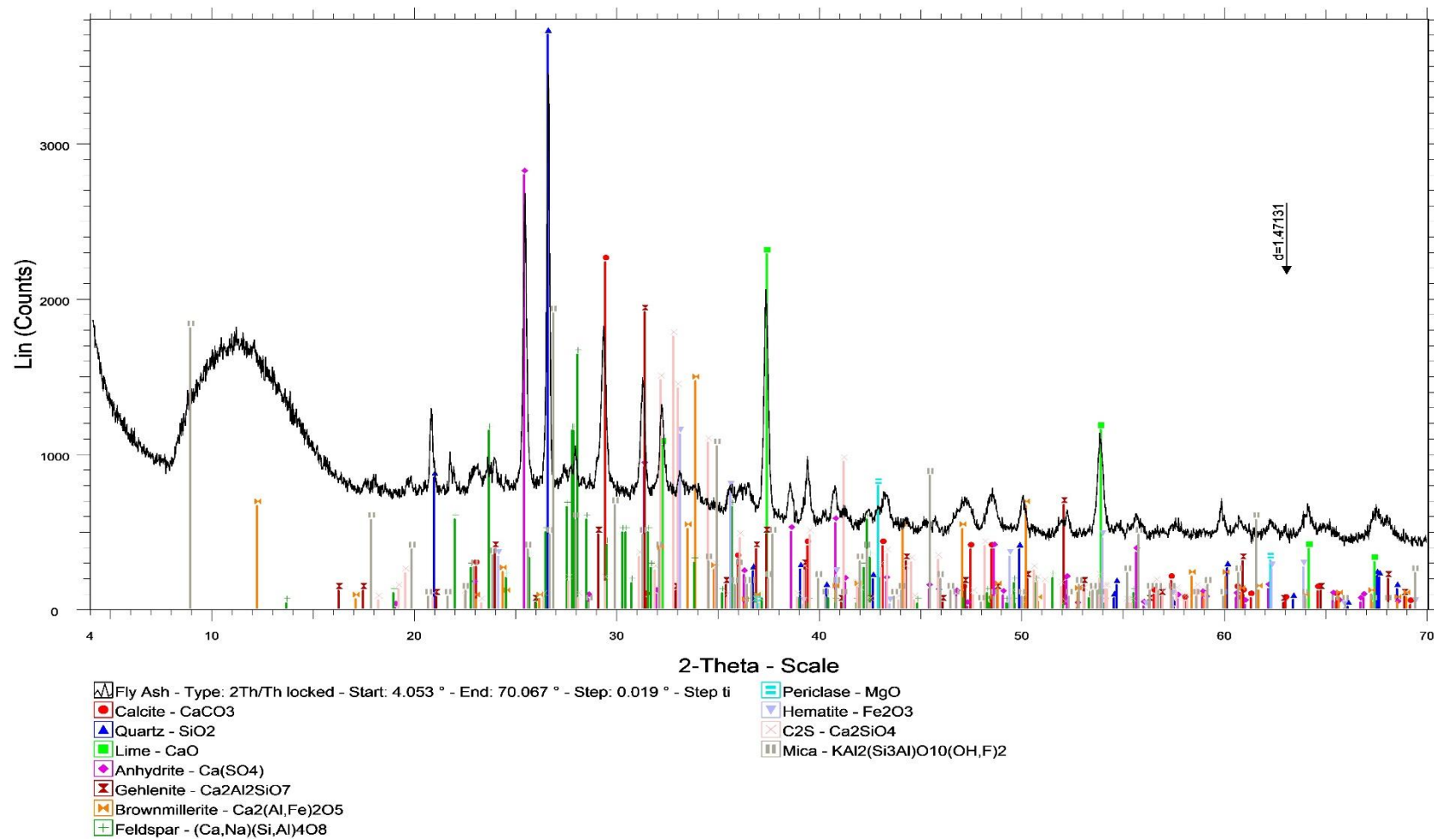
Με βάση την βάση τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτολογικών φάσεων, ο οποίος προέκυψε με την χρήση την ανάλυσης με περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD), η ιπτάμενη τέφρα και τα ανόργανα υλικά κατεδαφίσεων παρουσίασαν υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο και πυρίτιο σε μορφή ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) και χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) αντίστοιχα, , ενώ πλούσια σε αιματίτη ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) εμφανίστηκε να είναι η ερυθρά ιλύς. Επιπλέον, σε ορισμένα δείγματα εμφανίζονται σημαντικές ποσότητες αστρίων (πλαγιόκλαστα  $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ ), ανυδρίτη ( $\text{CaSO}_4$ ), διασπόρου ( $\alpha\text{-AlOOH}$ ) και δολομίτη ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Η αναλυτική περιεκτικότητα (%) σε ορυκτά παρουσιάζεται στον **Πίνακα 4.1**, όπως αυτή προέκυψε από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.1 έως 4.5.

Σύμφωνα με τον **Πίνακα 4.1**, για το δείγμα της σκωρίας κυριαρχεί το ποσοστό του άμορφου υλικού φτάνοντας το 95%, ενώ σε μικρά ποσοστά εμφανίζονται ο μαγκεμίτης (3%) και ο μαγνησιούχος σπινέλλιος (2%). Στο δείγμα της ιπτάμενης τέφρας βασικά ορυκτολογικά συστατικά αποτελούν ο ασβεστίτης (21%), ο χαλαζίας (14%) και οι άστριοι (11%), ενώ σχετικά σημαντικά ποσοστά εμφανίζουν ο ανυδρίτης (8%) και ο μπραουνμυλλερίτης (4%). Το ποσοστό του άμορφου στο εν λόγω δείγμα είναι επίσης σχετικά υψηλό (29%). Η ερυθρά ιλύς παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε αιματίτη και διάσπορο με ποσοστά 30% και 25% αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό του άμορφου υλικού σε αυτό το δείγμα φτάνει στο 15%. Χαμηλότερα αλλά σημαντικά ποσοστά εμφανίζουν ο γκαιτίτης (8%), ο ασβεστίτης (6%) και ο γκιπσίτης (12%).

**Πίνακας 4.1:** Ορυκτολογική σύσταση Δειγμάτων

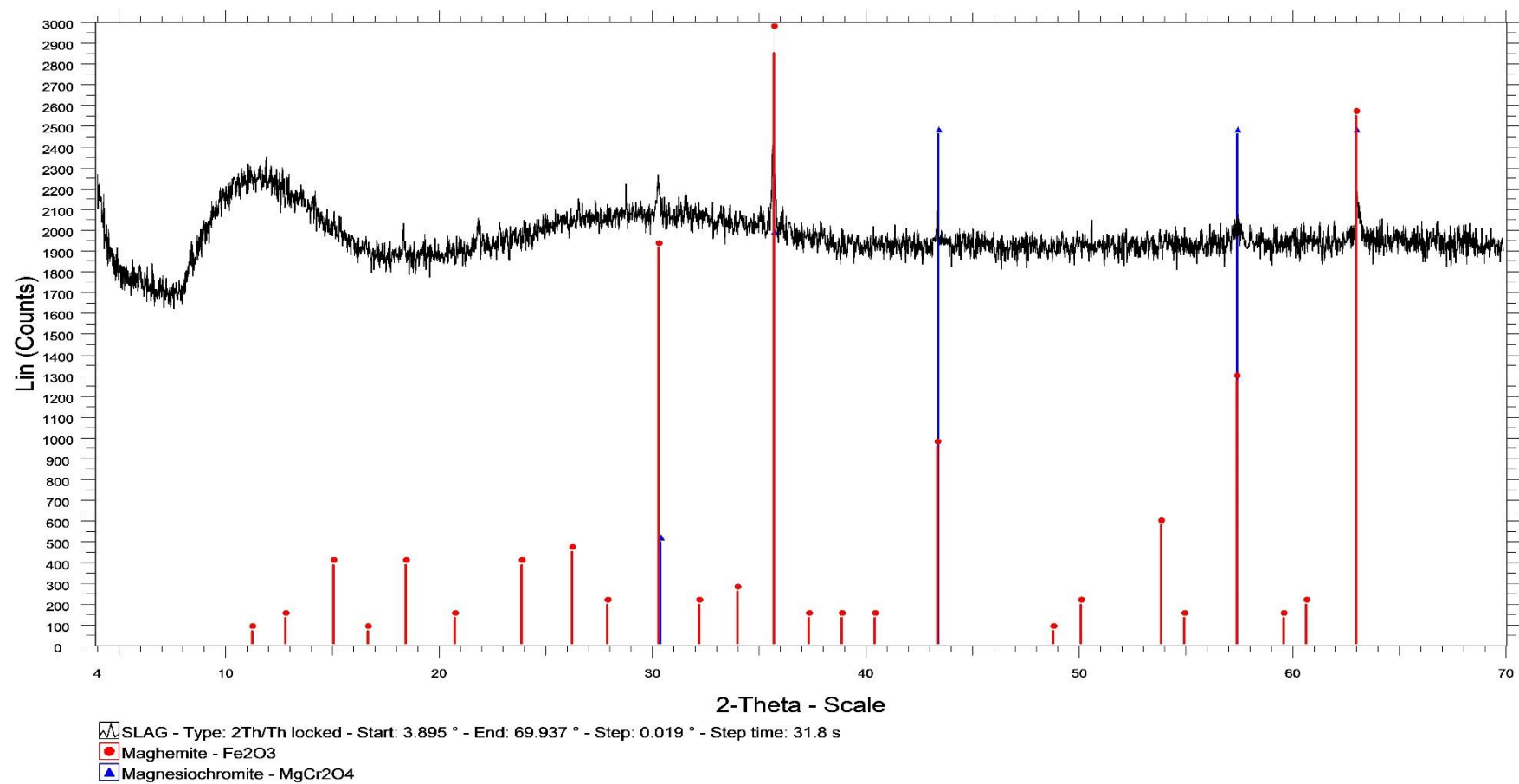
Δείγμα (% wt)	Σκωρία	Ιπτάμενη Τέφρα	Ερυθρά Ιλύς	ANYK 2	ANYK 3
Άμορφο	95	29	15	4	29
Μαγκεμίτης	3	-	-	-	-
Μαγνησιούχος σπινέλλιος	2	-	-	-	-
Ασβεστίτης	-	21	6	71	77
Χαλαζία	-	14	-	7	3
Ασβεστος	-	2	-	-	-
Ανυδρίτης	-	8	-	-	-
Γκελενίτης	-	3	-	-	-
Μπραουνμυλλερίτης	-	4	-	-	-
Άστριοι	-	11	-	-	-
Περίκλαστο	-	2	-	-	-
Αιματίτης	-	1	30	-	-
Πυριτικό διασβέστιο	-	3	-	-	-
Μαρμαρυγίας	-	2	-	-	-
Διάσπορο	-	-	25	-	-
Γκιψίτης	-	-	12	-	-
Γκαιτίτης	-	-	8	-	-
Βαιμίτης	-	-	4	-	-
Δολομίτης	-	-	-	16	22
Χλωρίτης	-	-	-	2	-

Τέλος, στα ανόργανα υλικά κατεδαφίσεων (ANYK2, ANYK3), παρατηρούνται τα ίδια ορυκτολογικά συστατικά με σημαντικότερο τον ασβεστίτη που παρουσιάζει ποσοστά 71% και 77% στα δείγματα ANYK2 και ANYK3 αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων ANYK2 και ANYK3 σε δολομίτη είναι 16% και 22% αντίστοιχα, και αρκετά μικρότερη σε χαλαζία (7% και 3%, αντίστοιχα). Ο χλωρίτης εμφανίζεται σε μικρή ποσότητα μόνον στο δείγμα ANYK2.



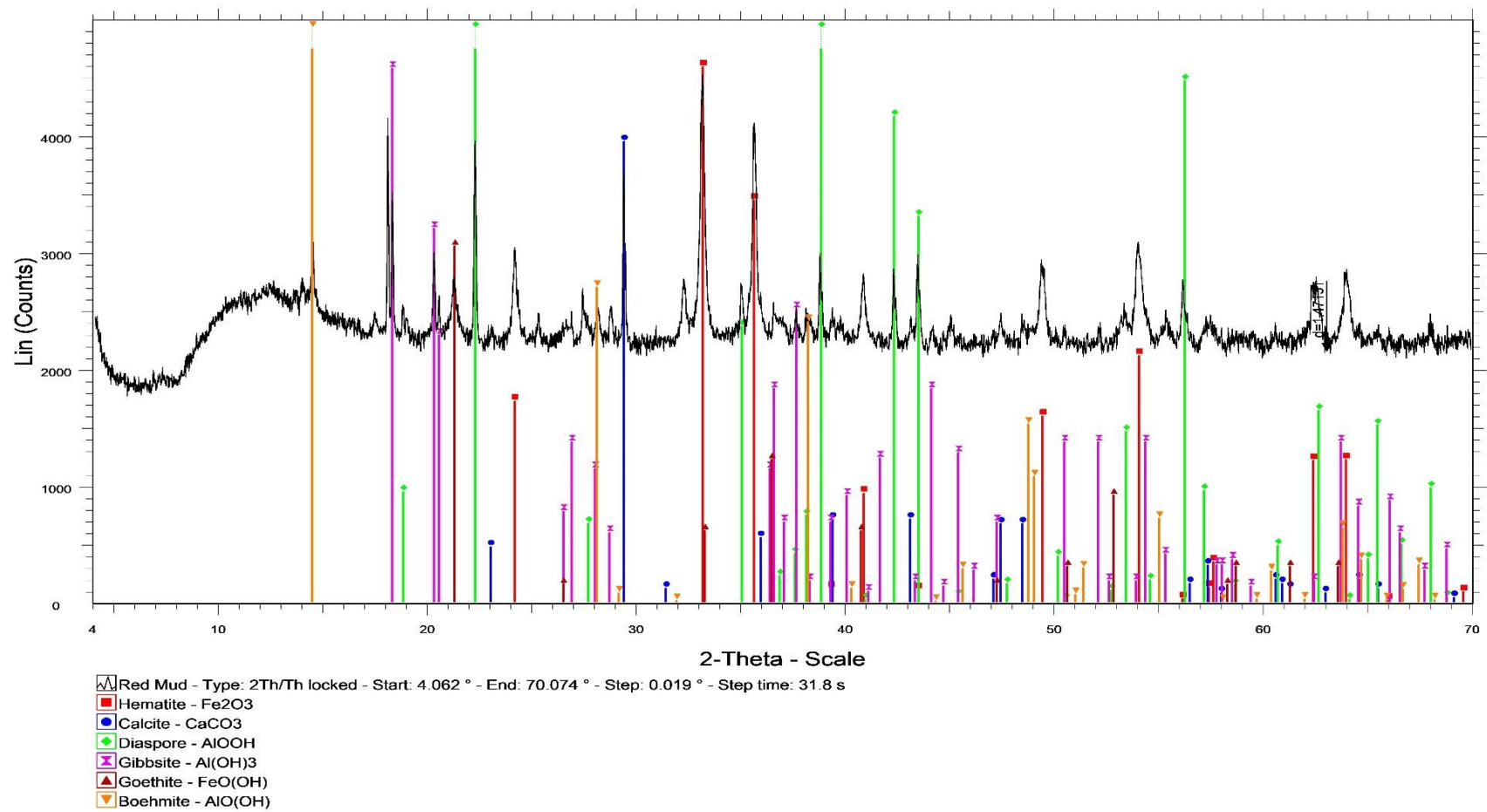
**Σχήμα 4.1:** Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα Ιπτάμενης Τέφρας (Fly Ash).



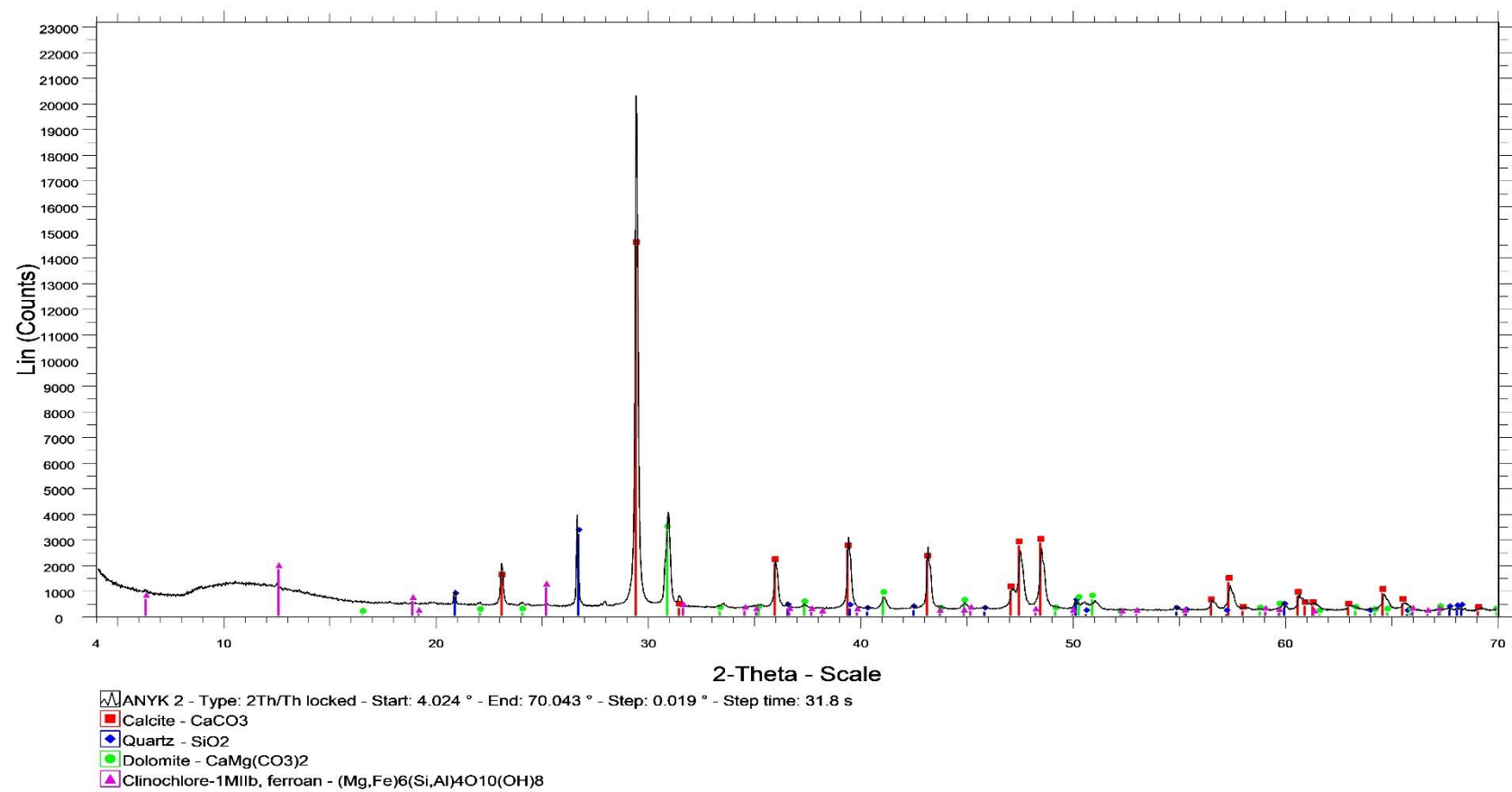


Σχήμα 4.2 : Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα σκωρίας (Slag).

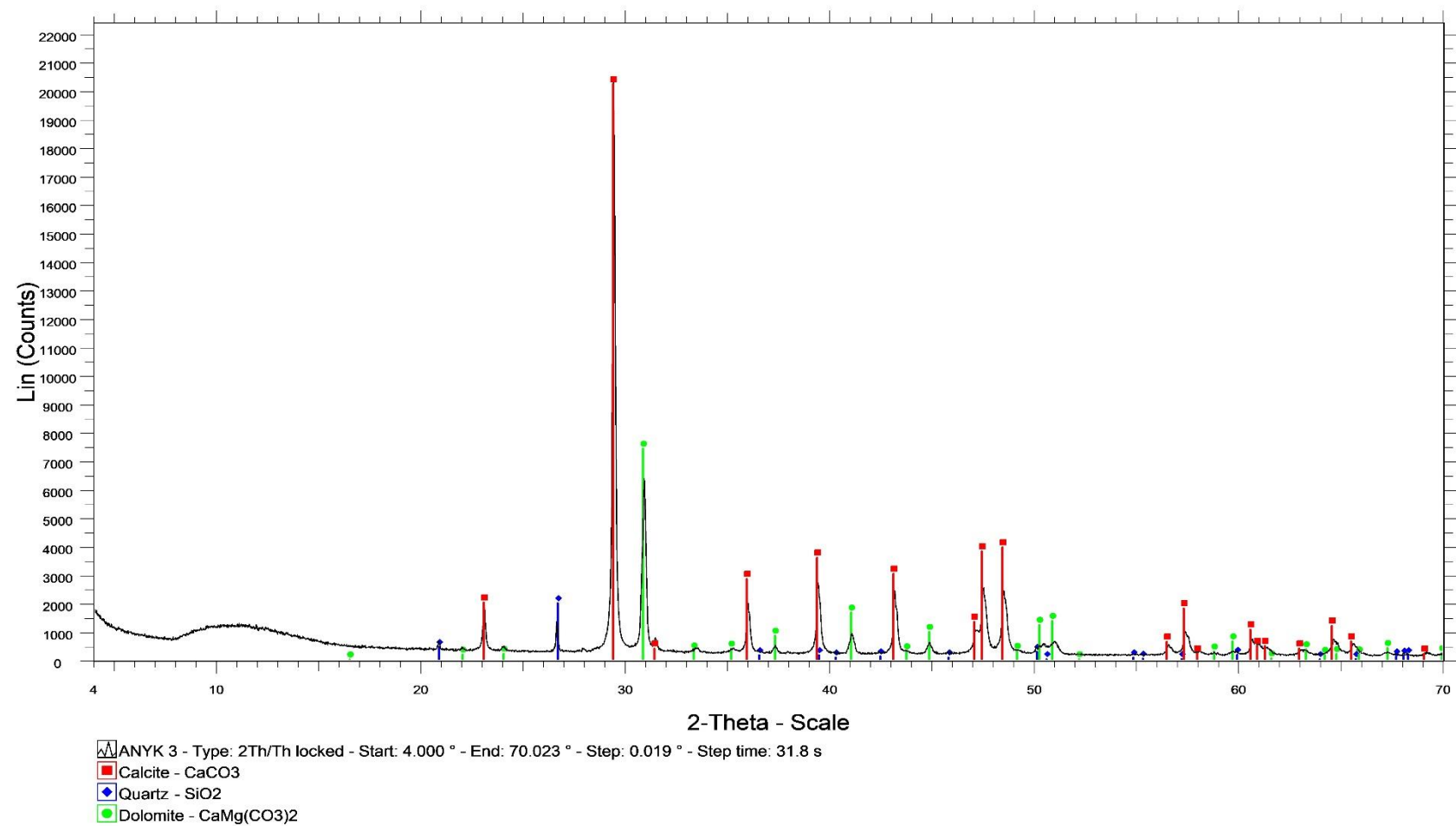




**Σχήμα 4.3 :** Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα Ερυθράς Ιλύος (Red Mud).



Σχήμα 4.4 : Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα ANYK2.



Σχήμα 4.5 : Ακτινοδιάγραμμα XRD για το δείγμα ANYK3.

#### 4.1.2. Αξιολόγηση με βάση τη χημική σύσταση

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών-Χ όπως αυτή περιγράφηκε στην ενότητα 2.4, πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των κύριων χημικών στοιχείων (σε μορφή οξειδίων) των υλικών,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ , όπως και των ιχνοστοιχείων  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ . Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία των αναλύσεων σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα των δειγμάτων αποτυπώνονται στον **Πίνακα 4.2**.

Με βάση τον Πίνακα 4.2, παρατηρούμε πως το εύρος κύμανσης της περιεκτικότητας των οξειδίων στις διαφορετικές κοκκομετρίες είναι σημαντικό. Σε ό,τι αφορά την IT, το οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ), φαίνεται να εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό στο μικρότερο κλάσμα (~ 37%), σε αντίθεση με το πιο χονδρομερές κλάσμα ( $> 0.075 \mu\text{m}$ ) στο οποίο το ποσοστό ανέρχεται στο 13.9 %.. Αντίθετα, το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και το οξείδιο του αργιλίου ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερη περιεκτικότητα στα μικρότερα κοκκομετρικά κλάσματα. Για την EI, όπως και στην IT, το  $\text{CaO}$  παρουσιάζει μεγαλύτερη συγκέντρωση στο μικρό της κλάσμα (16.76 έναντι 10.38 %). Επιπλέον, μικρή αύξηση παρουσιάζουν το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), ενώ αξίζει να σημειωθεί η μείωση του ποσοστού του οξειδίου του σιδήρου ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Αναφορικά με τα κλάσματα σκωρίας, δεν εμφανίζονται αξιόλογες διακυμάνσεις στην περιεκτικότητα των χημικών στοιχείων μεταξύ των διαφορετικών κλασμάτων, εκτός από μία μικρή αύξηση του οξειδίου του χρωμίου ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) στα μικρότερα κλάσματα. Για τα δείγματα ANYK, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 4.2**, τα κύρια οξείδια που προσδιορίστηκαν είναι το  $\text{CaO}$  και το  $\text{SiO}_2$  και ακολουθούν σε μικρότερα ποσοστά το  $\text{MgO}$  (οξείδιο μαγνησίου) και το  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Πίνακας 4.2 :** Χημική σύσταση και απώλεια πύρωσης (LOI) κοκκομετρικών κλασμάτων όλων των δειγμάτων

Δείγμα (%)	Σκωρία >0.075μm	Σκωρία 0.075-0.025μm	Σκωρία <0.025μm	Ιπτάμενη Τέφρα >0.075μm	Ιπτάμενη Τέφρα 0.075-0.025μm	Ιπτάμενη Τέφρα <0.025μm	Ερυθρά Ιλύς >0.075μm	Ερυθρά Ιλύς <0.025μm	ANYK2 >0.075μm	ANYK3 >0.075μm
Na <sub>2</sub> O	0.9	0.75	0.87	0.69	0.89	0.65	1.85	2.9	1.21	1.08
MgO	7.9	8.51	7.24	3.61	4.31	4.93	0.31	0.32	4.24	7.47
K <sub>2</sub> O	0.68	0.65	0.66	1.28	1.21	0.53	0.1	0.03	0.65	0.27
CaO	5.04	5.22	5.18	13.91	23.82	37.29	10.38	16.76	68.55	77.31
TiO <sub>2</sub>	0.49	0.42	0.45	0.79	0.62	0.55	5.26	7.56	0.13	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.12	7.73	8.19	20.38	17.34	13.05	23.88	18.92	4.57	2.98
SiO <sub>2</sub>	38.06	37.04	37.13	51.78	42.74	32.54	4.88	8.74	17.03	8.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.58	35.33	35.71	5.81	5.68	6.2	51.29	43.09	1.78	0.82
MnO	0.62	0.64	0.65	0.04	0.04	0.04	0.12	0.14	0.02	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.07	0.08	0.43	0.64	0.89	0.13	0.37	0.62	0.66
SO <sub>3</sub>	0.18	0.24	0.19	0.8	2.22	2.61	0.38	0.36	0.34	0.49
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	3.99	4.24	0.06	0.53	0.43	0.34	0.41	0.01	0.01
NiO	0.07	0.06	0.13	0.05	0.04	0.42	0.080	0.07	0.03	0.00
LOI	0.12	0.02	0.09	0.21	0.47	0.57	0.57	0.94	1.67	1.91
SUM	101.50	100.63	100.63	99.42	99.13	98.79	98.4	98.73	97.5	97.3

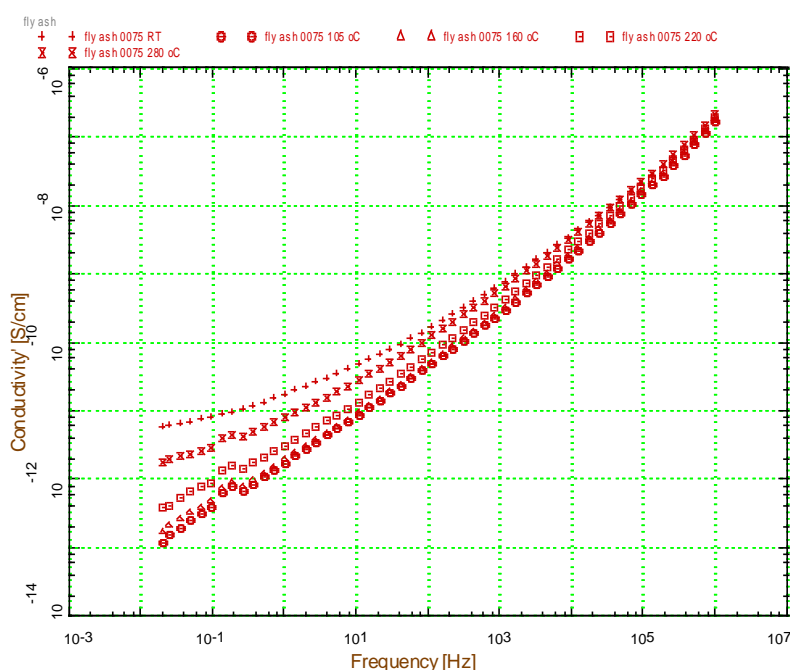
## 4.2 Αποτελέσματα ηλεκτρικών/διηλεκτρικών μετρήσεων

### 4.2.1 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας (>0.075 $\mu\text{m}$ )

Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος fly\_ash\_>0075 σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα **Σχήματα 4.1, 4.2** και **4.3**, αντίστοιχα.

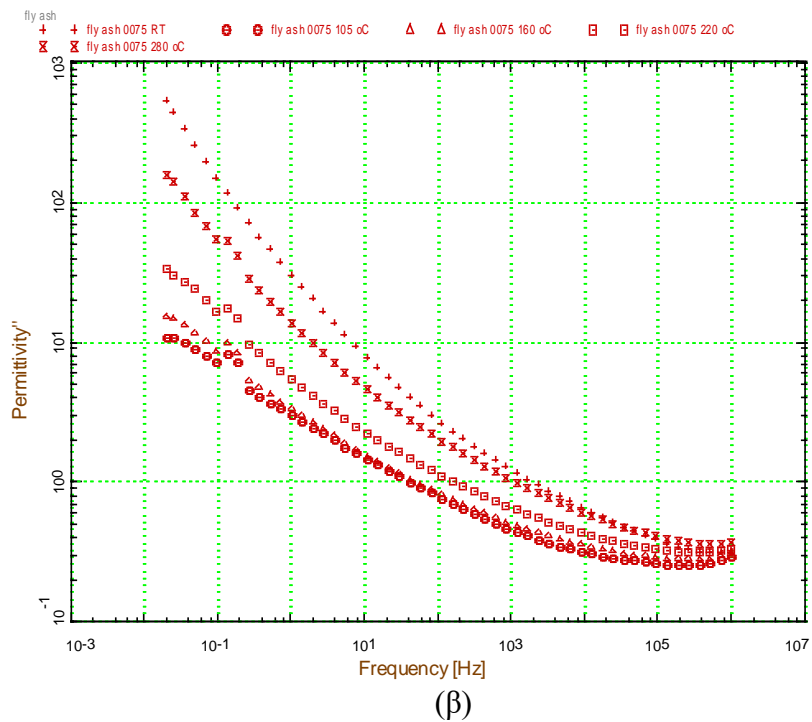
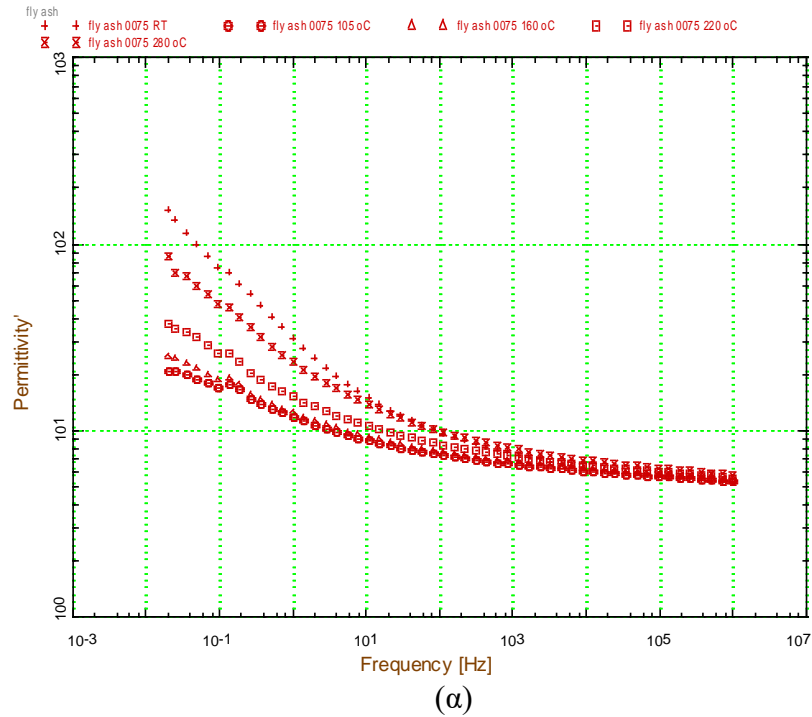
Σύμφωνα με το **Σχήμα 4.1**, σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα) είναι περίπου  $10^{-11}$  S/cm και μειώνεται περισσότερο από μία τάξη μεγέθους ( $\sim 2 \times 10^{-13}$  S/cm) στους 160 °C. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες ωστόσο, έως και τους 280 °C, παρουσιάζεται αύξηση της αγωγιμότητας, τείνοντας στην τιμή  $2 \times 10^{-12}$  S/cm. Στις υψηλές συχνότητες, η αγωγιμότητα παρουσιάζει την τυπική συμπεριφορά υλικών που ακολουθούν το νόμο δύναμης του Jonscher, δηλ.,  $\sigma' \sim \omega^n$ , όπου ο εκθέτης  $n$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία, με  $0 < n < 1$ .

Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες ( $10^6$  Hz) είναι  $\epsilon_\infty \approx 5.5$  (**Σχήμα 4.2α**), τιμή που παραμένει πρακτικά σταθερή σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες.

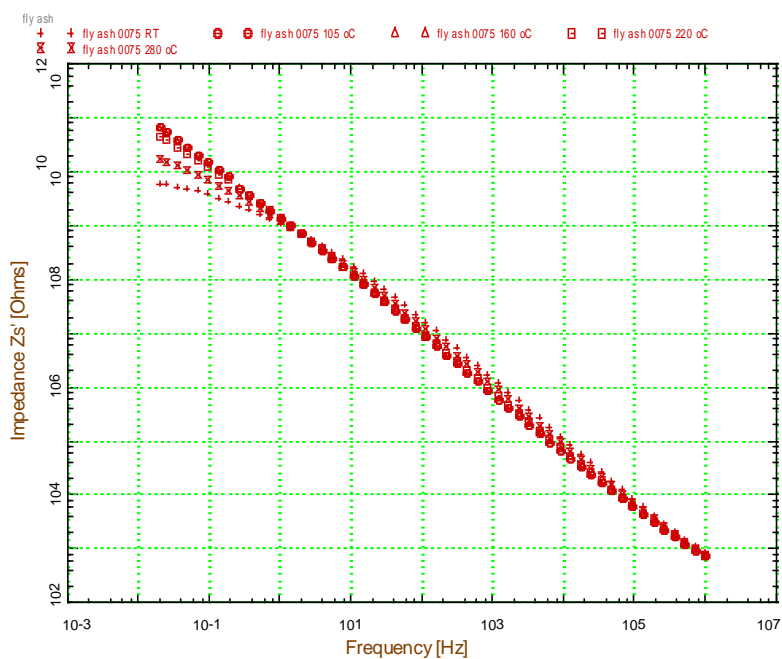


**Σχήμα 4.1:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) για το δείγμα fly\_ash\_>0075.

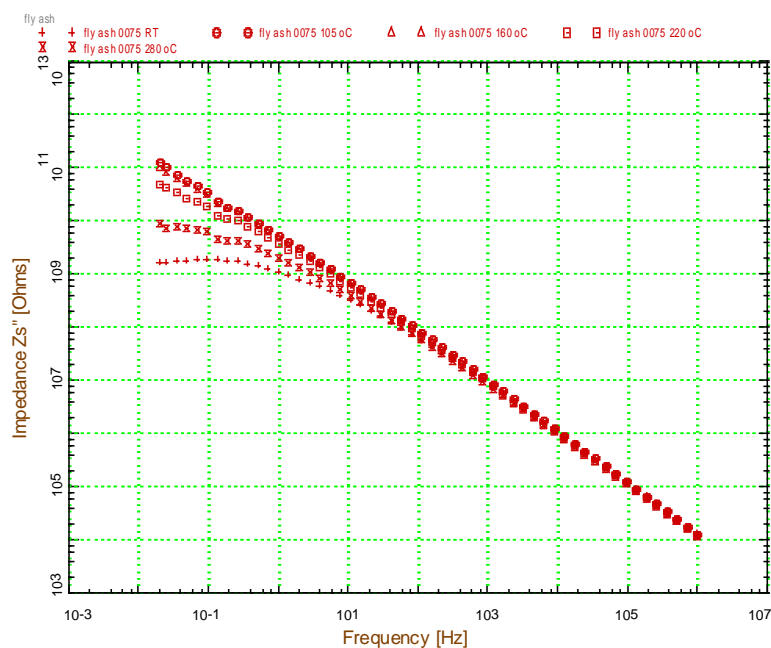
Η διαφοροποίηση των φασμάτων είναι εμφανής στις χαμηλές συχνότητες ( $< 100$  Hz), τόσο στο πραγματικό όσο και στο φανταστικό μέρος του  $\varepsilon^*$ , όπου η παρατηρούμενη διασπορά οφείλεται στη συνεισφορά της dc-αγωγιμότητας στη διηλεκτρική συνάρτηση.



**Σχήμα 4.2:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\varepsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\varepsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) για το δείγμα fly\_ash\_>0075.



(α)



(β)

**Σχήμα 4.3:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) για το δείγμα fly\_ash\_>0075.

Στην αναπαράσταση της εμπέδησης (Σχήμα 4.3), διαφοροποίηση στα φάσματα εμφανίζεται στις χαμηλές συχνότητες και μόνον σε θερμοκρασία δωματίου και στους 280 °C, με πιο εμφανή διαφοροποίηση να παρατηρείται στο φανταστικό μέρος,  $Z''$ . Τα φάσματα στις υπόλοιπες μετρούμενες θερμοκρασίες (105 °C, 160 °C και 220 °C) είναι σχεδόν ταυτόσημα.

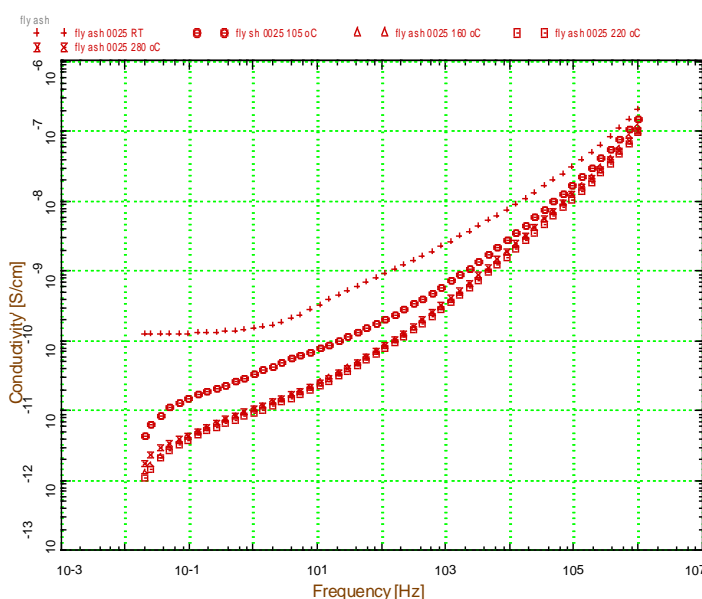


#### 4.2.2 Δείγμα ιπτάμενης τέφρας (0.025 $\mu\text{m}$ )

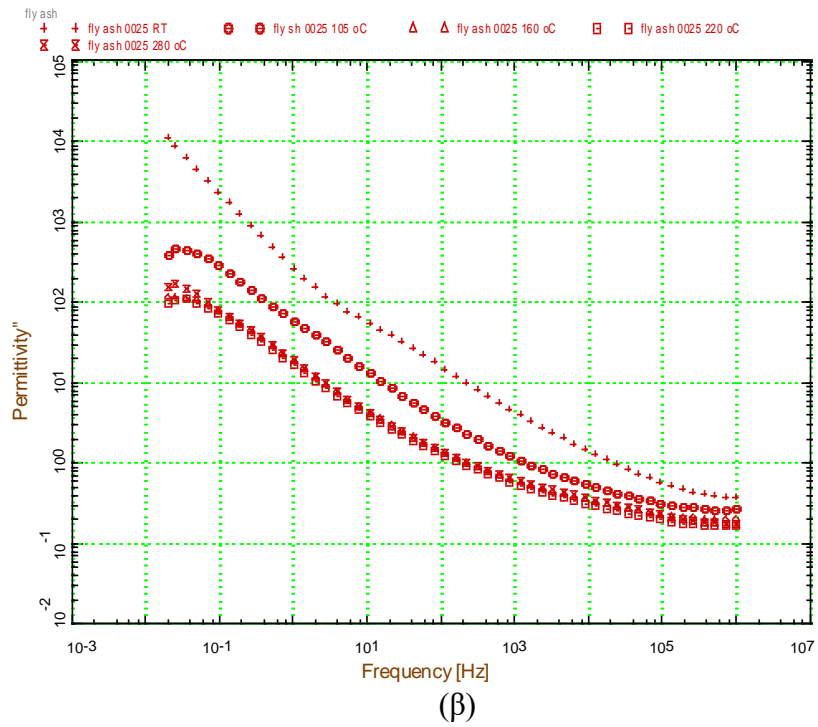
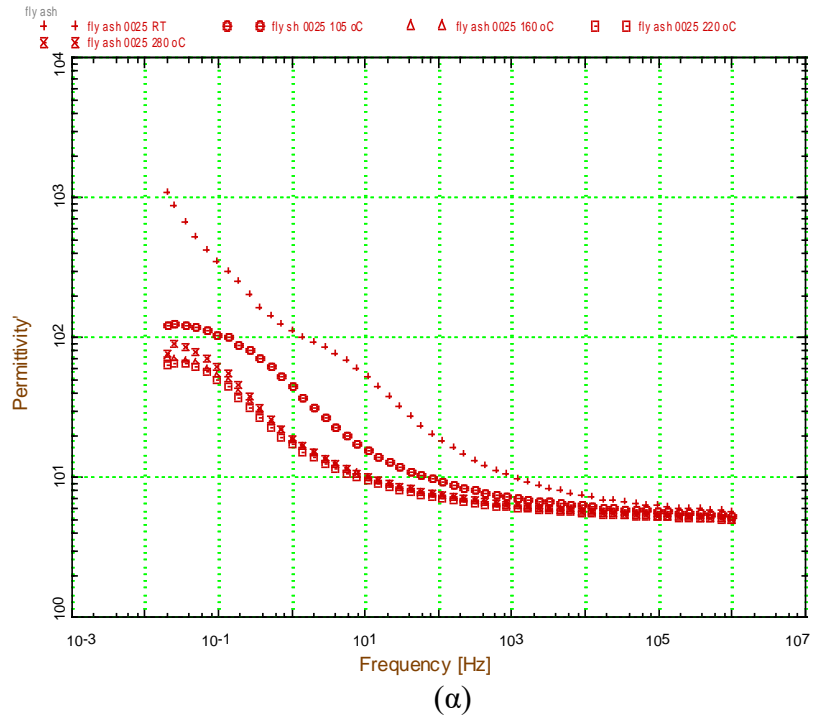
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος fly\_ash\_0025 σε θερμοκρασία δωματίου, στους 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα **Σχήματα 4.4, 4.5 και 4.6**, αντίστοιχα.

Η αγωγιμότητα στις χαμηλές συχνότητες και σε θερμοκρασία δωματίου είναι  $\sim 10^{-10}$  S/cm και μειώνεται σταδιακά σε  $\sim 2 \times 10^{-12}$  S/cm, παραμένοντας σταθερή στην περιοχή θερμοκρασιών 160 °C – 280 °C. Στις υψηλές συχνότητες, παρουσιάζεται όπως και στο δείγμα μεγαλύτερης κοκκομετρίας (fly\_ash >0075, **Σχήμα 4.1**), εξάρτηση νόμου δύναμης του  $\sigma'$  με τη συχνότητα.

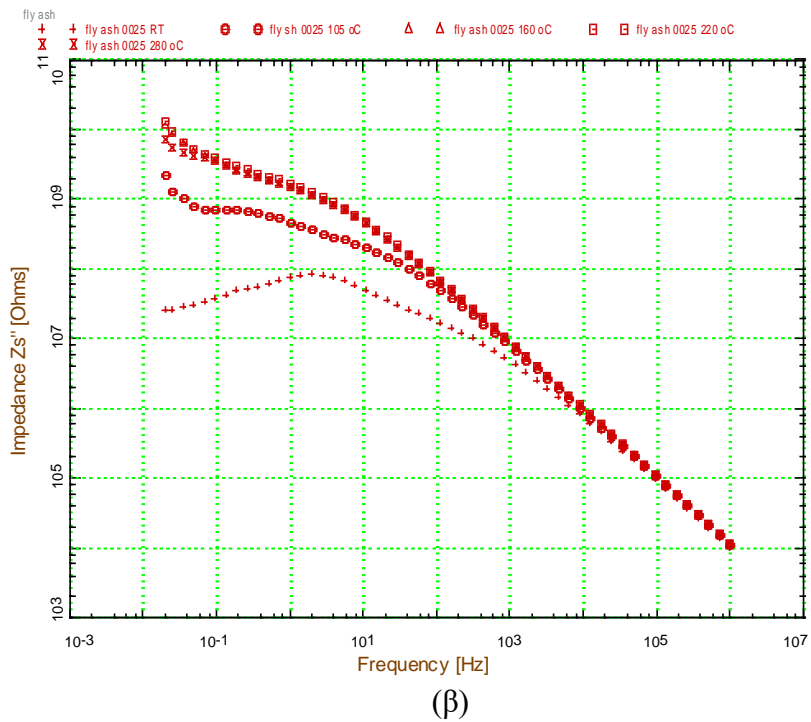
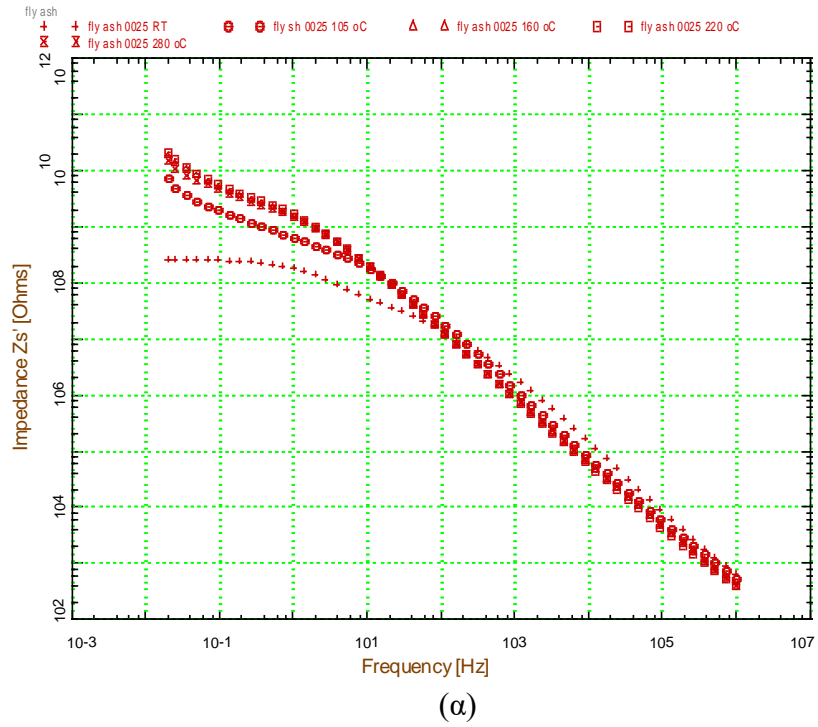
Αντίστοιχα, η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες ( $10^6$  Hz) είναι  $\epsilon_\infty \approx 5.5$  (**Σχήμα 4.5α**), τιμή που παραμένει πρακτικά σταθερή σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες, όπως παρατηρήθηκε προηγουμένως και στο δείγμα μεγαλύτερης κοκκομετρίας. Παρατηρούμε ωστόσο την εμφάνιση μίας χαρακτηριστικής κορυφής στα  $\sim 10$  Hz, η οποία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός αυτός είναι εμφανής τόσο στο φάσμα της αγωγιμότητας (**Σχήμα 4.4**) όσο και στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής εμπίδησης (**Σχήμα 4.6**).



**Σχήμα 4.4:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) για το δείγμα fly\_ash\_0025.



**Σχήμα 4.5:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 280 °C) για το δείγμα fly\_ash\_0025.



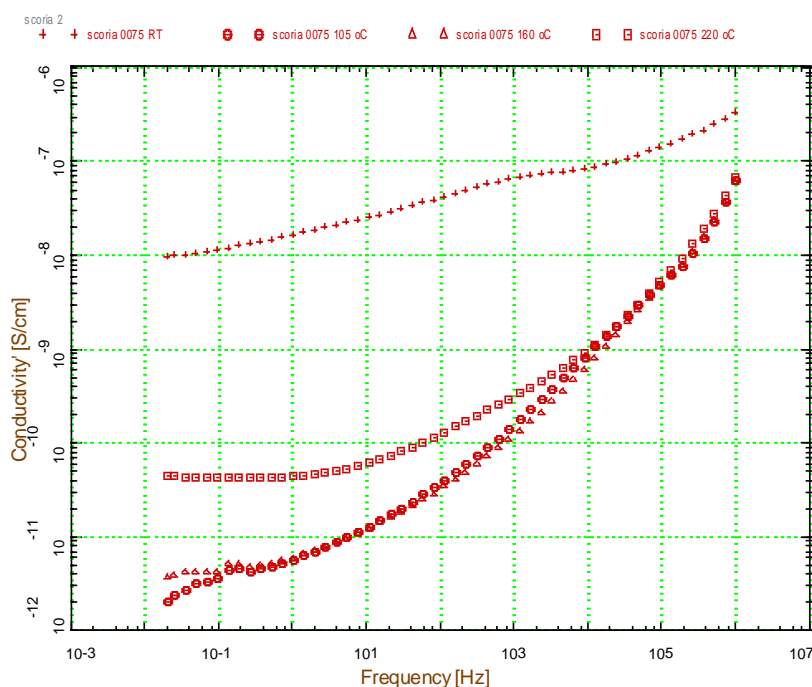
**Σχήμα 4.6:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπίεσης ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα fly\_ash\_0025.

### 4.2.3 Δείγμα σκωρίας (>0.075 $\mu\text{m}$ )

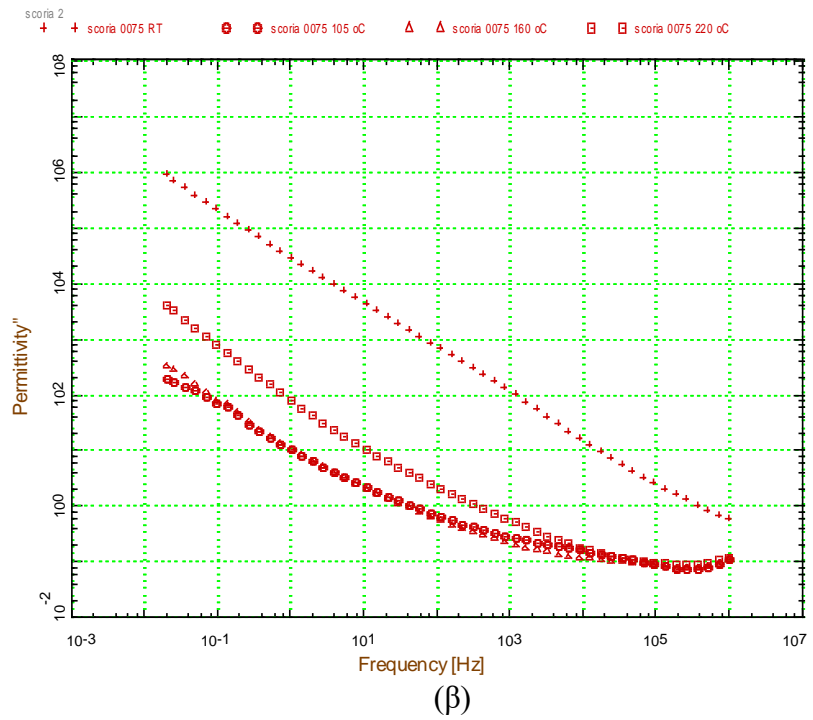
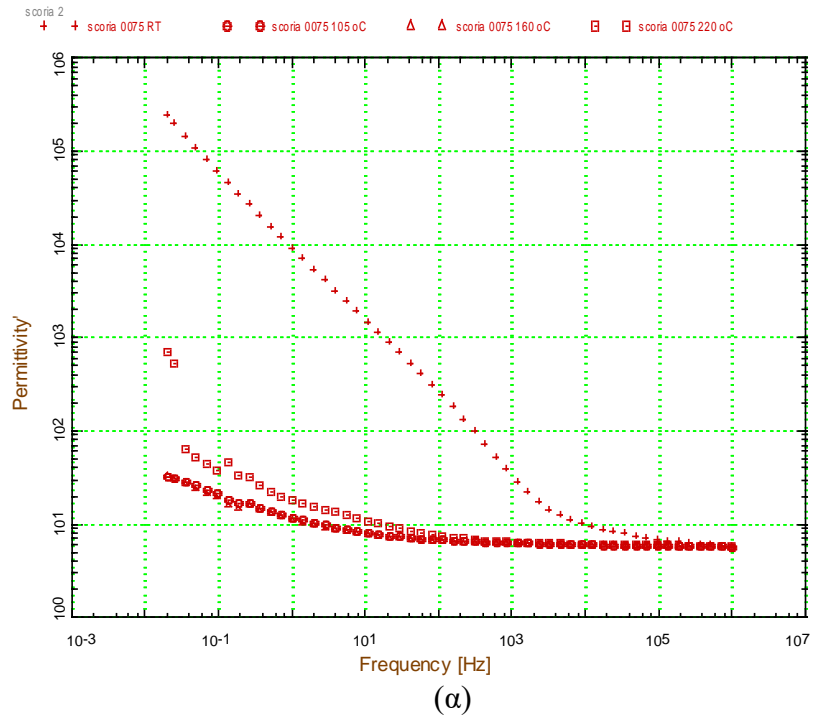
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος scoria\_>0075 σε θερμοκρασία δωματίου, στους 105 °C, 160 °C και 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα **Σχήματα 4.7, 4.8 και 4.9**, αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα τείνει στην τιμή  $\sim 10^{-8}$  S/cm και μειώνεται δραστικά κατά 3.5 τάξεις μεγέθους, στην τιμή  $\sim 3 \times 10^{-12}$  S/cm, στις θερμοκρασίες των 105 °C και 160 °C. Στη θερμοκρασία των 220 °C η αγωγιμότητα αυξάνεται πάλι κατά μία περίπου τάξη μεγέθους ( $\sim 4 \times 10^{-11}$  S/cm). Αντίστοιχες μεταβολές ακολουθεί και η ηλεκτρική εμπίδηση (**Σχήμα 4.9**).

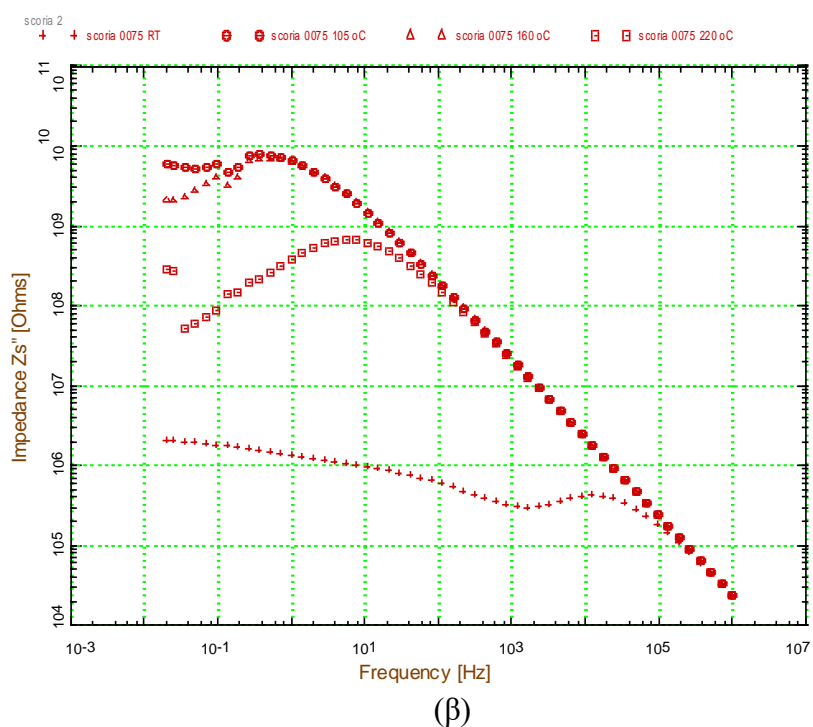
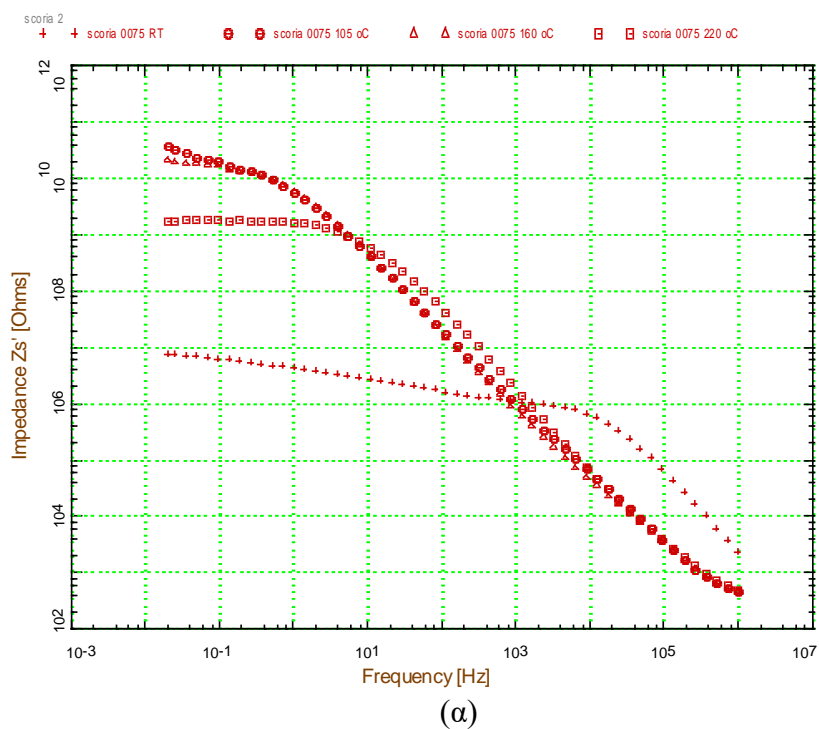
Σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες, η διηλεκτρική διαπερατότητα έχει τιμή  $\epsilon_{\infty} \approx 6$  (**Σχήμα 4.8α**). Σε συχνότητες <100 Hz και για θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 105 °C, παρατηρείται μικρή αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Σε θερμοκρασία δωματίου, η μεγάλη αύξηση του  $\epsilon'$  μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της υγρασίας του δείγματος.



**Σχήμα 4.7:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_>0075.



**Σχήμα 4.8:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_>0075.



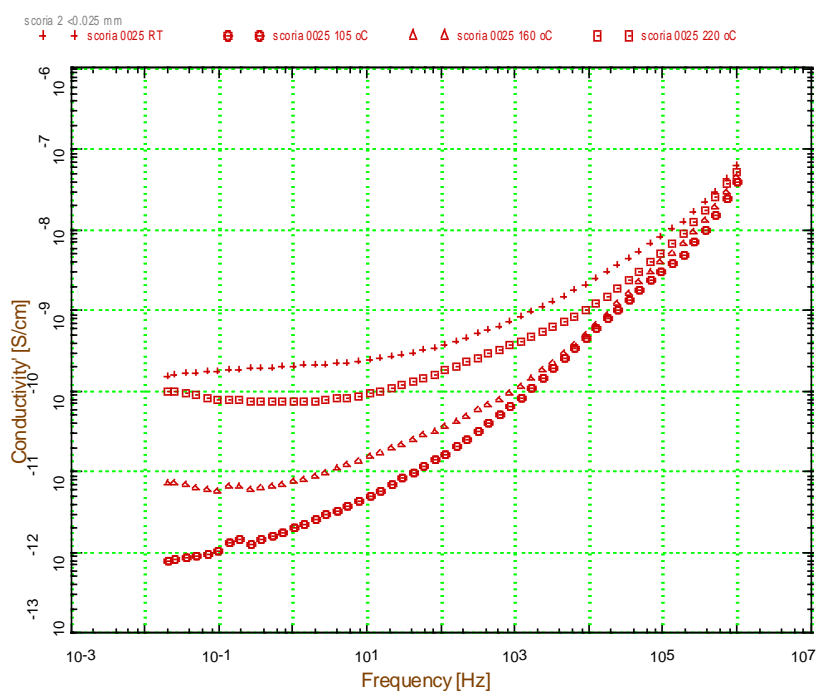
**Σχήμα 4.9:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_>0075.

#### 4.2.4 Δείγμα σκωρίας (0.025 μm)

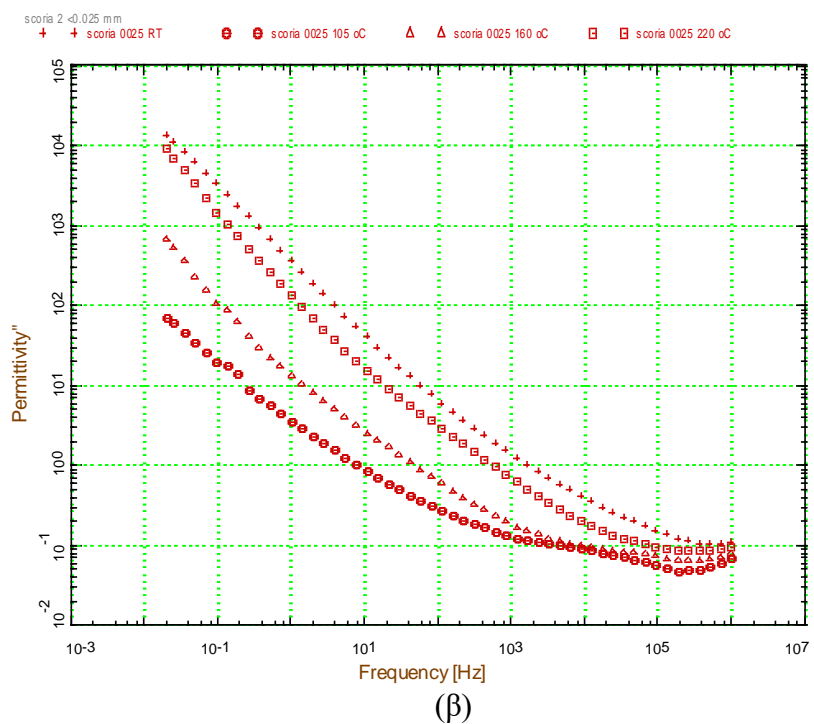
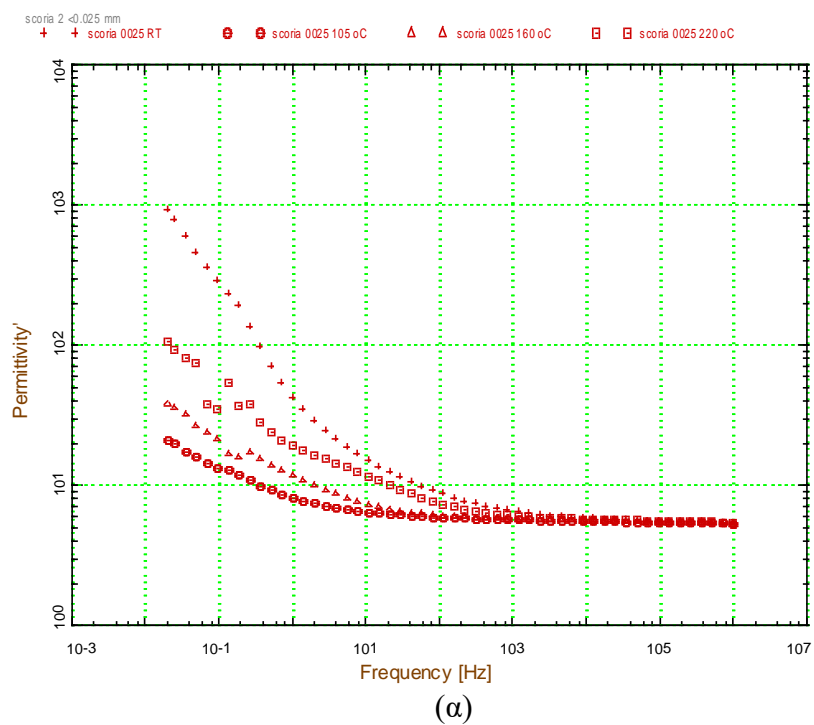
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος scoria\_0025 σε θερμοκρασία δωματίου, στους 105 °C, 160 °C και 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα **Σχήματα 4.10, 4.11 και 4.12**, αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα είναι  $\sim 10^{-10}$  S/cm, και μειώνεται περισσότερο από 2 τάξεις μεγέθους στους 105 °C ( $\sim 10^{-12}$  S/cm), λόγω της απώλειας του ελεύθερου νερού στο δείγμα. Με την επακόλουθη θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η αγωγιμότητα αυξάνει σταδιακά προσεγγίζοντας την τιμή που είχε αρχικά στη θερμοκρασία δωματίου ( $10^{-10}$  S/cm).

Η διηλεκτρική διαπερατότητα σε υψηλές συχνότητες ( $10^6$  Hz) έχει τιμή  $\varepsilon_\infty \approx 5.5$  σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες (**Σχήμα 4.11α**). Σε συχνότητες  $< 100$  Hz, αυξάνεται σταδιακά. Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη κορυφής στο φανταστικό μέρος της εμπίδησης ( $Z''$ ), η οποία και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας.

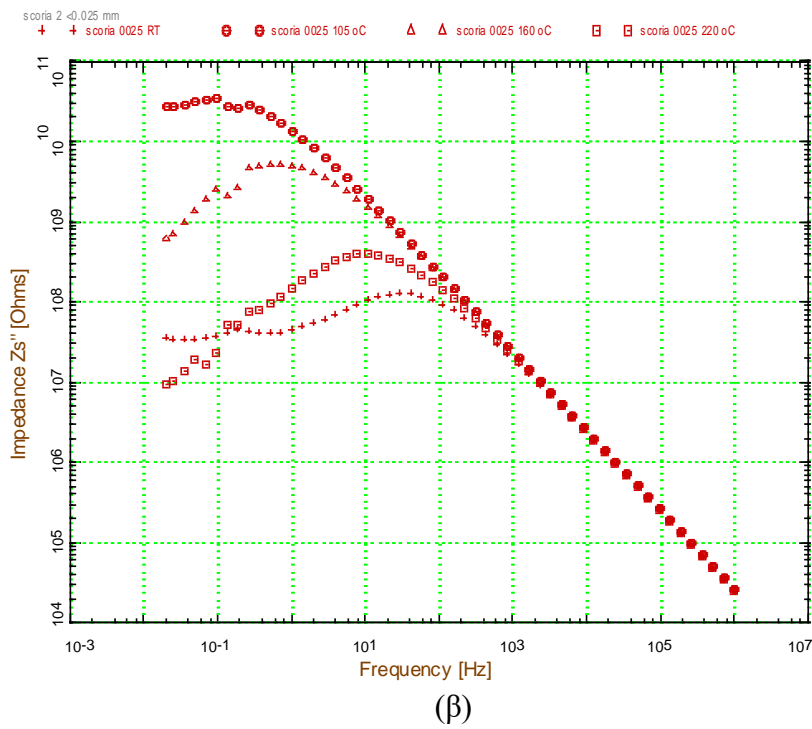
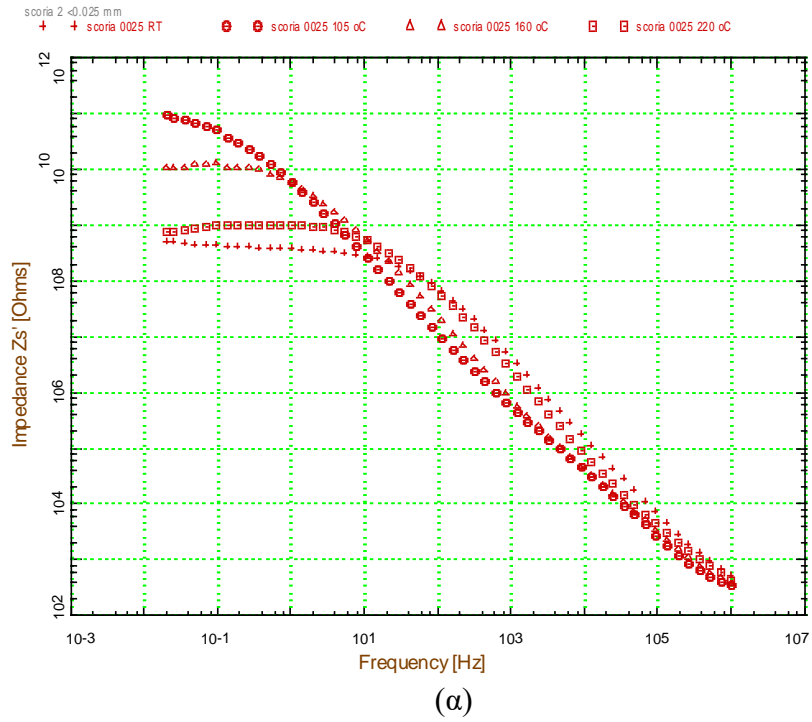


**Σχήμα 4.10:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας,  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_0025.



**Σχήμα 4.11:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_0025.





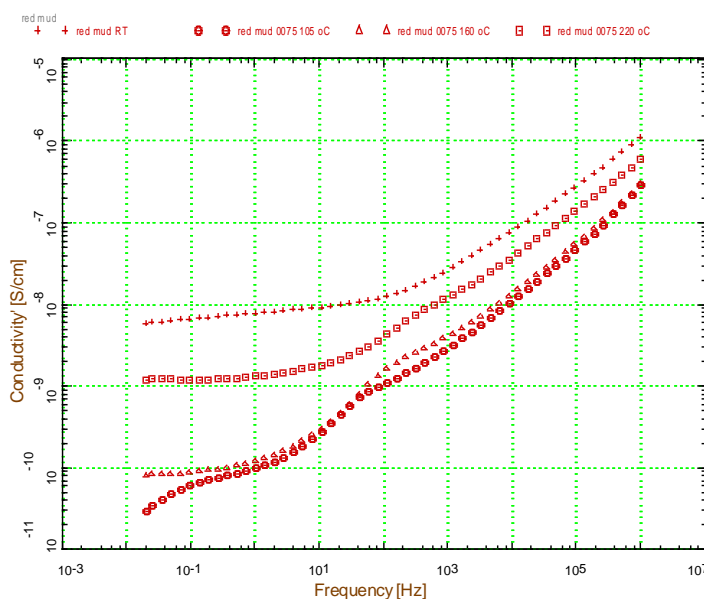
**Σχήμα 4.12:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπεδησης ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα SCORIA\_0025.

#### 4.2.5 Δείγμα ερυθράς ιλύος (>0.075)

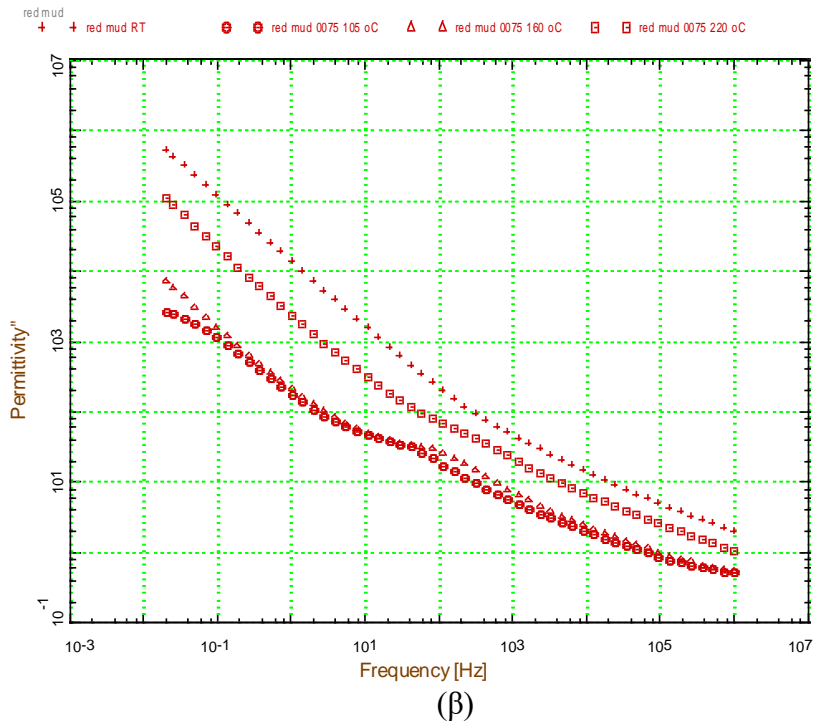
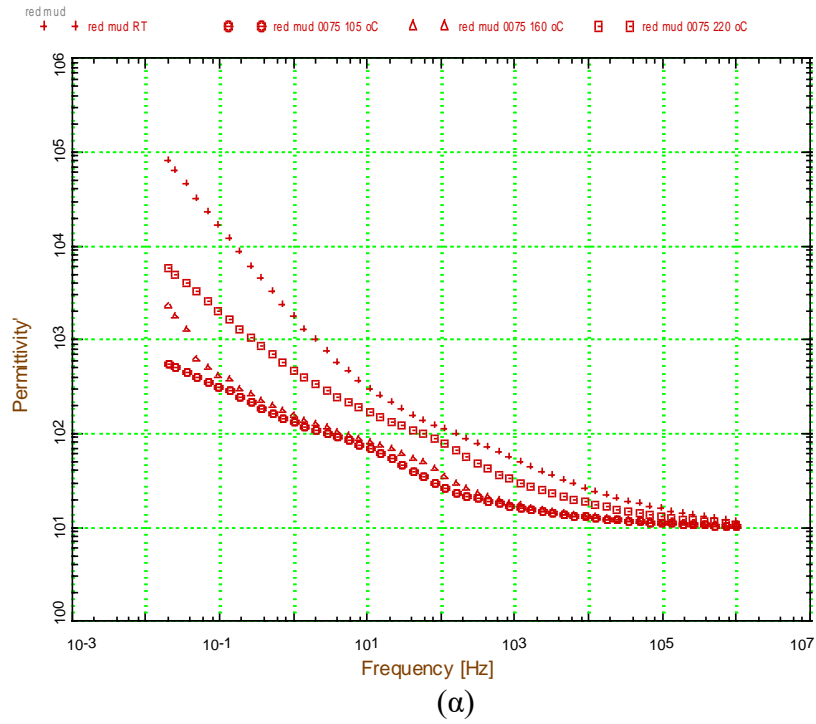
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος red\_mud\_>0075 σε θερμοκρασία δωματίου, στους 105 °C, 160 °C και 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα **Σχήματα 4.13, 4.14 και 4.15**, αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα) είναι  $\sim 5 \times 10^{-9}$  S/cm και μειώνεται περίπου κατά 2 τάξεις μεγέθους ( $\sim 5 \times 10^{-11}$  S/cm) στους 105 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 220°C, η dc-αγωγιμότητα γίνεται  $10^{-9}$  S/cm. Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες έχει τιμή  $\epsilon_{\infty} = 10$  σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και την ελάττωση της συχνότητας, τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  αυξάνεται σε υψηλές τιμές.

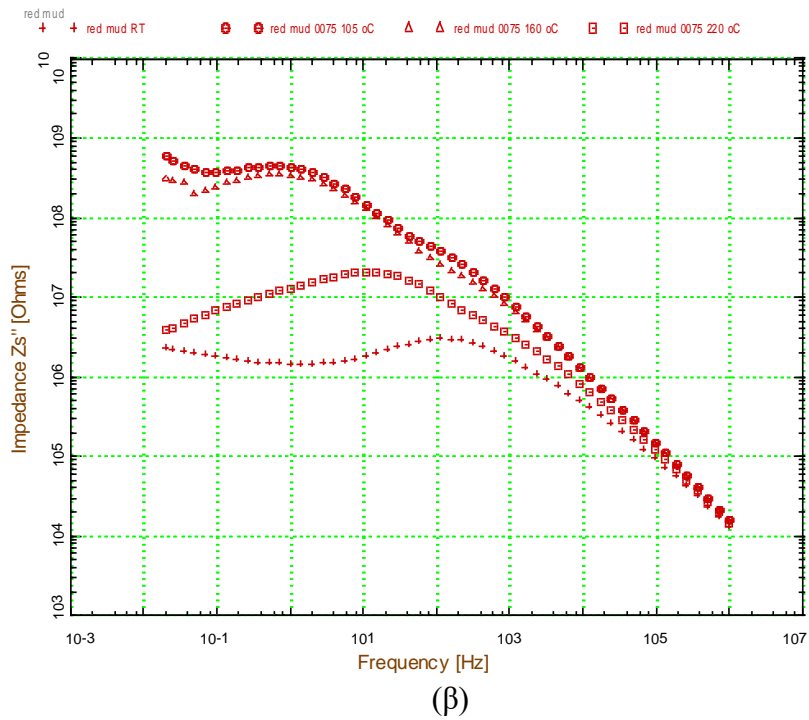
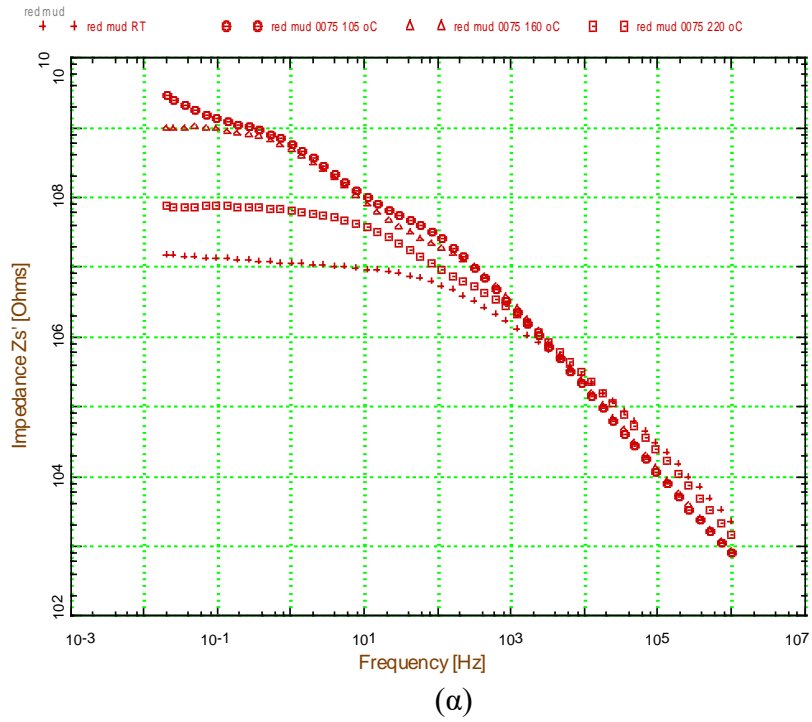
Το φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής εμπίδησης ( $Z''$ ) παρουσιάζει αρχικά μία κορυφή στα 100 Hz σε θερμοκρασία δωματίου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες κάνει την εμφάνιση της μία δεύτερη κορυφή, η οποία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 4.13:** Πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0075.



**Σχήμα 4.14:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0075.



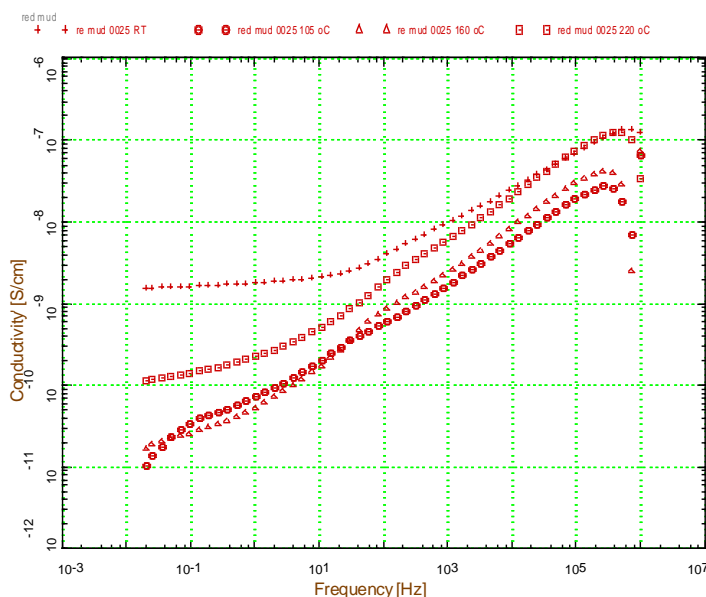
**Σχήμα 4.15:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπεδήσης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0075.

#### 4.2.6 Δείγμα ερυθράς ιλύος (<0.025)

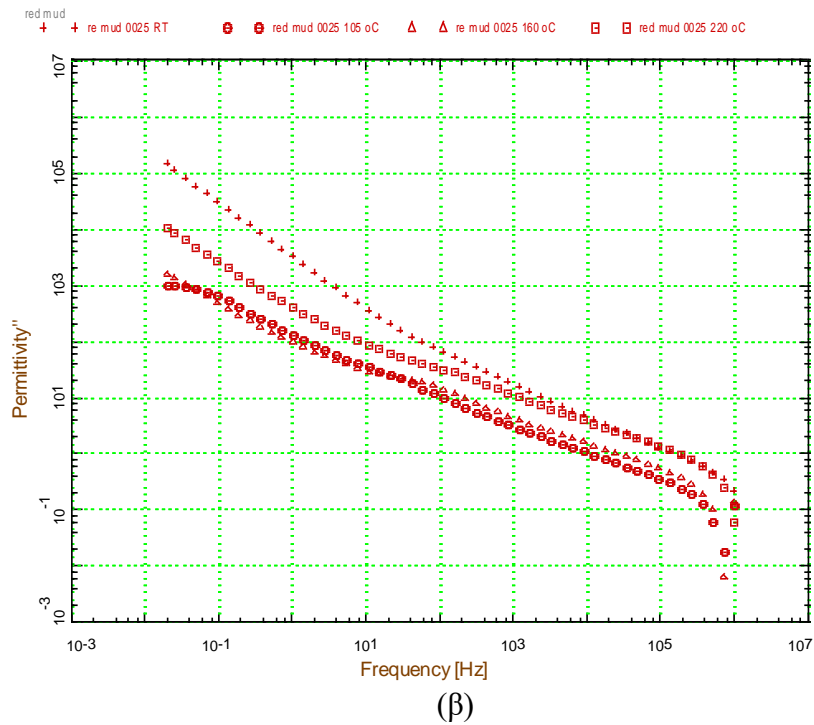
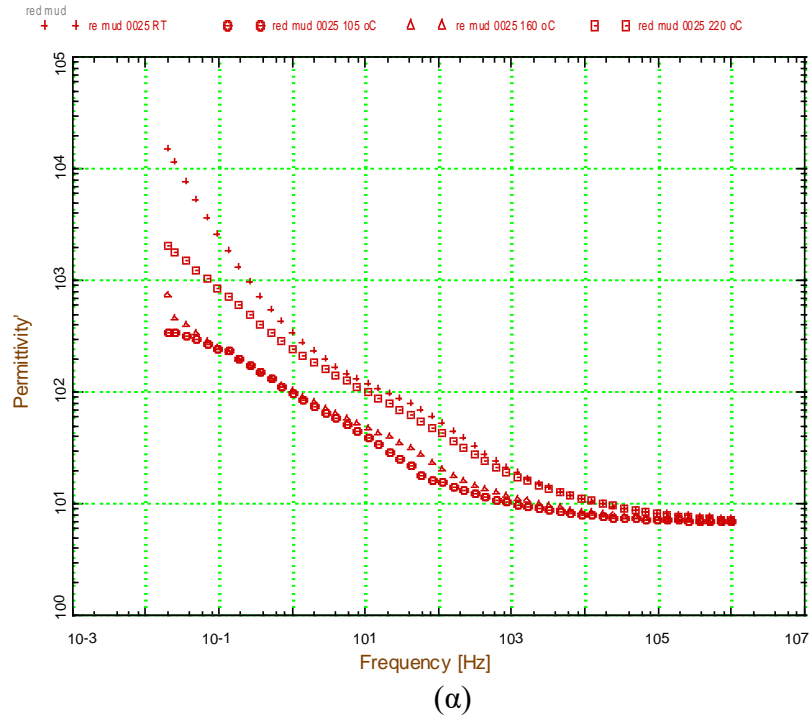
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος red\_mud\_0025 σε θερμοκρασία δωματίου, στους 105 °C, 160 °C και 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα **Σχήματα 4.16, 4.17 και 4.18**, αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα) είναι  $\sim 2 \times 10^{-9}$  S/cm και μειώνεται περίπου κατά 2 τάξεις μεγέθους ( $\sim 2 \times 10^{-11}$  S/cm) στους 105 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 160 °C, δεν παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους 220 °C επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας στην τιμή  $10^{-10}$  S/cm. Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες έχει τιμή  $\varepsilon_{\infty} = 7$  σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες. Σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες παρατηρείται μία ευρεία κορυφή στην περιοχή συχνοτήτων 10 – 1000 Hz.

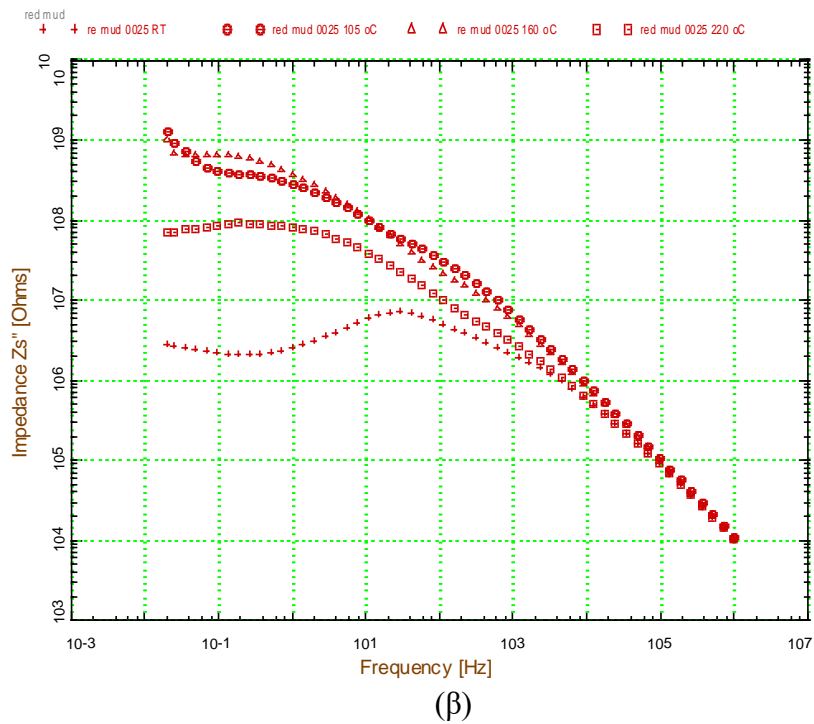
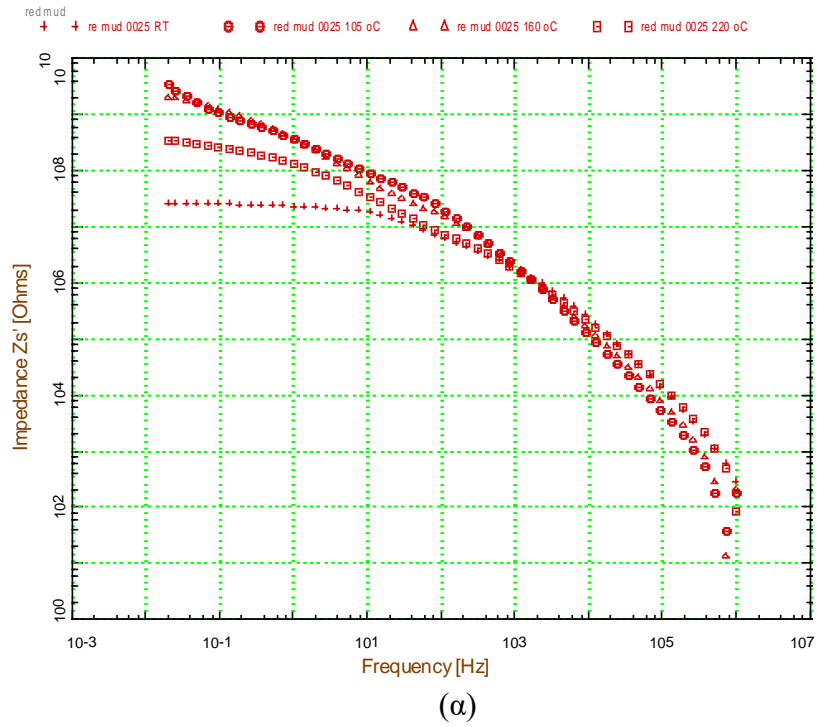
Όπως και στο δείγμα μεγαλύτερης κοκκομετρίας (**Σχήμα 4.15**), στο φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής εμπίδησης ( $Z''$ ) εμφανίζονται δύο κορυφές, εκ των οποίων η μία μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η παρατηρούμενη κορυφή γύρω από τα 1000 Hz, δε μετατοπίζεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 4.16:** Πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0025.



**Σχήμα 4.17:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0025.



**Σχήμα 4.18:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπεδήσης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα red\_mud0025.

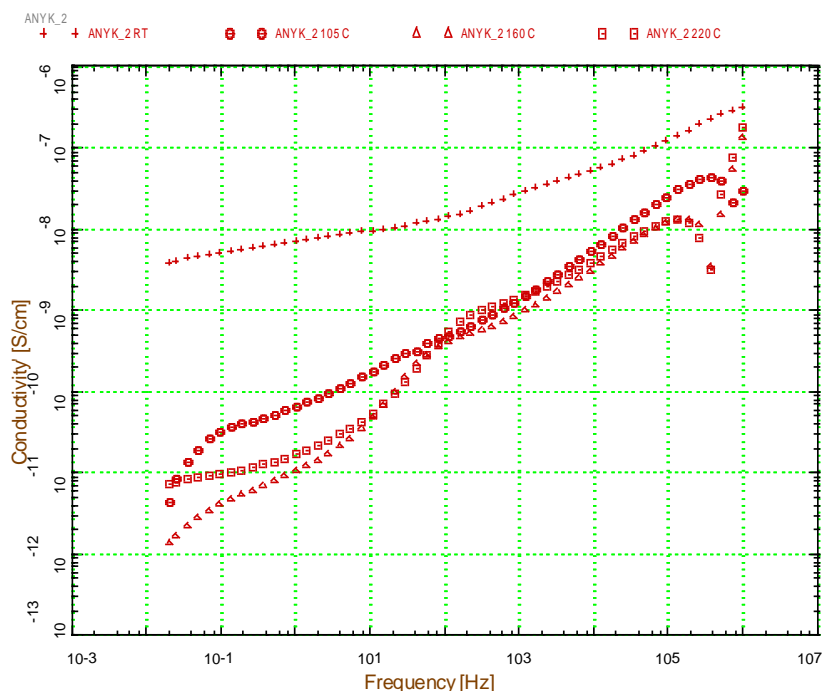
#### 4.2.7 Δείγματα ανόργανων υλικών κατεδαφίσεων (ANYK\_2, ANYK\_3)

##### Δείγμα ANYK\_2

Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος ANYK\_2 σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\varepsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα **Σχήματα 4.19, 4.20 και 4.21**, αντίστοιχα.

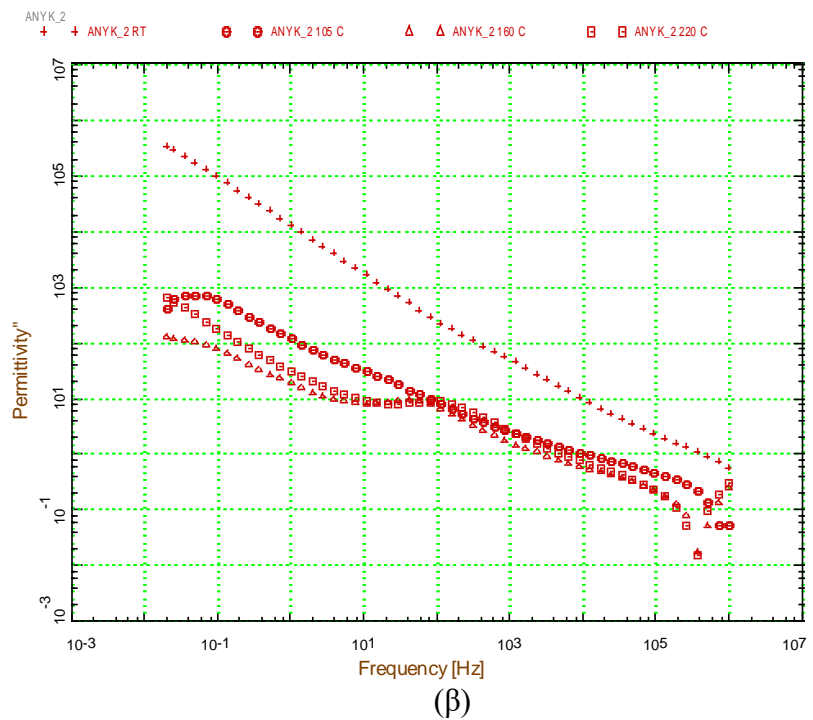
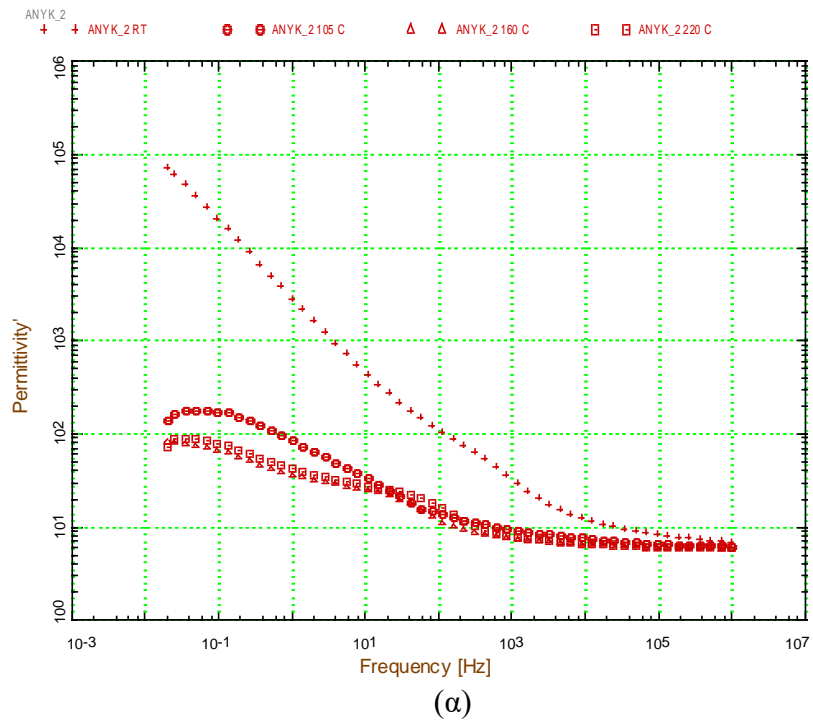
Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα) είναι περίπου  $5 \times 10^{-9}$  S/cm και μειώνεται περίπου κατά 2.5 τάξεις μεγέθους ( $\sim 10^{-11}$  S/cm) στους 105°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας στους 160 °C, η αγωγιμότητα μειώνεται περαιτέρω, ενώ παρουσιάζει μικρή αύξηση στη θερμοκρασία των 220 °C, όπου το φάσμα  $\sigma' = f(\omega)$  εμφανίζεται διαφοροποιημένο στις χαμηλές συχνότητες. Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες έχει τιμή  $\varepsilon_{\infty} = 7$  παρουσιάζοντας μικρή ελάττωση ( $\varepsilon_{\infty} = 6$ ) μέχρι τους 220 °C. Σε θερμοκρασίες  $> 105$  °C, τα φάσματα διαφοροποιούνται ελαφριά σε συχνότητες κάτω από 10 Hz.

Χαρακτηριστικές κορυφές που μετατοπίζονται με τη θερμοκρασία εμφανίζονται στα φάσματα της ηλεκτρικής εμπίδησης,  $Z^*$ .

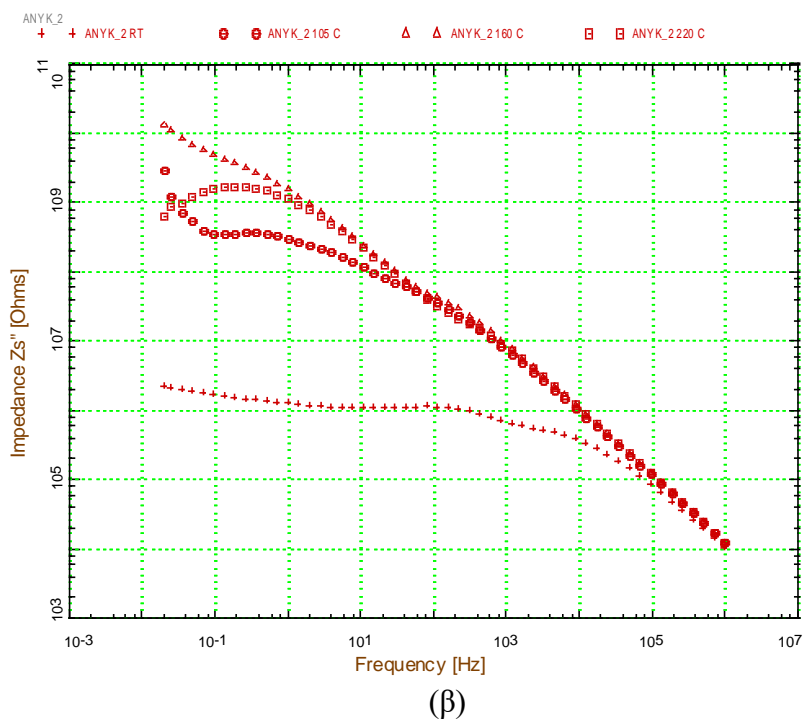
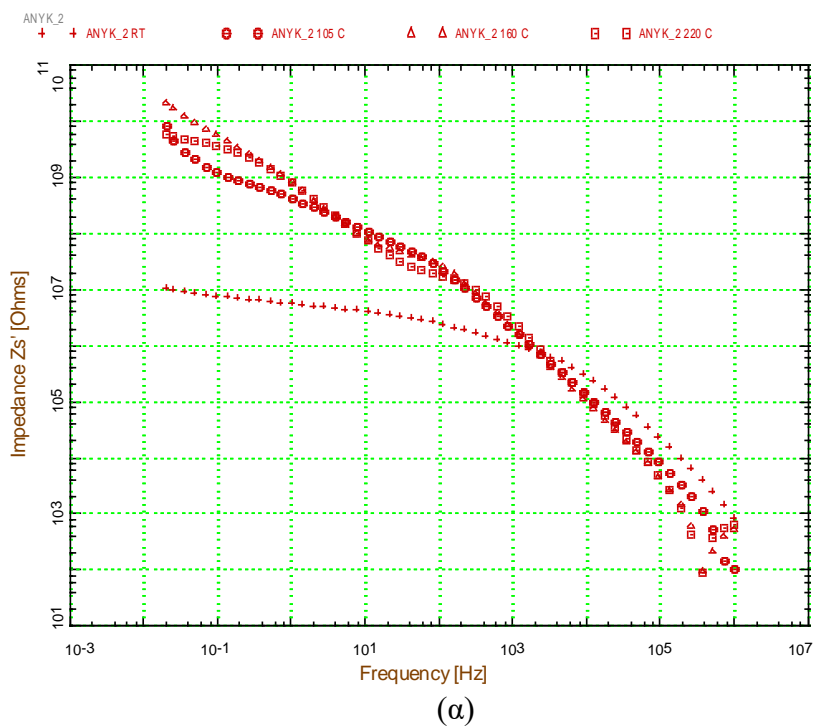


**Σχήμα 4.19:** Πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα ANYK\_2.





**Σχήμα 4.20:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα ANYK\_2.



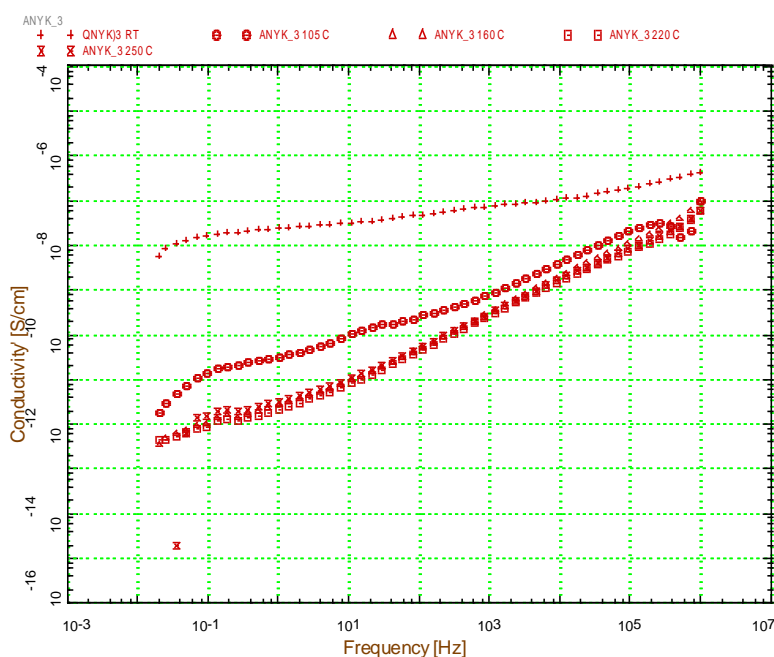
**Σχήμα 4.21:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπεδήσης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C και 220 °C) για το δείγμα ANYK\_2.

### Δείγμα ANYK\_3

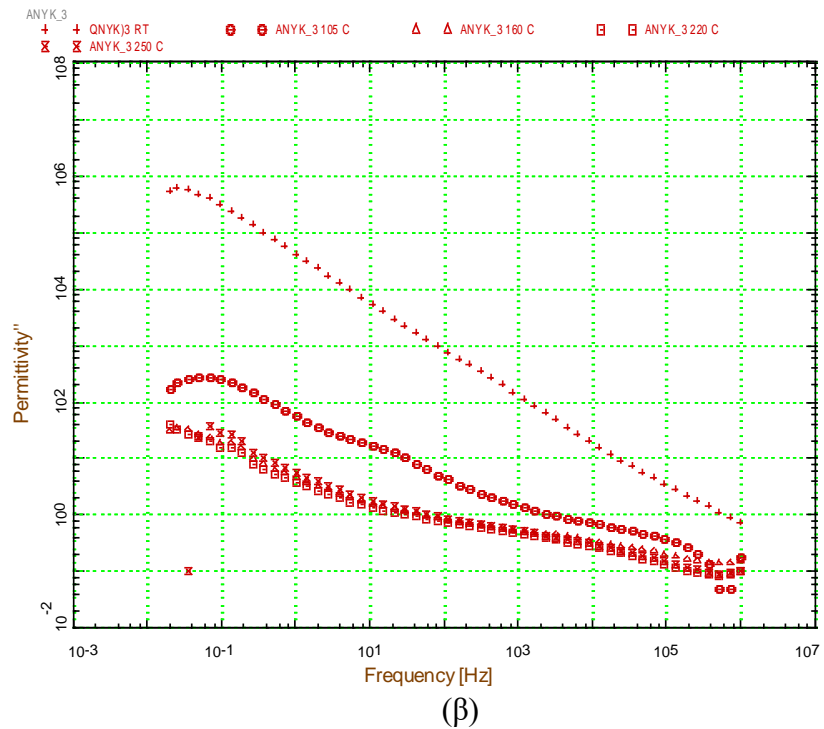
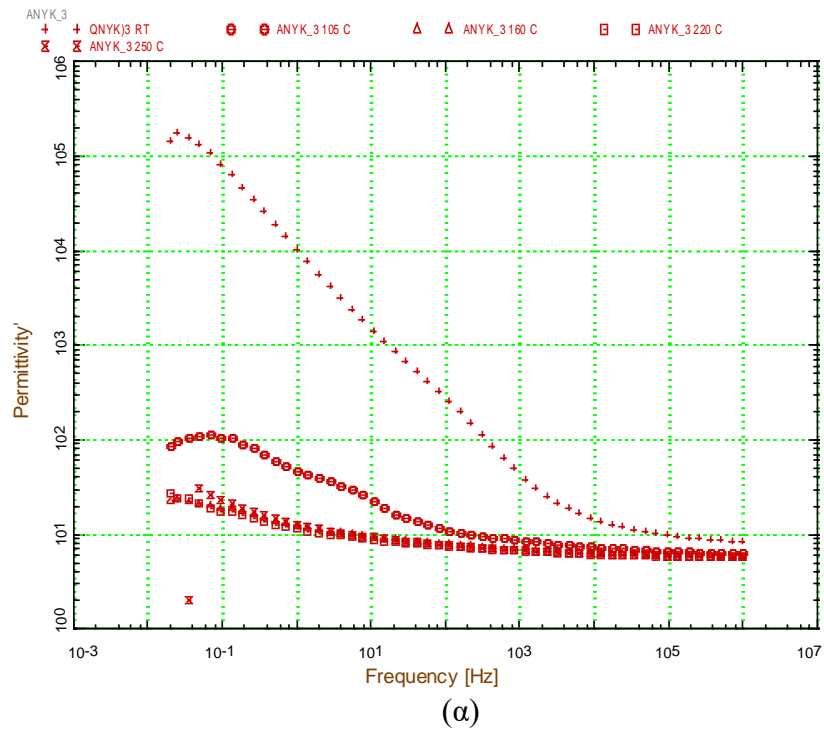
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος ANYK\_3 σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 250 °C) απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπεδήσης  $Z^*$ , στα **Σχήματα 4.22, 4.23 και 4.24**, αντίστοιχα.

Σε θερμοκρασία δωματίου, η αγωγιμότητα σε χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα) είναι περίπου  $10^{-8}$  S/cm και μειώνεται περίπου κατά 3 τάξεις μεγέθους ( $\sim 10^{-11}$  S/cm) στους 105°C. Με αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα μειώνεται περαιτέρω κατά μία περίπου τάξη μεγέθους. Ωστόσο, τα μετρούμενα φάσματα σε θερμοκρασίες 160 – 250 °C δεν παρουσιάζουν πρακτικά καμία διαφοροποίηση μεταξύ τους.

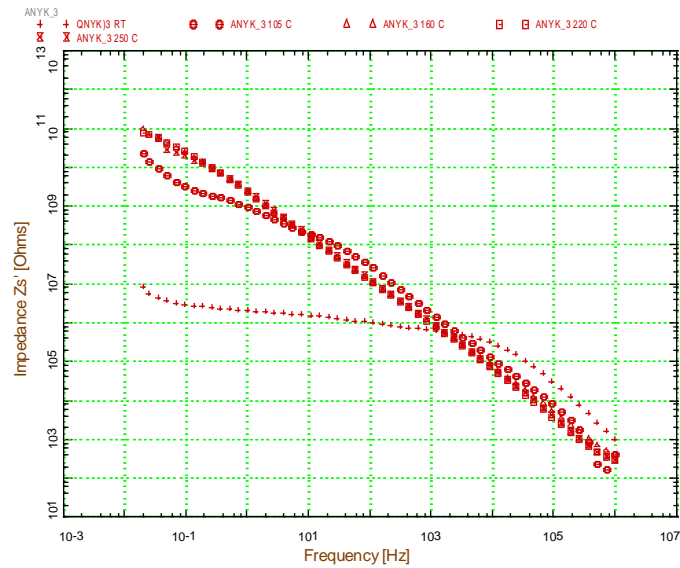
Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες έχει τιμή  $\epsilon_{\infty} = 8.5$  στη θερμοκρασία δωματίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η τιμή αυτή ελαττώνεται σε  $\epsilon_{\infty} = 6$ , παραμένοντας σταθερή σε όλο το εύρος των μετρούμενων θερμοκρασιών, 105 – 250 °C. Η δραστική πτώση του  $\epsilon'$  με τη θέρμανση του δείγματος στους 105 °C, κάνει εμφανή την ύπαρξη δύο κορυφών στα φάσματα, οι οποίες ωστόσο εξαφανίζονται με την περαιτέρω θέρμανση του δείγματος σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αντίστοιχη ποιοτική συμπεριφορά παρουσιάζεται και στα φάσματα της ηλεκτρικής εμπεδήσης,  $Z^*$ .



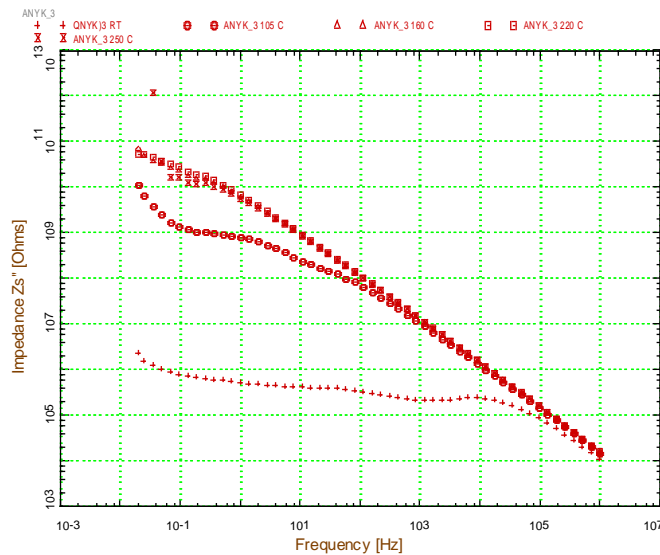
**Σχήμα 4.22:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 250 °C) για το δείγμα ANYK\_3.



**Σχήμα 4.23:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 250 °C) για το δείγμα ANYK\_3.



(α)



(β)

**Σχήμα 4.24:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπεδήσεως  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C και 250 °C) για το δείγμα ANYK\_3.

### 4.3 . Συγκριτική μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών

#### 4.3.1 Συγκριτική μελέτη υλικών σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C

Είναι γνωστό ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες (ηλεκτρική αγωγιμότητα και διηλεκτρική σταθερά) ορυκτών και πετρωμάτων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το νερό που περιέχεται στους πόρους του υλικού, με τη μορφή ελεύθερων ή/και δέσμιων μορίων, καθώς και με τη μορφή υδροξυλίων στην κρυσταλλική του δομή. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζουν παράγοντες όπως το πορώδες, η ύπαρξη μετάλλων

μετάπτωσης, προσμίξεις, μέγεθος κόκκων, ύπαρξη φάσεων τήγματος, κ.ά. [Saltas et al., 2013a].

Γενικά, με τη μέτρηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ορυκτών και πετρωμάτων σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών μπορούμε να μελετήσουμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που ενεργοποιούνται θερμικά σε συγκεκριμένες περιοχές θερμοκρασιών. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, έως και μερικές εκατοντάδες βαθμούς, η επίδραση του νερού σε ελεύθερη ή/και δέσμια κατάσταση παίζει τον πλέον καθοριστικό ρόλο στην ηλεκτρική/διηλεκτρική απόκριση του υλικού, ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται η ιοντική αγωγιμότητα, εξαιτίας της ύπαρξης διαφόρων στοιχείων προσμίξεων [Dai et al., 2020].

Σε μετρήσεις της διηλεκτρικής συνάρτησης και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων που διεξήχθησαν σε δείγματα μπεντονίτη Μήλου, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας έως τους 260 °C, καθώς και του περιεχόμενου νερού σε διαφορετικά ποσοστά [Saltas et al., 2008]. Μεταβολή του νερού από 0% (ξηρό δείγμα) έως 8.7% κ.β. (κορεσμένο δείγμα) προκαλεί μεταβολή (αύξηση) έως και 5 τάξεις μεγέθους της dc ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ενώ η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon_{\infty}$  (μετρημένη στο 1 MHz) μεταβάλλεται με γραμμικό τρόπο από την τιμή 3 έως περίπου το 9. Η επίδραση της θερμοκρασίας σε δείγματα που περιείχαν αρχικά ποσότητα νερού, προκάλεσε την αρχική αύξηση της dc αγωγιμότητας ως τους 105 °C ενώ στη συνέχεια παρατηρήθηκε σταδιακή ελάττωση της. Η ιδιάζουσα αυτή συμπεριφορά της αγωγιμότητας αποδίδεται στο επονομαζόμενο θερμο-διηλεκτρικό φαινόμενο που αφορά στην εναλλαγή μεταξύ της ελεύθερης και της δέσμιας κατάστασης του νερού. Η διηλεκτρική απόκριση υλικών που εμφανίζουν πορώδες, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επίδραση της θερμοκρασίας στις διαφορετικές καταστάσεις του νερού. Έτσι, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η αυξημένη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς που προκαλείται από την μετάβαση του δεσμευμένου νερού σε μια λιγότερο δεσμευμένη κατάσταση, αντισταθμίζεται με τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, λόγω της μερικής εκρόφησης των μορίων του νερού. Αυτή η αλληλεπίδραση αντανakλάται επίσης στη συνολική μετρούμενη αγωγιμότητα του υλικού.

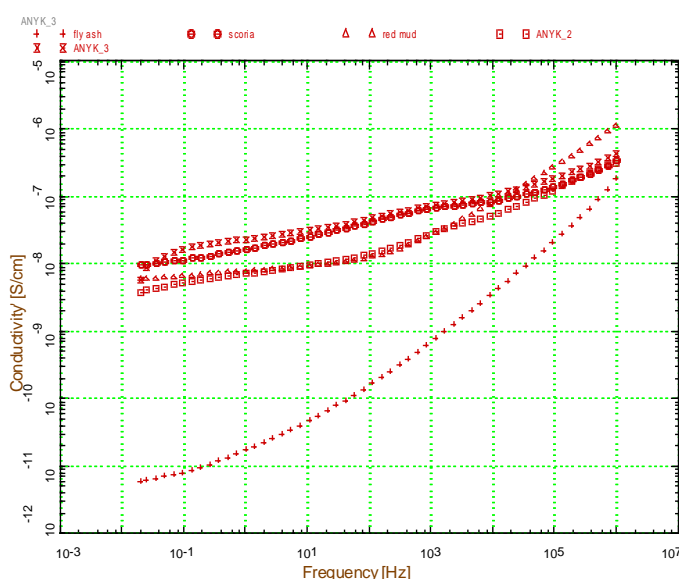
Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν προκύψει σε ηλεκτρικές μετρήσεις που διεξήχθησαν σε διατομική γη, όπου η σταδιακή θέρμανση στους 270 °C προκαλεί την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά περίπου 3 τάξεις μεγέθους [Saltas et al., 2013b].

### Δείγματα κοκκομετρίας 0.075 $\mu\text{m}$ σε θερμοκρασία δωματίου

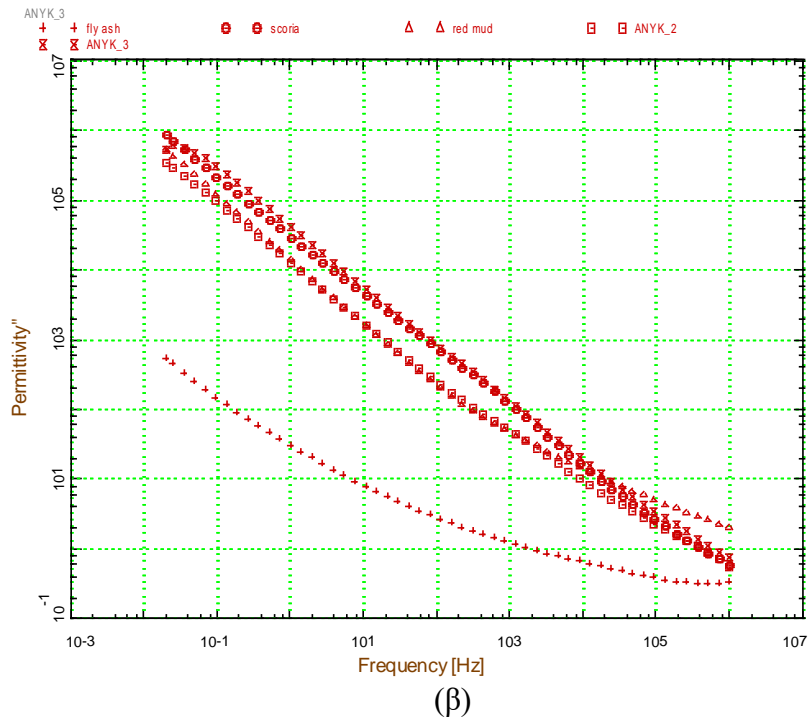
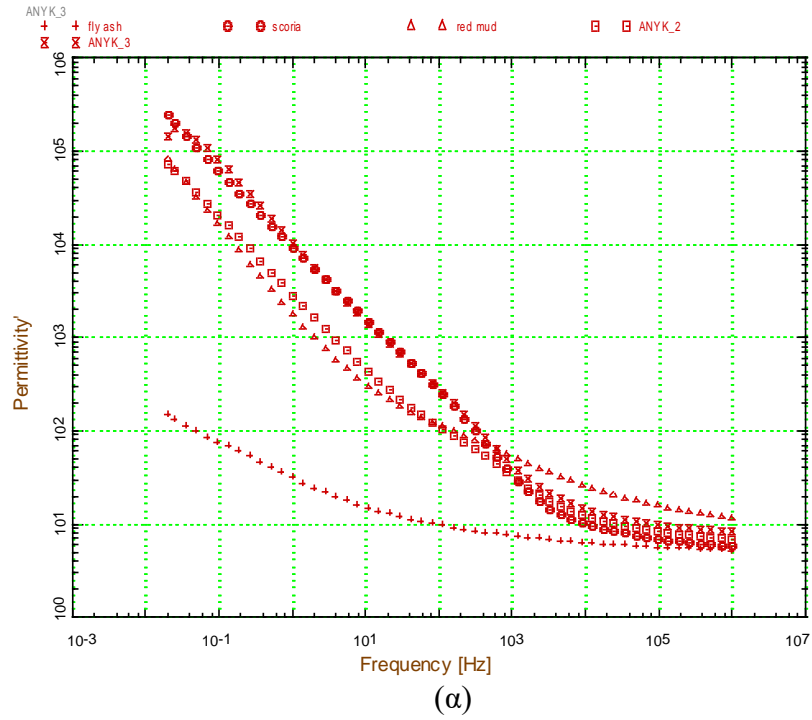
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων όλων των δειγμάτων κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ , σε θερμοκρασία δωματίου απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπεδήσης  $Z''$ , στα Σχήματα 4.25, 4.26 και 4.27, αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η μέτρηση όλων των δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό την επίδραση που έχει το περιεχόμενο νερό στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Από όλα τα δείγματα, η ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή της αγωγιμότητας στις χαμηλές συχνότητες (dc-αγωγιμότητα), περίπου  $6 \times 10^{-12}$  S/cm. Για τα υπόλοιπα δείγματα οι τιμές της dc-αγωγιμότητας κυμαίνονται μεταξύ  $4 \times 10^{-9}$  -  $10^{-8}$  S/cm, δηλαδή περισσότερο από 2.5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες τιμές από το δείγμα της ιπτάμενης τέφρας.

Η διηλεκτρική διαπερατότητα στις υψηλές συχνότητες για το δείγμα ιπτάμενης τέφρας έχει τιμή  $\epsilon_\infty = 5$  στη θερμοκρασία δωματίου που είναι και η χαμηλότερη μετρούμενη τιμή από όλα τα δείγματα. Αντίθετα, την υψηλότερη τιμή παρουσιάζει το δείγμα ερυθράς ιλύος,  $\epsilon_\infty = 11.3$ . Τα υπόλοιπα δείγματα παρουσιάζουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.3. Η αισθητή αυτή διαφοροποίηση της αγωγιμότητας και της διηλεκτρικής διαπερατότητας του δείγματος ιπτάμενης τέφρας από τα υπόλοιπα δείγματα οφείλεται πιθανά στην απουσία του νερού στο δείγμα αυτό, λόγω των συνθηκών προέλευσης αλλά και προετοιμασίας του.



**Σχήμα 4.25:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.26:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ .

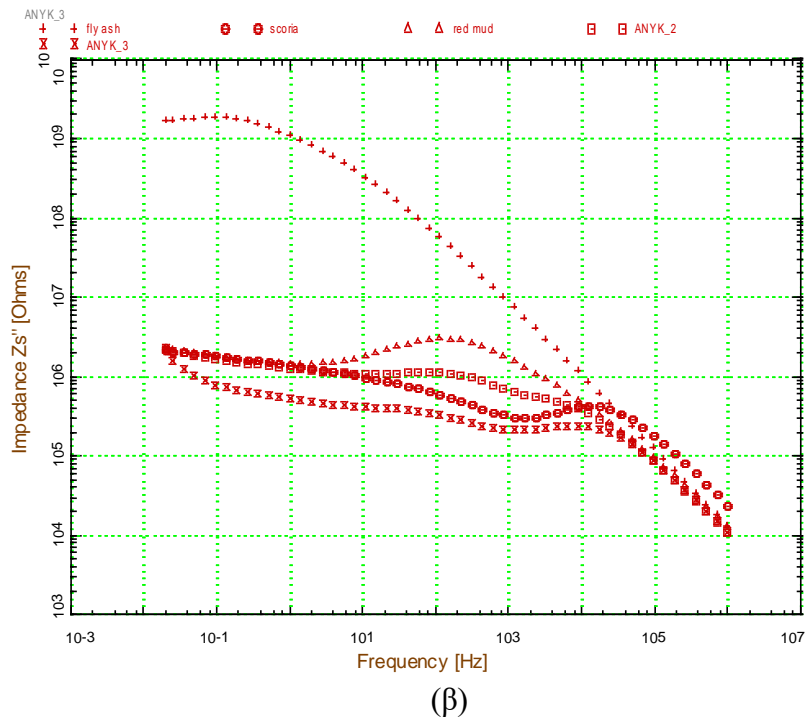
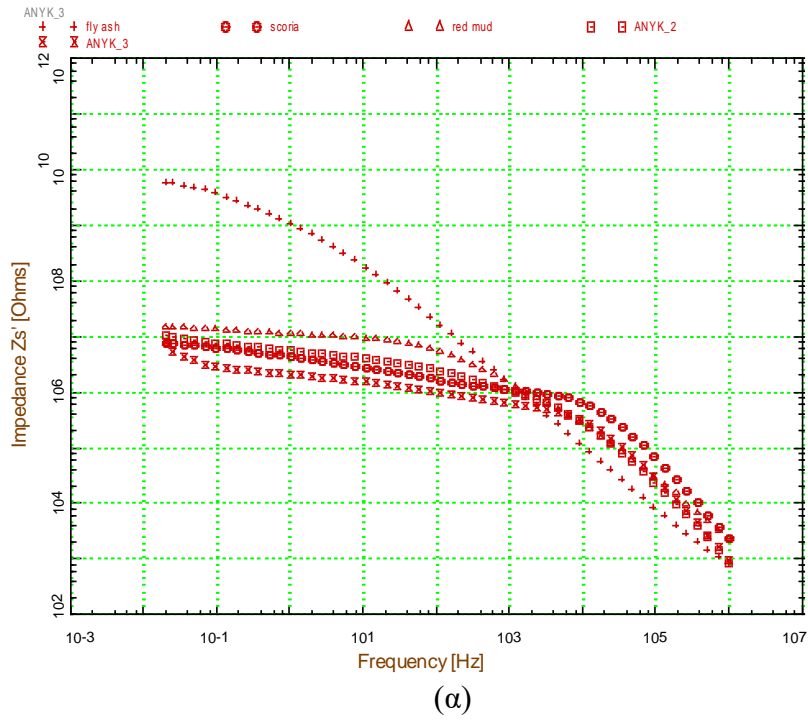


Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται μεταξύ των υπόλοιπων δειγμάτων, όπως αυτές εμφανίζονται στα φάσματα της εμπέδησης με την ύπαρξη διαφορετικών κορυφών στις μεσαίες και υψηλές συχνότητες (Σχήμα 4.27), μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη διαφορετικών καταστάσεων του νερού (ελεύθερου και δέσμιου), εξαιτίας της αρχικής διαφοροποίησης στην ποσότητα του νερού που υπάρχει στα δείγματα αυτά. Το νερό αυτό βρίσκεται δεσμευμένο στα όρια των κόκκων (grain boundaries), συνεισφέροντας με διαφορετικό τρόπο στην πόλωση του κάθε υλικού, υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, η ύπαρξη του νερού δημιουργεί διαδρομές στα όρια των κόκκων που διευκολύνουν την κίνηση των φορέων φορτίου, συμβάλλοντας έτσι καθοριστικά στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Παράλληλα, το νερό μπορεί να συγκαλύψει τη συνεισφορά στην αγωγιμότητα από τους ενδογενείς μηχανισμούς αγωγιμότητας στους κόκκους (grains) του κάθε υλικού.

Η παρατεταμένη θέρμανση του κάθε δείγματος προκαλεί την εκρόφηση του ελεύθερου νερού στην θερμοκρασία των 105 °C, καθώς και τη σταδιακή εκρόφηση των δέσμιων καταστάσεων του σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό, ελαχιστοποιείται η συνεισφορά του νερού στην ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετρούμενων δειγμάτων και αναδεικνύονται οι υπόλοιποι μηχανισμοί αγωγιμότητας. Έτσι, καθίσταται εφικτή η συγκριτική μελέτη των ηλεκτρικών/διηλεκτρικών ιδιοτήτων των δειγμάτων όταν αυτή πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

**Πίνακας 4.3:** Τιμές της  $\varepsilon_{\infty}$  σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τις δύο διαφορετικές κοκκομετρίες των δειγμάτων.

	<b>&gt; 0.075 <math>\mu\text{m}</math></b>		<b>&lt; 0.025 <math>\mu\text{m}</math></b>	
	RT	220 °C	RT	220 °C
<b>Ιπτάμενη τέφρα</b>	5.0	5.4	5.5	4.8
<b>Σκωρία</b>	5.5	5.5	5.1	5.1
<b>Ερυθρά ιλύς</b>	11.3	10.4	7.2	7.0
<b>ANYK_2</b>	6.7	5.7	-	-
<b>ANYK_3</b>	8.2	5.5	-	-



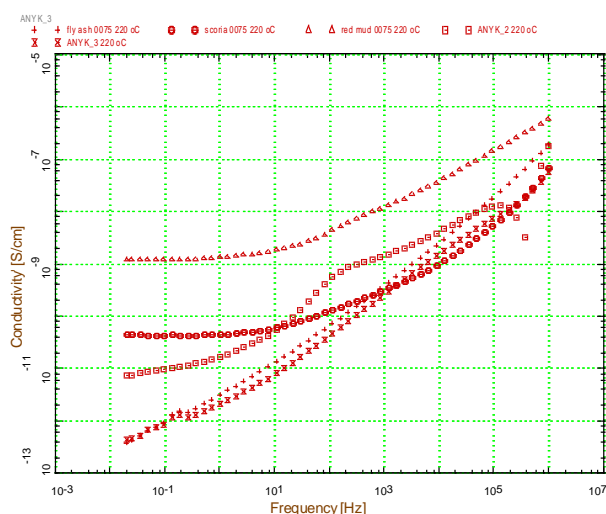
**Σχήμα 4.27:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπίεσης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας  $0.075 \mu\text{m}$ .

### Δείγματα κοκκομετρίας 0.075 $\mu\text{m}$ στους 220 $^{\circ}\text{C}$

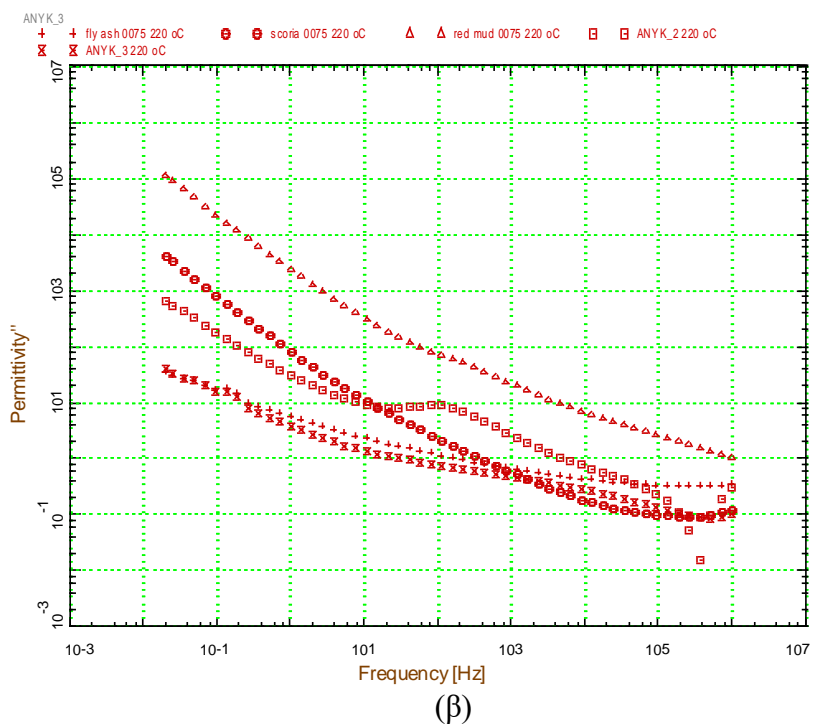
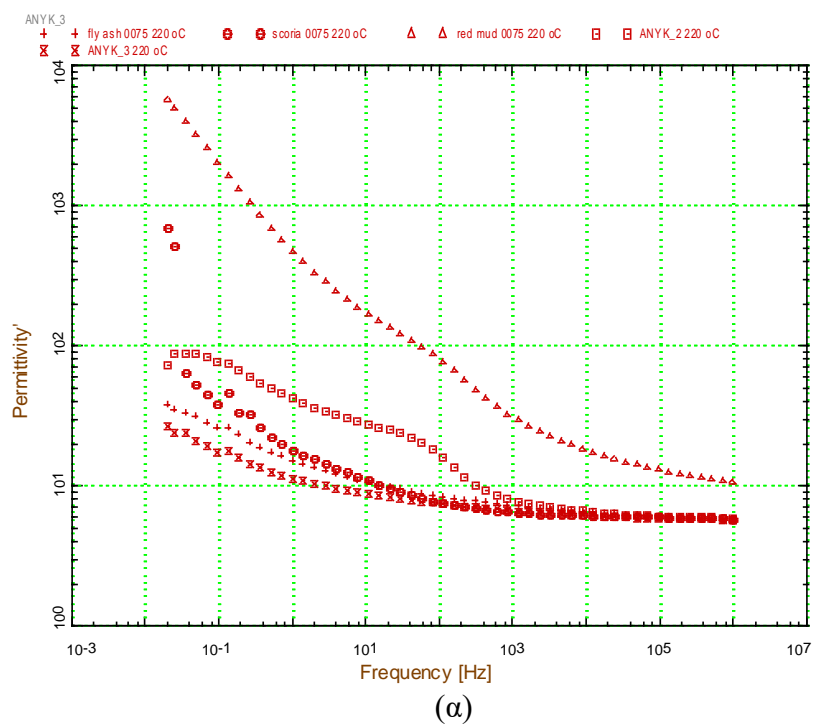
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων όλων των δειγμάτων κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ , σε θερμοκρασία 220  $^{\circ}\text{C}$  απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα Σχήματα 4.28, 4.29 και 4.30, αντίστοιχα. Οι τιμές της  $\epsilon_{\infty}$  στους 220  $^{\circ}\text{C}$  παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε αυτή τη μετρούμενη θερμοκρασία όλα τα δείγματα, πλην της ερυθράς ιλύος, παρουσιάζουν πρακτικά την ίδια τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας,  $\epsilon_{\infty} \sim 5.5$ , σύμφωνα με τον Πίνακα 4.3. Η μείωση που παρουσιάζει η τιμή του  $\epsilon_{\infty}$  στο δείγμα της ερυθράς ιλύος από τη θερμοκρασία δωματίου στους 220  $^{\circ}\text{C}$  είναι μικρή και δε συγκλίνει με τις τιμές των υπόλοιπων δειγμάτων. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τη μεγαλύτερη μετρούμενη τιμή της dc ηλεκτρικής αγωγιμότητας ( $\sim 10^{-9}$  S/cm) του δείγματος αυτού, συγκριτικά με τις χαμηλότερες τιμές που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα δείγματα, κατά μία και πλέον τάξη μεγέθους, δηλαδή από  $3 \times 10^{-13}$  -  $3 \times 10^{-11}$  S/cm (Σχήμα 2.32).

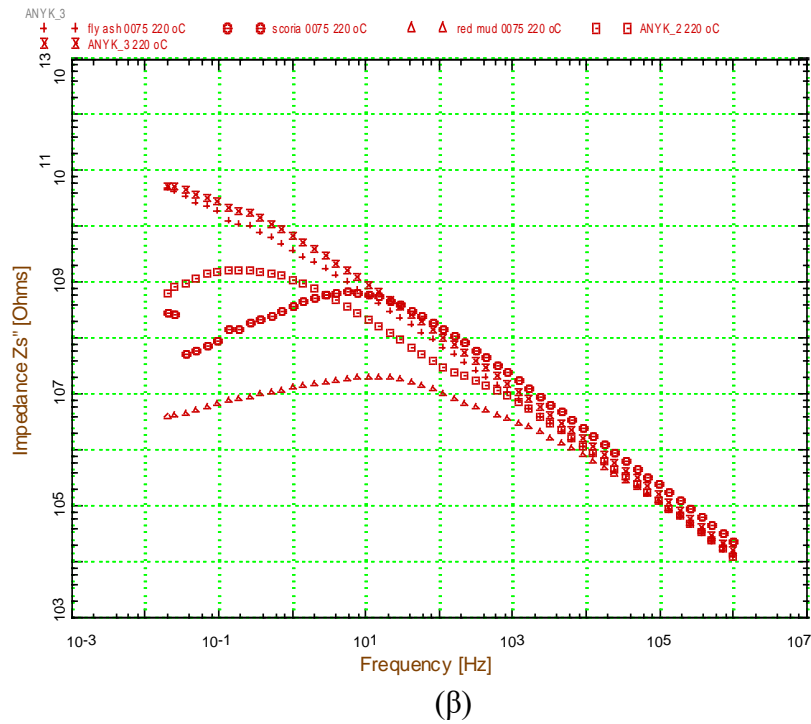
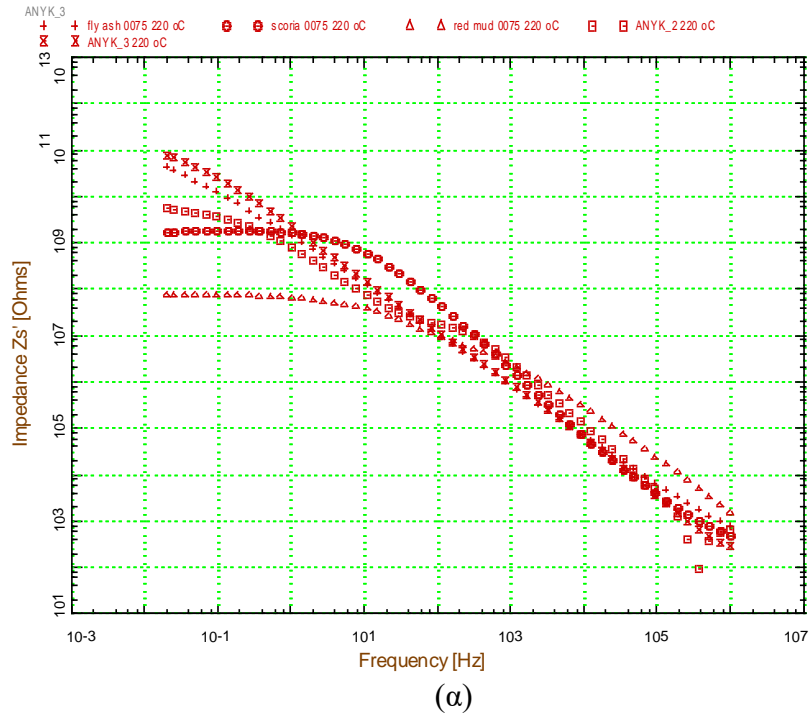
Η διαφοροποίηση στην dc ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος ερυθράς ιλύος θα μπορούσε να αποδοθεί στη μεγάλη ποσότητα του Fe στα δείγματα αυτά, αλλά δε μπορεί να αποκλειστεί η ύπαρξη δέσμιου νερού που λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης, απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία για την εκρόφησή του. Η τελευταία ερμηνεία είναι σε συμφωνία με την εμφάνιση μίας διευρυμένης κορυφής γύρω από τα 100 Hz στο φάσμα της διηλεκτρικής συνάρτησης (Σχήμα 4.29). Αντίστοιχη κορυφή εμφανίζεται και στο δείγμα ANYK\_2, ενώ απουσιάζει από τα υπόλοιπα δείγματα.



**Σχήμα 4.28:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτησης της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220  $^{\circ}\text{C}$ , για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.29:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220 °C, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ .



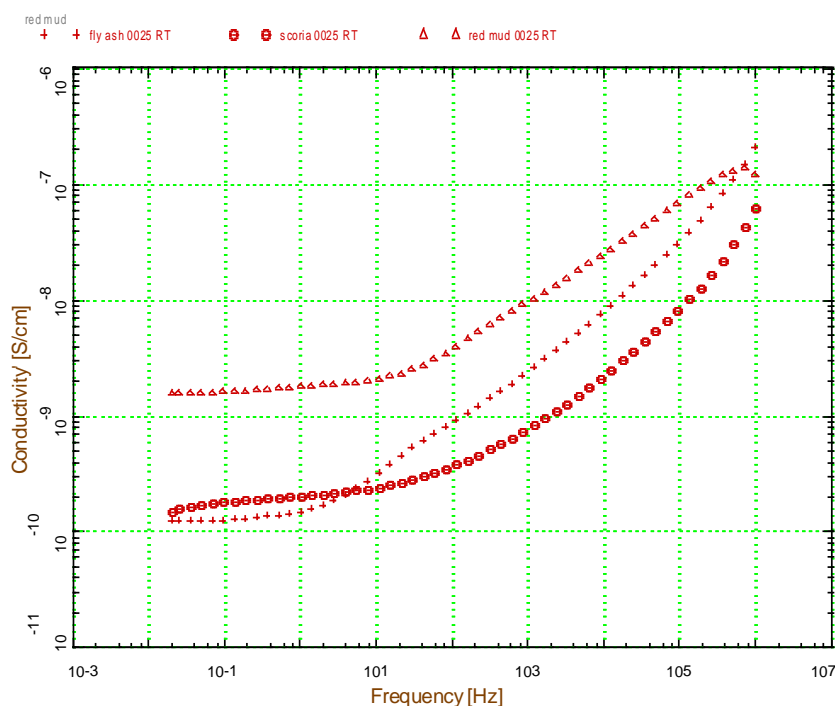
**Σχήμα 4.30:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220 °C, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ .

### Δείγματα κοκκομετρίας 0.025 $\mu\text{m}$ σε θερμοκρασία δωματίου

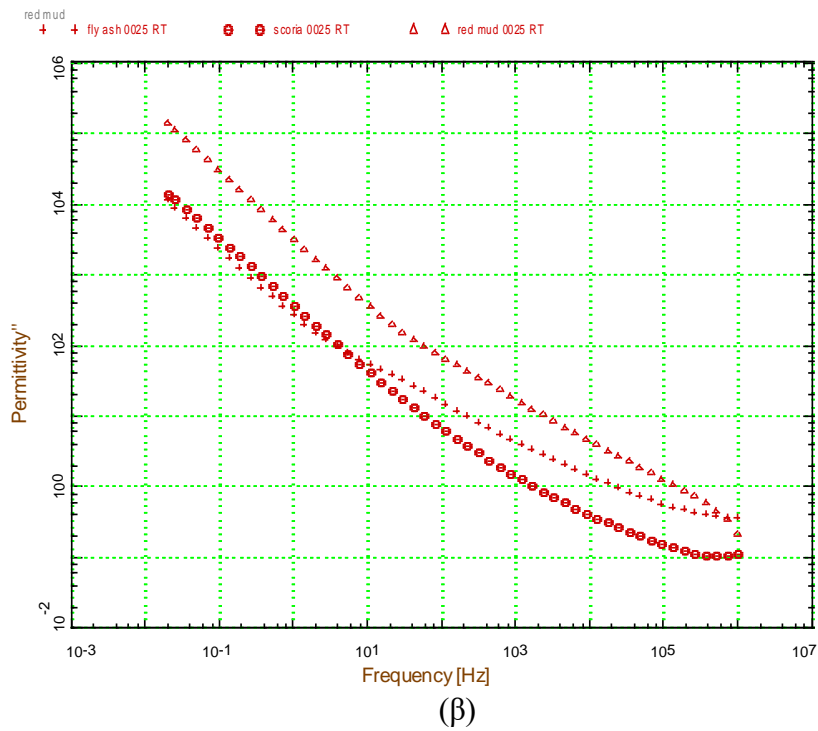
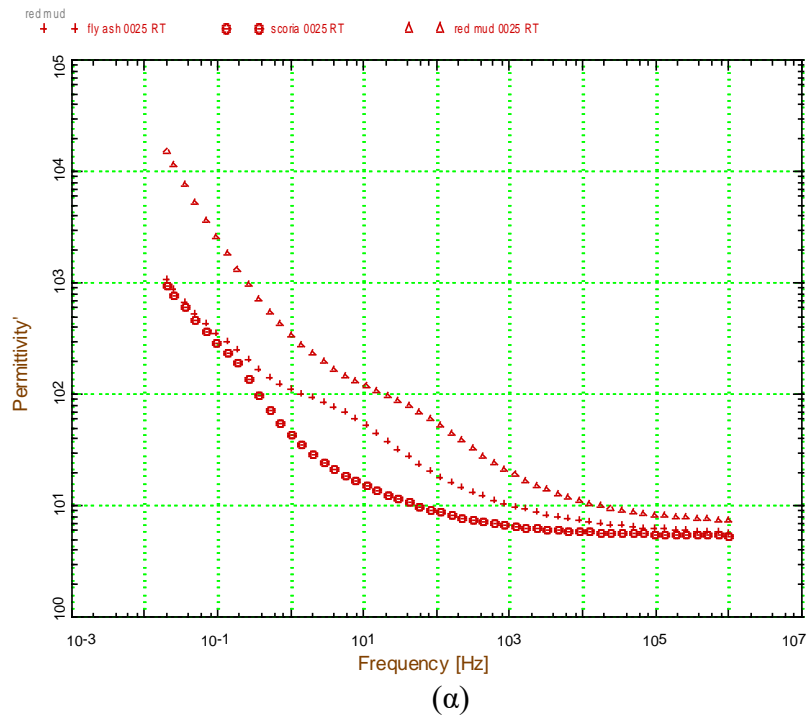
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των δειγμάτων κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ , σε θερμοκρασία δωματίου απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα Σχήματα 4.31, 4.32 και 4.33, αντίστοιχα. Οι τιμές της  $\epsilon_\infty$  στη θερμοκρασία δωματίου παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Οι τιμές της dc ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας είναι συγκρίσιμες στη θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 10^{-10}$  S/cm), ενώ το δείγμα ερυθράς ιλύος εμφανίζει τιμή κατά μία περίπου τάξη μεγέθους μεγαλύτερη ( $\sim 2 \times 10^{-9}$  S/cm). Αντίστοιχη διαφοροποίηση παρουσιάζεται και στις τιμές της  $\epsilon_\infty$ .

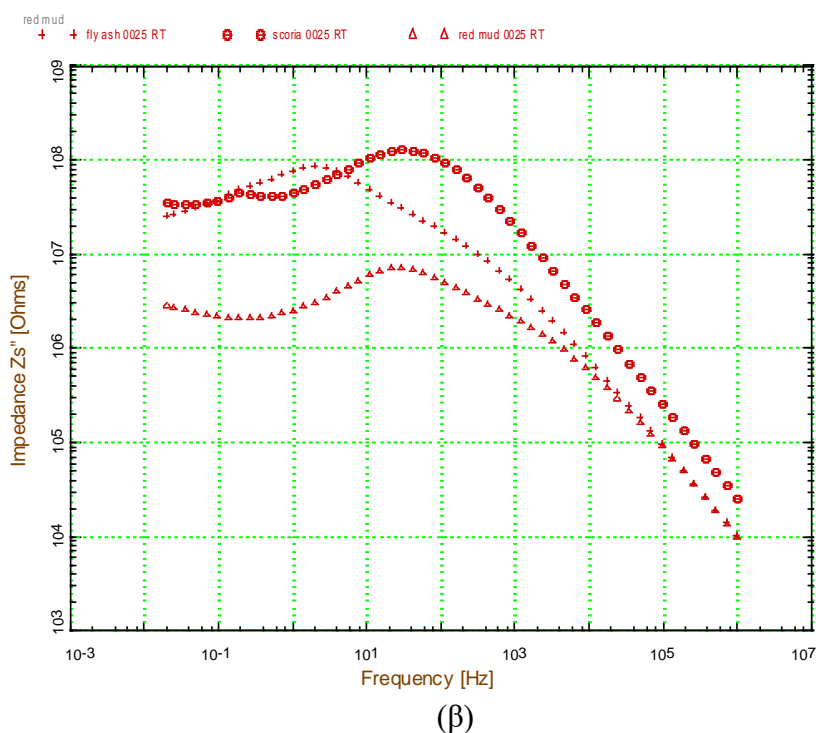
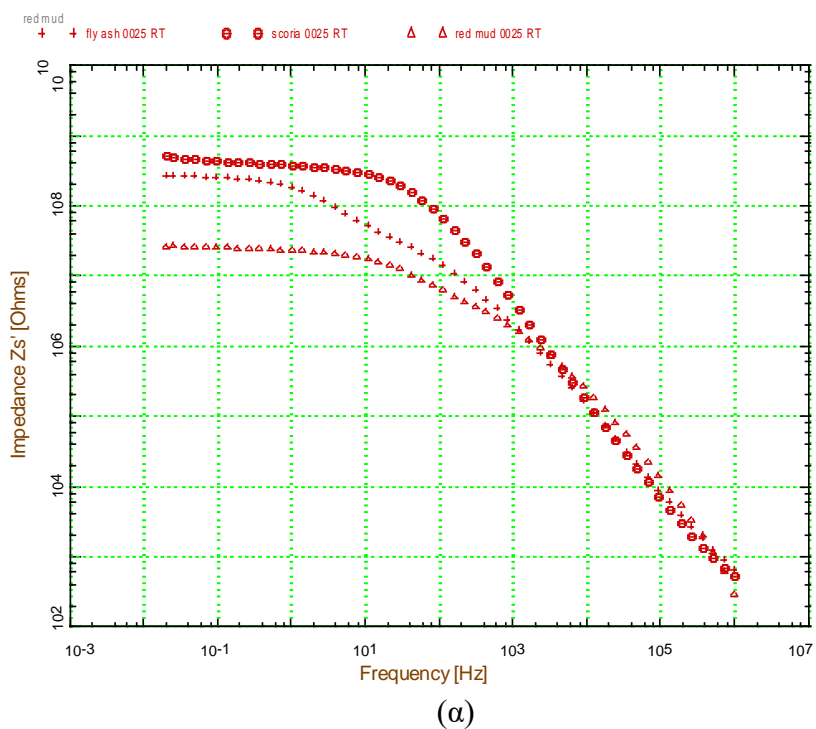
Διευρυμένες κορυφές εμφανίζονται στις μεσαίες και χαμηλές συχνότητες στα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης (Σχήμα 4.32) και της ηλεκτρικής εμπίδησης (Σχήμα 4.33). Τα χαρακτηριστικά αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως conductivity relaxation peaks είναι λιγότερο εμφανή στα φάσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δείγματα της ερυθράς ιλύος και της ιπτάμενης τέφρας, ενώ απουσιάζουν στο δείγμα της σκωρίας.



**Σχήμα 4.31:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.32:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.33:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου, για τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .

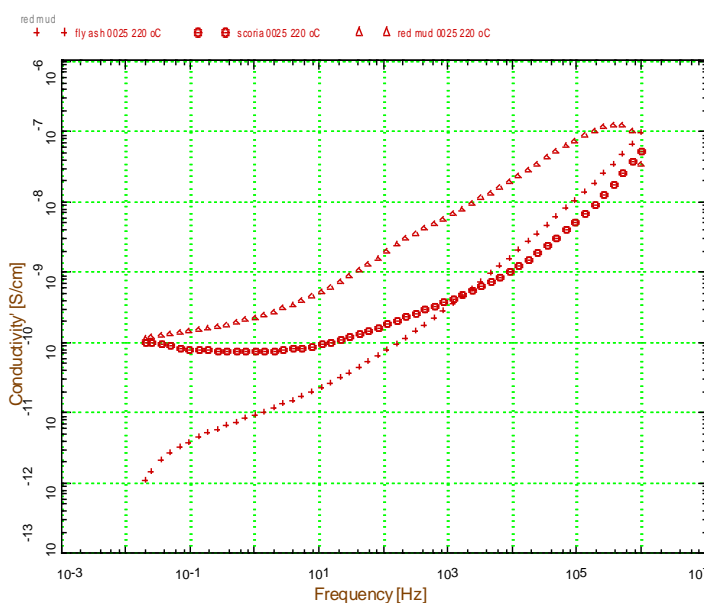


### Δείγματα κοκκομετρίας 0.025 $\mu\text{m}$ στους 220 $^{\circ}\text{C}$

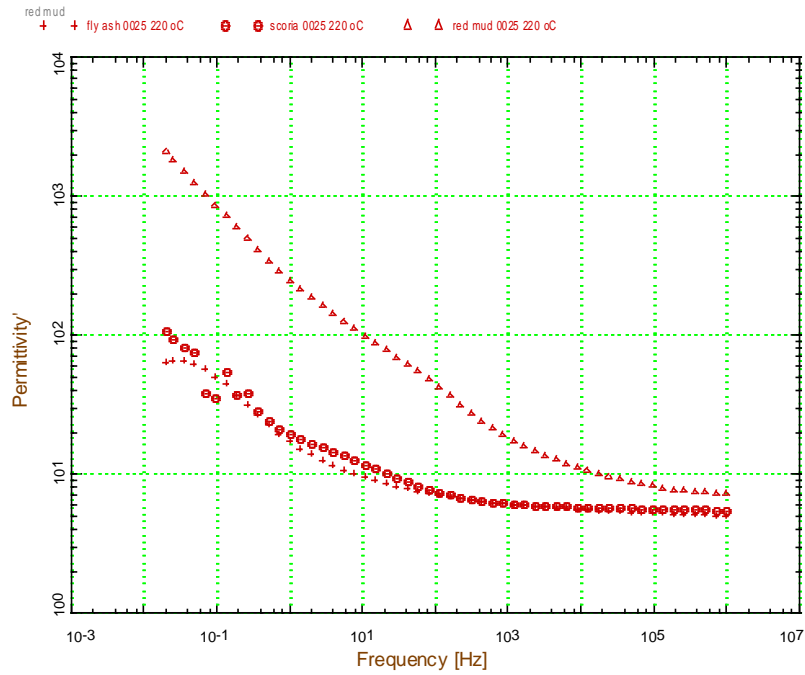
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των δειγμάτων κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ , σε θερμοκρασία 220  $^{\circ}\text{C}$  απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$ , στα Σχήματα 4.34, 4.35 και 4.36, αντίστοιχα. Οι τιμές της  $\epsilon_{\infty}$  στους 220  $^{\circ}\text{C}$  παρατίθενται στον Πίνακα 4.3.

Τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας παρουσιάζουν περίπου ταυτόσημη διηλεκτρική απόκριση (Σχήμα 4.35) ενώ το δείγμα της ερυθράς ιλύος σε όλο το εύρος των μετρούμενων συχνοτήτων εμφανίζει πολύ υψηλότερες τιμές, όπως παρατηρήθηκε και στις μετρήσεις σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 4.32). Η επίδραση της θέρμανσης των δειγμάτων στους 220  $^{\circ}\text{C}$ , ελαχιστοποιεί τη διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας και σκωρίας, αλλά φαίνεται ότι διατηρεί τα χαρακτηριστικά στο δείγμα της ερυθράς ιλύος. Αντίστοιχα, υψηλότερη είναι και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος αυτού (Σχήμα 4.34).

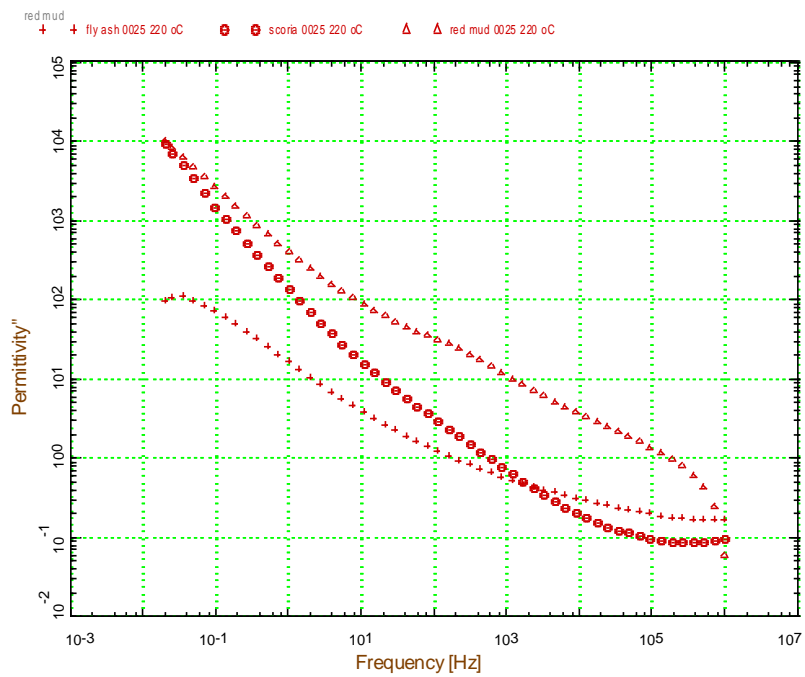
Η εμφάνιση έντονων διευρυμένων χαρακτηριστικών στα φάσματα της ερυθράς ιλύος (conductivity relaxation peaks) υποδηλώνει τη συνεισφορά μηχανισμών πόλωσης ή/και αγωγιμότητας που μπορεί να οφείλονται στην επίδραση δέσμιων καταστάσεων του νερού, καθώς και την ύπαρξη φορέων φορτίων λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης του Fe στο υλικό αυτό.



**Σχήμα 4.34:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220  $^{\circ}\text{C}$ , για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .

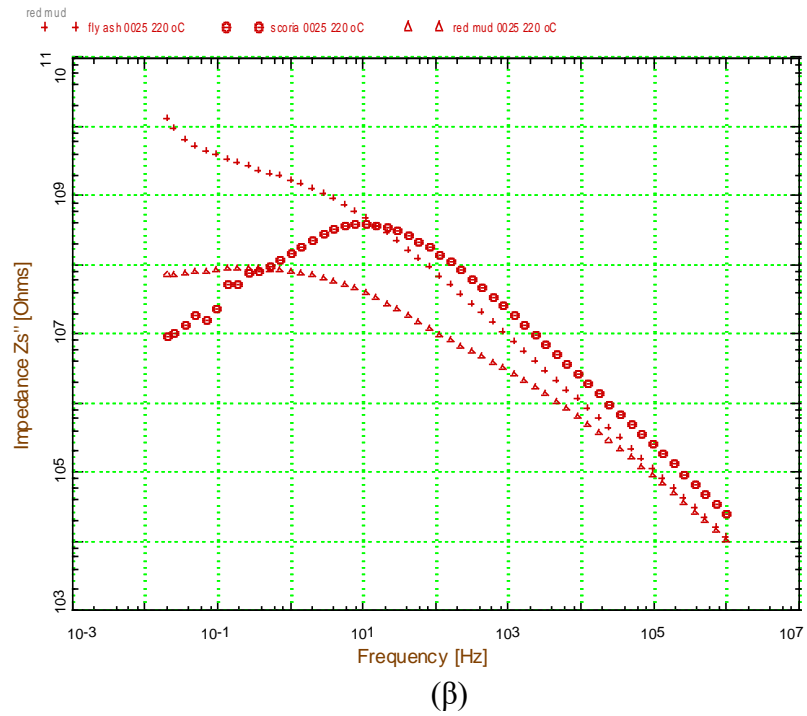
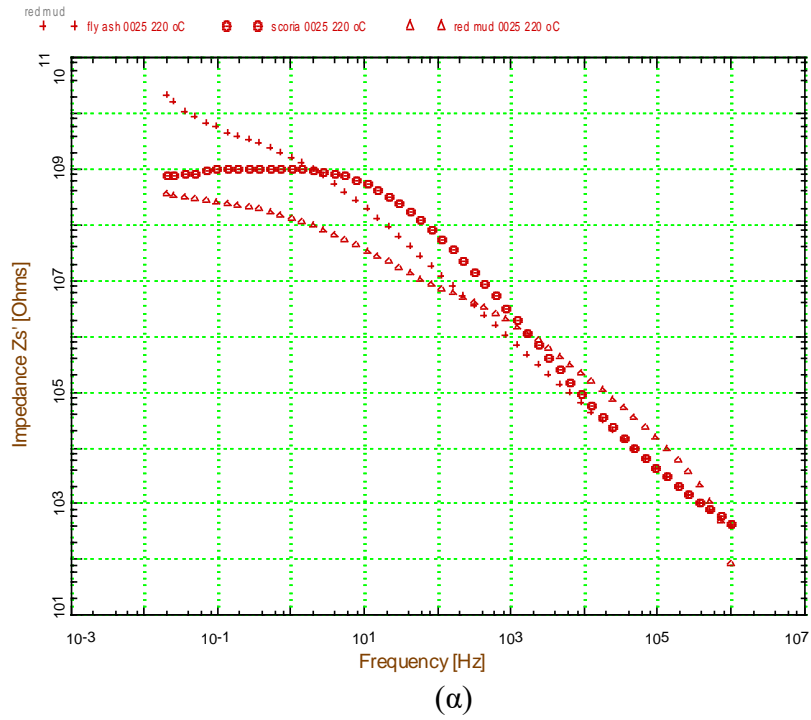


(α)



(β)

**Σχήμα 4.35:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220 °C, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.36:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία 220 °C, για όλα τα δείγματα κοκκομετρίας 0.025  $\mu\text{m}$ .

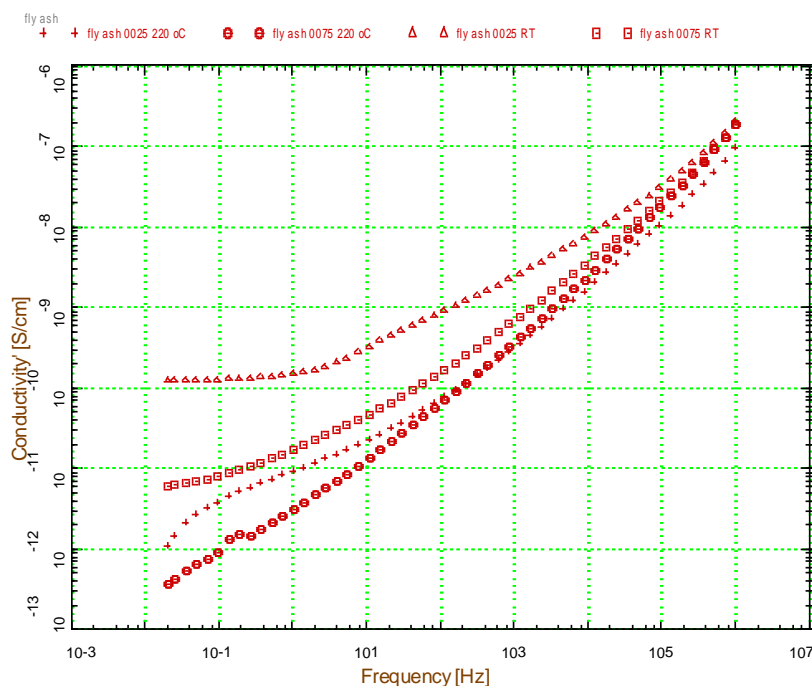
#### 4.3.2 Συγκριτική μελέτη δειγμάτων διαφορετικής κοκκομετρίας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C

##### Δείγματα ιπτάμενης τέφρας.

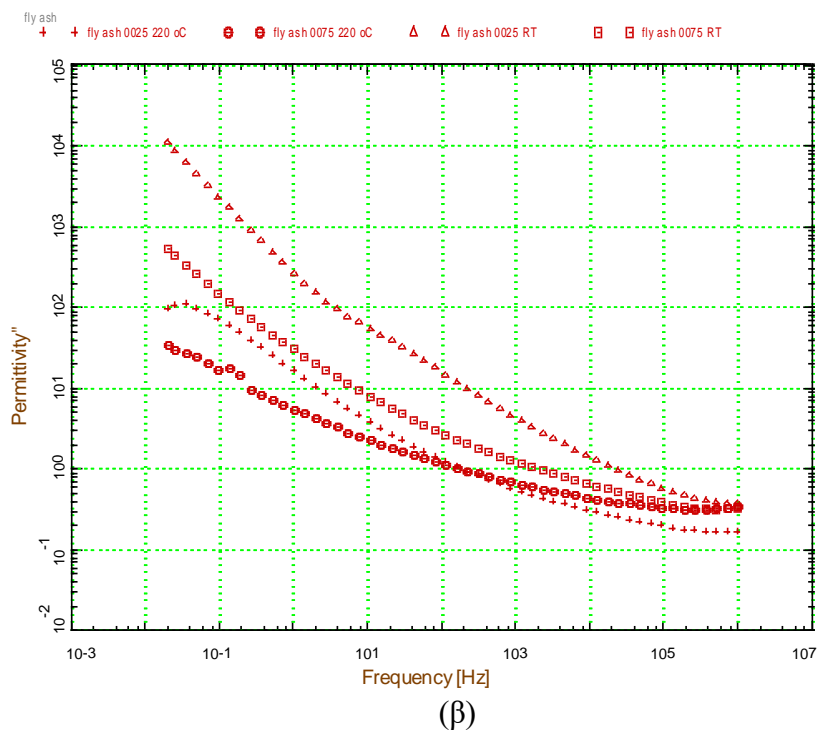
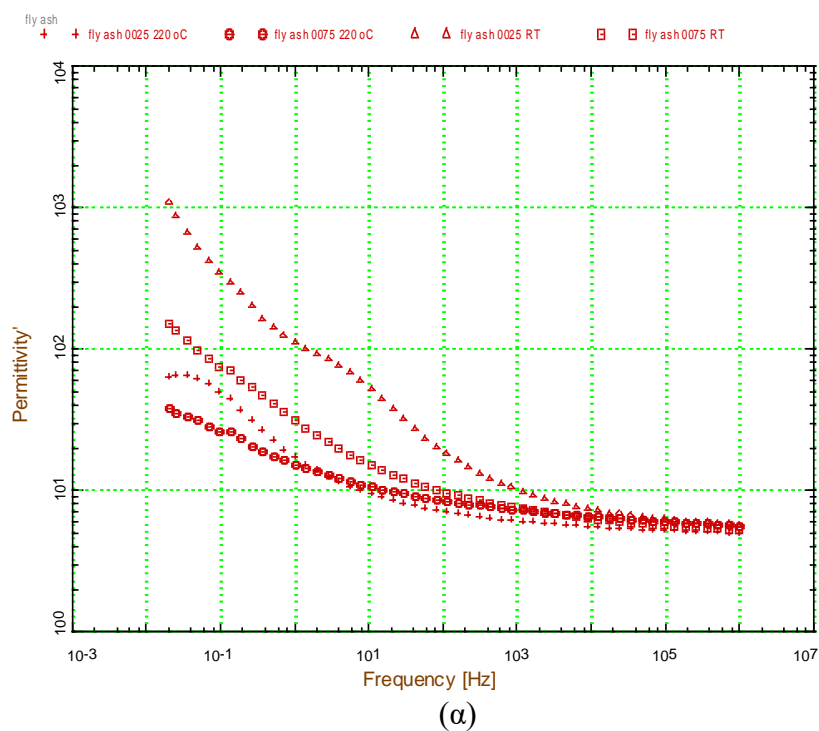
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος ιπτάμενης τέφρας στις δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ ), σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα Σχήματα 4.37, 4.38 και 4.39, αντίστοιχα.

Η επίδραση της διαφορετικής κοκκομετρίας στην αγωγιμότητα του υλικού είναι εμφανής, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όπου εμφανίζεται διαφορά πάνω από μία τάξη μεγέθους στις χαμηλές συχνότητες, όσο και στους 220 °C, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Σε κάθε περίπτωση, το χονδρόκοκκο δείγμα εμφανίζει μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και στους 220 °C. Η διαφοροποίηση αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην αυξημένη συγκέντρωση μετάλλων (Fe, Cr, Ni) στα λεπτόκοκκα δείγματα.

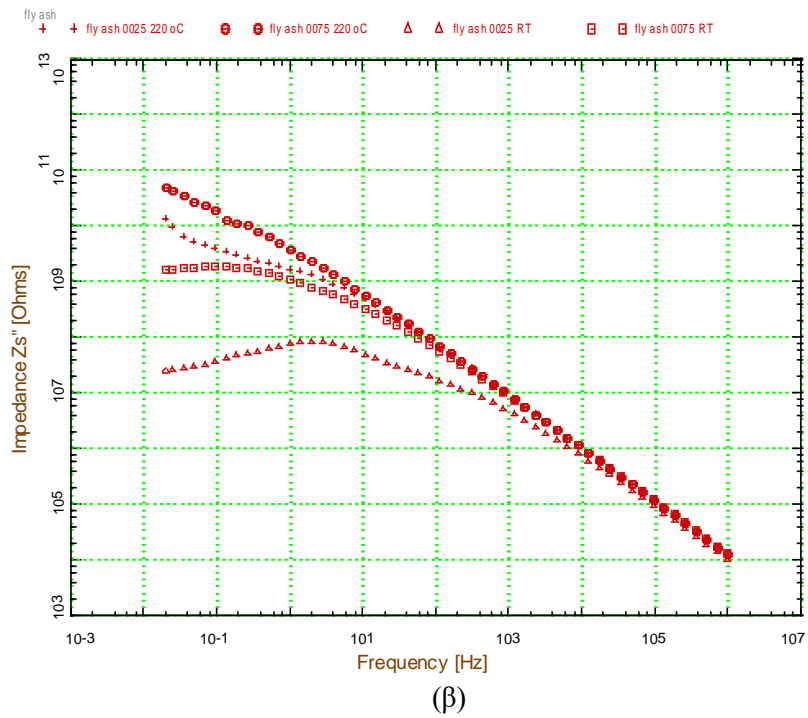
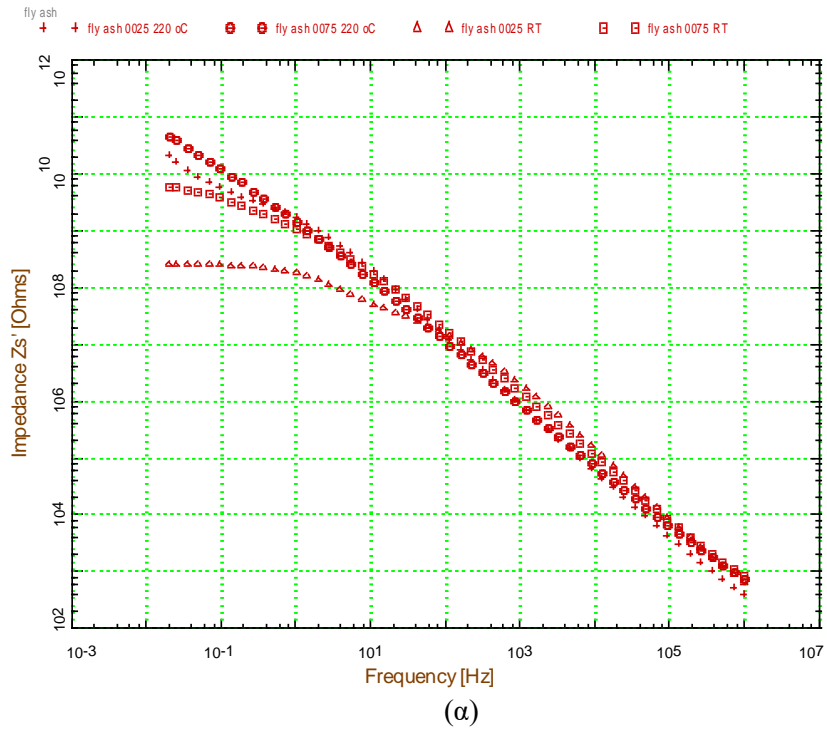
Οι τιμές της  $\epsilon_\infty$  (Πίνακας 4.3) ωστόσο δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη διαφοροποίηση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας αλλά και της κοκκομετρίας των δειγμάτων.



**Σχήμα 4.37:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.38:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .



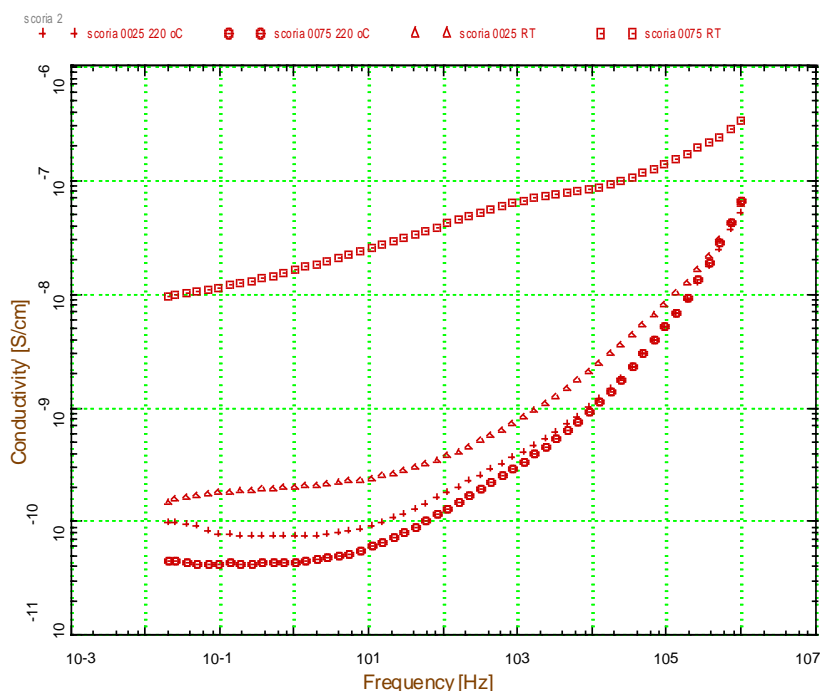
**Σχήμα 4.39:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .

## Δείγματα σκωρίας

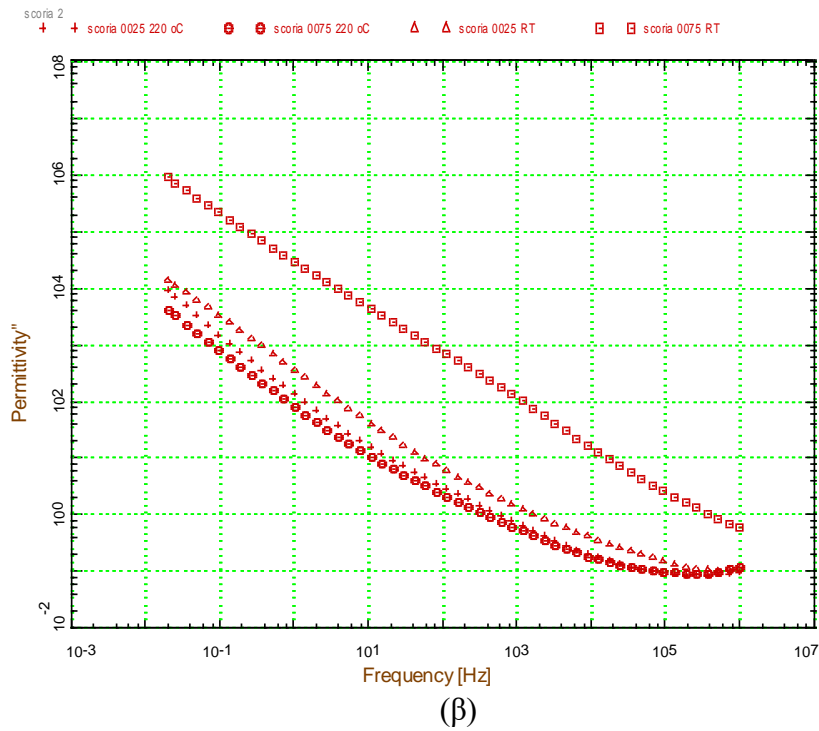
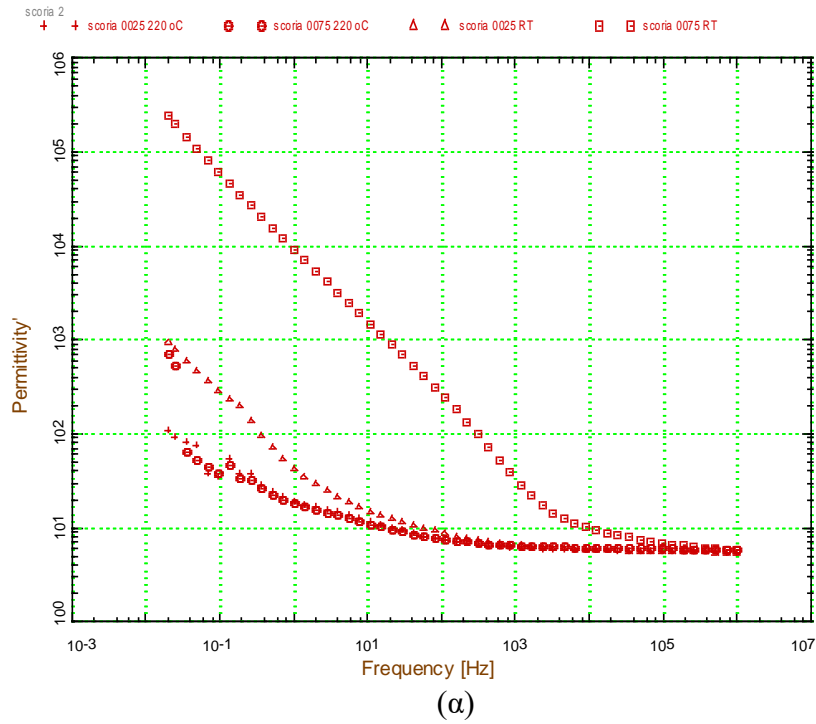
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος σκωρίας στις δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ ), σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z''$ , στα Σχήματα 4.40, 4.41 και 4.42, αντίστοιχα.

Η επίδραση της διαφορετικής κοκκομετρίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα της σκωρίας φαίνεται να είναι μικρή στους 220 °C, όπου τα δύο δείγματα παρουσιάζουν σχεδόν ταυτόσημα χαρακτηριστικά στα φάσματα όλων των αναπαραστάσεων (Σχήματα 4.40-4.42). Επίσης, οι τιμές της  $\epsilon_\infty$  (Πίνακας 4.3) δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές στις δύο διαφορετικές κοκκομετρίες.

Το χονδρόκοκκο δείγμα σκωρίας εμφανίζει μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 220 °C συγκριτικά με το δείγμα των 0.025  $\mu\text{m}$ , ενώ σε θερμοκρασία δωματίου παρατηρείται μία διαφορά 2 περίπου τάξεων μεγέθους, όπου τη μεγαλύτερη dc-αγωγιμότητα εμφανίζει αυτή τη φορά το δείγμα κοκκομετρίας 0.075  $\mu\text{m}$ . Οι μεγαλύτερες τιμές της dc-ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνάδουν με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων που παρατηρούνται στο λεπτόκοκκο δείγμα, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.2

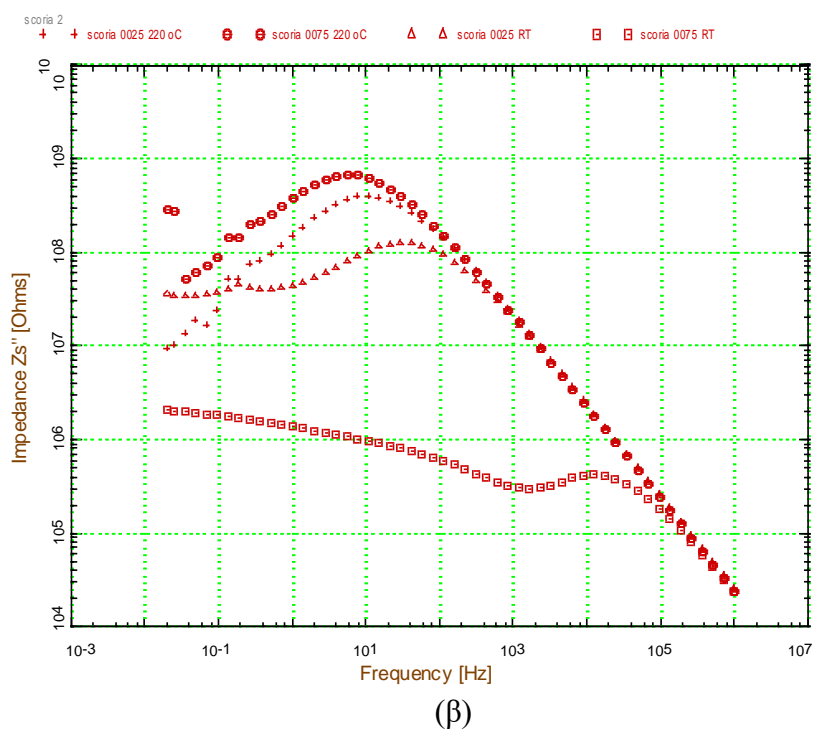
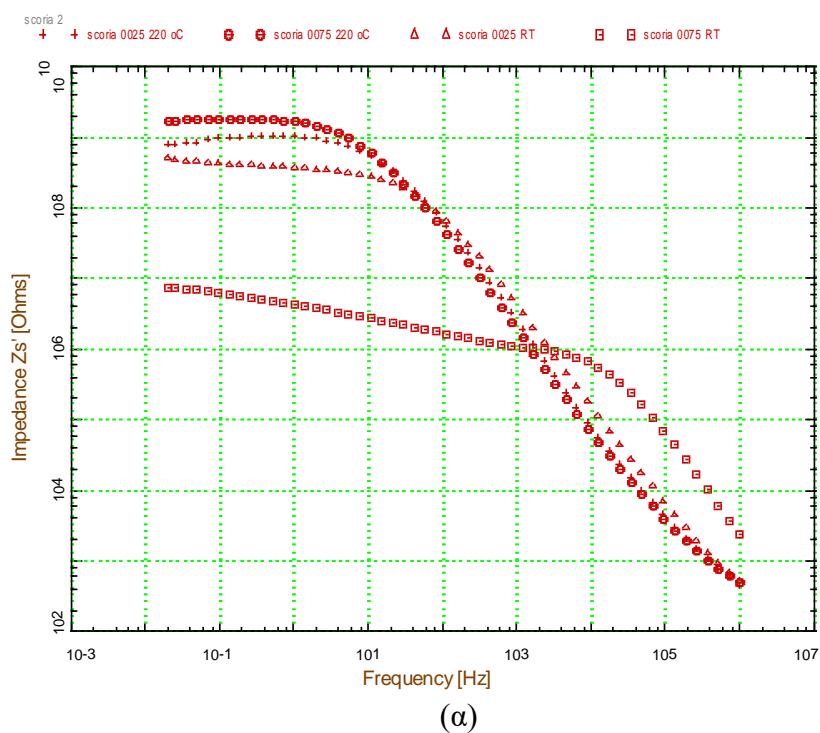


**Σχήμα 4.40:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτησης της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα σκωρίας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.41:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα σκωρίας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .





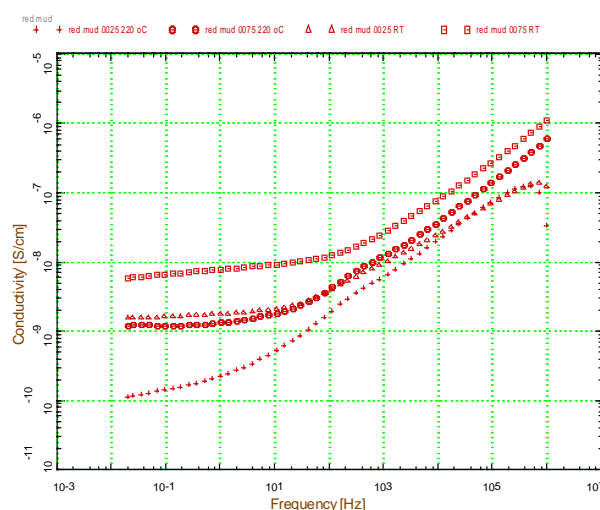
**Σχήμα 4.42:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα σκωρίας κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .

### Δείγματα ερυθράς ιλύος

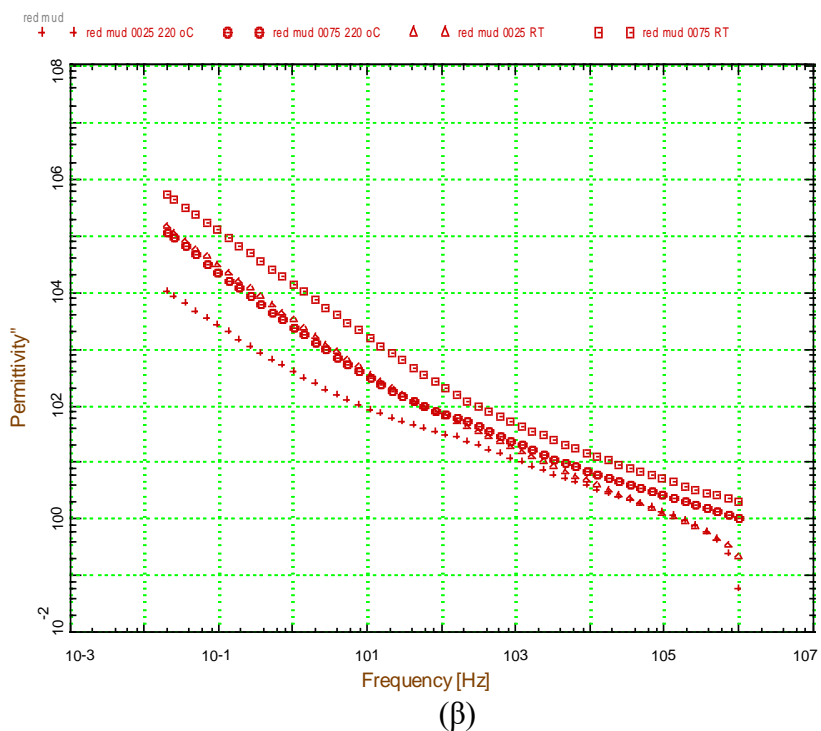
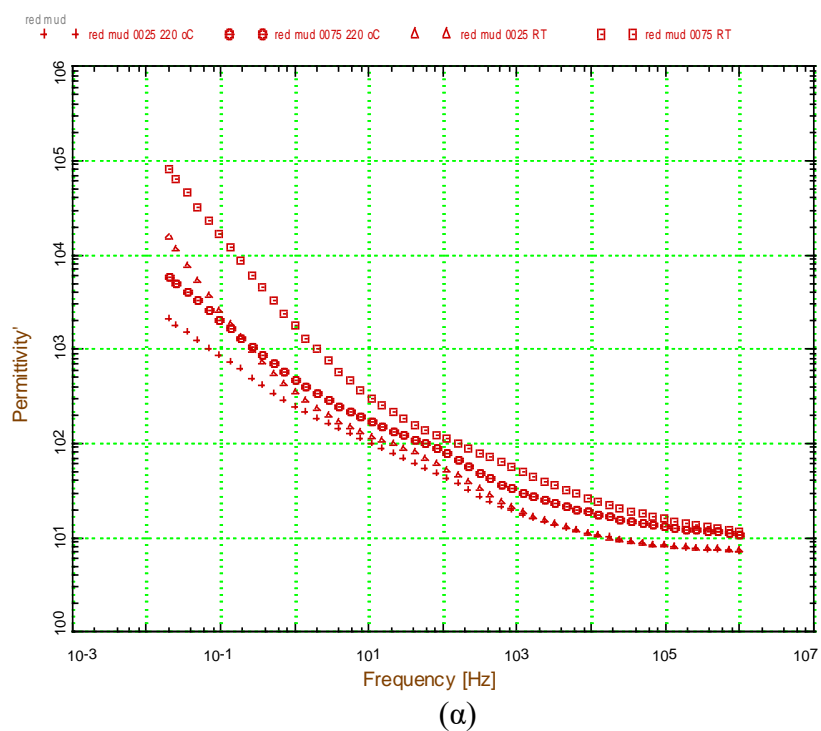
Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων του δείγματος ερυθράς ιλύος στις δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ ), σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220  $^{\circ}\text{C}$  απεικονίζονται στην αναπαράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma'$  (πραγματικό μέρος), της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  και της ηλεκτρικής εμπίδησης  $Z^*$ , στα Σχήματα 4.43, 4.44 και 4.45, αντίστοιχα.

Στη θερμοκρασία δωματίου, το δείγμα μικρότερης κοκκομετρίας (0.025  $\mu\text{m}$ ) παρουσιάζει και μικρότερη dc-ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sim 10^{-9}$  S/cm). Η ίδια συμπεριφορά παρουσιάζεται εντονότερη στους 220  $^{\circ}\text{C}$ , όπου τα δύο δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας έχουν μία τάξη μεγέθους διαφορά στην dc-ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να ερμηνευτεί με την αισθητά μεγαλύτερη συγκέντρωση Fe (51.3% έναντι 43.1%) που παρατηρείται στο χονδρόκοκκο δείγμα της ερυθράς ιλύος. Αισθητές διακυμάνσεις παρουσιάζονται επίσης στις τιμές της  $\epsilon_{\infty}$  (Πίνακας 4.3) μεταξύ των δύο διαφορετικών κοκκομετριών.

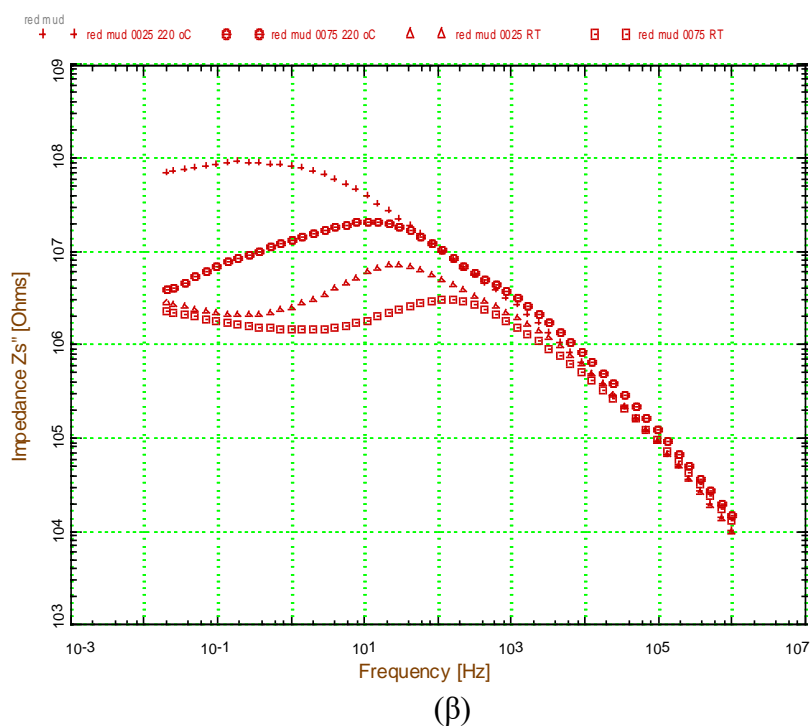
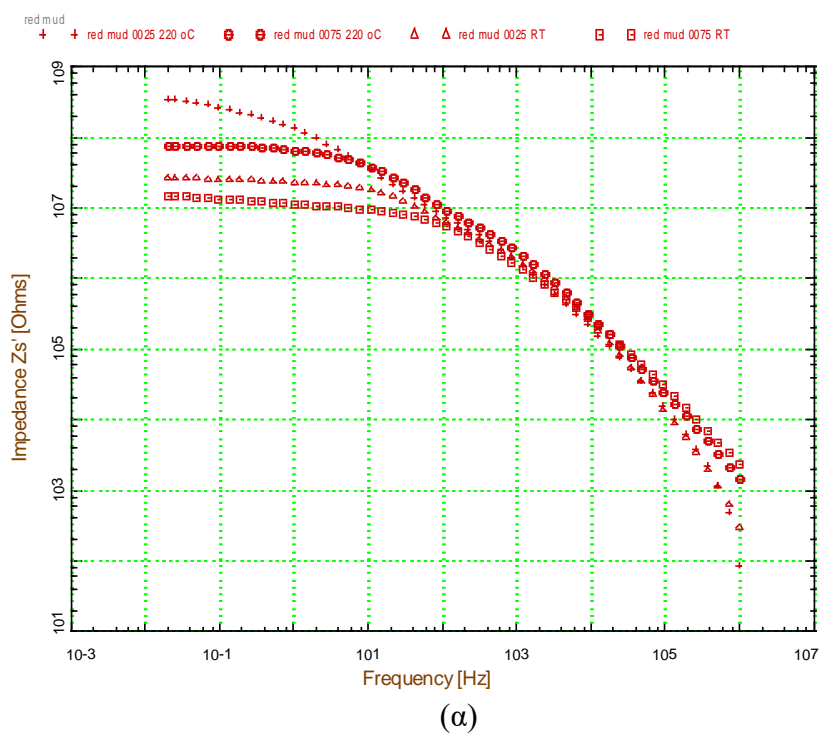
Αξιοσημείωτη είναι η παρουσία σε όλα τα δείγματα των ίδιων φασματικών χαρακτηριστικών, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας ή κοκκομετρίας. Σε όλα τα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης, γύρω από την περιοχή των 100 Hz, εμφανίζεται μία διευρυμένη κορυφή η προέλευση της οποίας είναι υπό διερεύνηση. Μετρήσεις σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι απαραίτητες προκειμένου να αποφανθούμε με ασφάλεια αν τα χαρακτηριστικά αυτά οφείλονται σε δέσμιες καταστάσεις του νερού ή σε κάποιον άλλο μηχανισμό αγωγιμότητας.



**Σχήμα 4.43:** (α) Πραγματικό μέρος, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220  $^{\circ}\text{C}$ , για τα δείγματα ερυθράς ιλύος κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.44:** (α) Πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα ερυθράς ιλύος κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .



**Σχήμα 4.45:** (α) Πραγματικό μέρος,  $Z'$  και (β) φανταστικό μέρος,  $Z''$  της ηλεκτρικής εμπέδησης  $Z^*$  ως συνάρτηση της συχνότητας, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 220 °C, για τα δείγματα ερυθράς ιλύος κοκκομετρίας 0.025 και 0.075  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4 Συγκριτική μελέτη χημικής και ορυκτολογικής σύστασης με τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες (% wt) των κοκκομετρικών δειγμάτων των υλικών σε στοιχεία μετάπτωσης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) και άλλων στοιχείων ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) που εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά, καθώς και η τιμή της dc-ηλεκτρικής αγωγιμότητας που μετρήθηκε στους 220 °C.

**Πίνακας 4.3 :** Χημική σύσταση και αγωγιμότητα κοκκομετρικών κλασμάτων των δειγμάτων

Δείγμα	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	Αγωγιμότητα (S/ cm) (dc @ 220 °C)
Σκωρία >0.075 $\mu\text{m}$	36.58	0.49	38.06	8.12	$4 \times 10^{-11}$
Σκωρία <0.025 $\mu\text{m}$	35.71	0.45	37.13	8.19	$1 \times 10^{-10}$
Ιπτάμενη Τέφρα >0.075 $\mu\text{m}$	5.81	0.79	51.78	20.38	$4 \times 10^{-13}$
Ιπτάμενη Τέφρα <0.025 $\mu\text{m}$	6.2	0.55	32.54	13.05	$2 \times 10^{-12}$
Ερυθρά Ιλύς >0.075 $\mu\text{m}$	51.29	5.26	4.88	23.88	$1 \times 10^{-9}$
Ερυθρά Ιλύς <0.025 $\mu\text{m}$	43.09	7.56	8.74	18.92	$1 \times 10^{-10}$
ANYK2 >0.075 $\mu\text{m}$	1.78	0.13	17.03	4.57	$1 \times 10^{-11}$
ANYK3 >0.075 $\mu\text{m}$	0.82	0.03	8.06	2.98	$2 \times 10^{-12}$

Με βάση τα περιεχόμενα του ανωτέρω Πίνακα 4.3 και του Πίνακα 4.1, προκύπτουν ορισμένες παρατηρήσεις σε ό,τι αφορά την ηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών σε σχέση με την κοκκομετρία και την χημική και ορυκτολογική τους σύσταση.

Για την σκωρία, παρατηρήθηκε πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται άμεσα με κοκκομετρία του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, στο δείγμα μεγαλύτερης κοκκομετρίας εμφανίζεται μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 220 °C συγκριτικά με εκείνη του δείγματος των 0.025 $\mu\text{m}$ . Συνθήκη η οποία μπορεί να ερμηνευθεί με την ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο δείγμα κοκκομετρίας >0.075 $\mu\text{m}$ , στοιχεία τα οποία, σύμφωνα με τον Πίνακα 4.1 της ορυκτολογικής σύστασης, πιθανό να συμπεριλαμβάνονται στο άμορφο που αποτελεί το 95% του δείγματος..

Για την ιπτάμενη τέφρα, παρατηρήθηκε πως η κοκκομετρία παίζει σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα του υλικού. Συγκεκριμένα το χονδρόκοκκο δείγμα της

ιπτάμενης τέφρας εμφανίζει μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 220 °C σε σχέση με το λεπτόκοκκο δείγμα. Η παρατήρηση αυτή πιθανό να μπορεί να ερμηνευθεί από την ύπαρξη μεγαλύτερης περιεκτικότητας  $\text{SiO}_2$  και  $\text{Al}_2\text{O}_3$  στον χονδρόκοκκο δείγμα, το οποίο συνάδει με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1 όπου βλέπουμε ότι το δείγμα μας απαρτίζεται σε σημαντικό ποσοστό από χαλαζία. Τα στοιχεία αυτά είναι γνωστά για την κακή τους ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Για την ερυθρά ιλύ, παρατηρήθηκε πως και σε αυτό η κοκκομετρία έχει αρκετή σημασία, καθώς το δείγμα κοκκομετρίας  $<0.025\mu\text{m}$  εμφανίζει μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με το δείγμα μεγαλύτερης κοκκομετρίας στους 220 °C. Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη μεγαλύτερης περιεκτικότητας  $\text{SiO}_2$  και  $\text{TiO}_2$  στο λεπτόκοκκο δείγμα, η ανωτέρω συνθήκη θα μπορούσε να συνδέεται άμεσα με την χημική σύσταση. Άξιο αναφοράς αποτελεί το ποσοστό  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  που εμφανίζεται στο χονδρόκοκκο δείγμα, το οποίο είναι σύμφωνο με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.1, σύμφωνα με τον οποίο το μεγαλύτερο μέρος του υλικού αποτελείται από αιματίτη. Παρά την ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  στο δείγμα αυτό, δεν φαίνεται να συνάδει με την παραπάνω παρατήρηση.

Για τα ANYK2 και ANYK3 στα οποία πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις μόνο για τα κοκκομετρία  $>0.075\mu\text{m}$  παρατηρήθηκε πως εμφανίζουν σχετικά μικρή αγωγιμότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα ίδιας κοκκομετρίας.

Συγκρίνοντας τα δείγματα μεταξύ τους παρατηρείται πως την μικρότερη αγωγιμότητα παρουσιάζει το δείγμα κοκκομετρίας  $>0.075\mu\text{m}$  της ιπτάμενης τέφρας, το οποίο ταυτόχρονα φαίνεται να έχει και την μεγαλύτερη περιεκτικότητα  $\text{SiO}_2$ . Η παρατήρηση αυτή φαίνεται να επιβεβαιώνει την σημασία της χημικής σύστασης στην αγωγιμότητα των υλικών και συγκεκριμένα του διοξειδίου του πυριτίου.

## Κεφάλαιο 5 : Συμπεράσματα

Με την πραγματοποίηση ηλεκτρικών μετρήσεων στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, έγινε σαφής η επίδραση της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης, αλλά και της κοκκομετρίας, στις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών. Συγκεκριμένα, μέσω την τεχνικής διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρατηρήθηκαν οι μεταβολές των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών, σε διάφορες θερμοκρασίες (δωματίου, 105 °C, 160 °C, 220 °C), για τα ακραία κοκκομετρικά κλάσματα των υλικών ( $>0.075\mu\text{m}$ ,  $<0.025\mu\text{m}$ ).

Για τα δείγματα ιπτάμενης τέφρας, παρατηρήθηκε πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται άμεσα από την κοκκομετρία και τη χημική σύσταση του υλικού, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου στην οποία εμφανίζεται διαφορά μεταξύ τους πάνω από μία τάξη μεγέθους, όσο και στους 220 °C όπου εκεί η διαφορά είναι μικρότερου βαθμού.

Για τα δείγματα σκωρίας, παρατηρήθηκε πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται άμεσα με κοκκομετρία του υλικού καθώς και από την χημική του σύσταση. Πιο συγκεκριμένα στο χονδρόκοκκο δείγμα εμφανίζεται λίγο μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 220°C συγκριτικά με εκείνη του δείγματος των  $0.025\mu\text{m}$ , εμφανίζουν όμως σχεδόν ταυτόσημα χαρακτηριστικά σε όλα τα φάσματα των αναπαραστάσεων.

Για τα δείγματα ερυθράς ιλύος, είναι εμφανής η επίδραση της χημικής σύστασης του υλικού στις διαφορετικές κοκκομετρίες καθώς το δείγμα κοκκομετρίας  $<0.025$  εμφανίζει μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Όμοια συμπεριφορά αλλά εντονότερη παρουσιάζεται στους 220°C, όπου τα δείγματα διαφορετικής κοκκομετρίας έχουν διαφορά μίας τάξης μεγέθους. Επιπλέον υπάρχει παρουσία ιδίων φασματικών χαρακτηριστικών σε όλα τα δείγματα ανεξαρτήτως κοκκομετρίας ή θερμοκρασίας.

Για τα δείγματα ANYK2 και ANYK3 πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις μόνο για τα κοκκομετρία  $>0.075\mu\text{m}$ , όπου παρατηρήθηκε πως εμφανίζουν σχετικά μικρή αγωγιμότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα ίδιας κοκκομετρίας. Με την μελέτη των αποτελεσμάτων συμπεραίνεται πως οι ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών και συγκεκριμένα η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την κοκκομετρία των υλικών, την χημική αλλά και την ορυκτολογική τους σύσταση. Συνθήκη που οδηγεί στην παραδοχή, πως τα υλικά που μελετήθηκαν θα πρέπει να ληφθούν υπόψη ως πολύτιμες βιώσιμες εναλλακτικές ορυκτών πρώτων υλών για την κατασκευή ηλεκτρονικών και ηλεκτρολογικών υλικών με μονωτικές ιδιότητες.

## Βιβλιογραφία

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία :

- Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials, <https://www.keysight.com/zz/en/assets/7018-01284/application-notes/5989-2589.pdf>
- Canımkuşbey, B. (2020). Investigation dielectric and morphological properties of fly ash collected from thermal power plant. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 15(4). <https://doi.org/10.1002/apj.2437>.
- Choudhary, R. N. P., Pati, B., Das, P. R., Dash, R. R., & Swain, S. (2014), Development of electronic materials from industrial waste red mud. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25(1), 202–216. <https://doi.org/10.1007/S10854-013-1574-7>
- Concept Turnkey Dielectric, Conductivity and Impedance Spectrometers with Temperature Control, [https://www.novocontrol.de/php/turn\\_key\\_10\\_90.php](https://www.novocontrol.de/php/turn_key_10_90.php)
- Dai, L., Hu, H., Jiang, J., Sun, W., Li, H., Wang, M., Vallianatos, F., Saltas, V. (2020), An Overview of the Experimental Studies on the Electrical Conductivity of Major Minerals in the Upper Mantle and Transition Zone. Materials, 13, 408. <https://doi.org/10.3390/ma13020408>
- Galvez-Martos J.L., Styles D., Schoenberger H and Zeschmar-Lahl B. (2018), Construction and demolition waste best management practice in Europe, Resources, Conservation and Recycling, 136:166-178.
- Kartam N., Al-Mutairi N., Al-Ghusain I. and Al-Humoud J. (2004), Environmental management of construction and demolition waste in Kuwait, Waste management, 24:1049-1059. Jaeger J. C., Cook NGW and Zimmerman R.W. (2007). Fundamentals of Rock Mechanics, 4 th Ed., Blackwell.
- Kostakis G. (2009), Characterization of the fly ashes from the lignite burning power plants of northern Greece based on their quantitative 54 mineralogical composition, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.007.
- Martín-Morales M., Zamorano M., Ruiz-Moyano A. and Valverde-Espinosa I. (2011), Characterization of recycled aggregates construction and demolition



waste for concrete production following the Spanish Structural Concrete Code EHE-08.

- Rooholamini H., Sedghi R., Ghobadipour B., Adresi M. (2019), Effect of electric arc furnace steel slag on the mechanical and fracture properties of roller-compacted concrete, *Construction and Building Materials* 211.
- Roussat, N., Dujet, C., & Méhu, J. (2009). Choosing a sustainable demolition waste management strategy using multicriteria decision analysis. *Waste management*, 29 1, 12-20.
- Saltas, V., Chatzistamou, V., Pentari, D., Paris, E., Triantis, D., Fitis, I., Vallianatos, F. (2013), Complex electrical conductivity measurements of a KTB amphibolite sample at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics* 139, 169-175. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.016>
- Saltas, V.; Vallianatos, F.; Gidarakos, E. (2013), Charge transport in diatomaceous earth studied by broadband dielectric spectroscopy. *Applied Clay Science*, 80–81, 226-235, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.028>
- Santamaria A., Faleschini F., Giacomello G., Brunelli K., San Jose J.T. (2018), Pellegrino C., Pasetto M., Dimensional Stability of electric arc furnace slag in civil engineering applications, *Journal of Cleaner Production* 205.
- S. Sushil, V.S. Batra, (2008), Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol.81.
- Saltas, V., Pentari, D., Vallianatos, F. (2021). Complex Electrical Conductivity of Biotite and Muscovite Micas at Elevated Temperatures: A Comparative Study. <https://doi.org/10.3390/ma13163513>
- Saltas, V., F. Vallianatos, F., Soupios, P., Makris, J., , Triantis, D. (2007). Dielectric and conductivity measurements as proxy method to monitor contamination in sandstone. *Journal of Hazardous Materials*
- Valmir José da Silva, Ester Pires de Almeida, Wherllyson Patrício Gonçalves, Raphael Borges da Nóbrega, Gelmires de Araújo Neves, Hélio de Lucena Lira, Romualdo Rodrigues Menezes, Lisiane Navarro de Lima Santana (2019). Mineralogical and dielectric properties of mullite and cordierite ceramics produced using wastes, *Ceramics International* 45, 4692-4699, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.161>.

- Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia (2006), Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, Journal of Hazardous Materials Vol.137.

#### **Ελληνική βιβλιογραφία :**

- Η. Σταμπολιάδης (2004), σημειώσεις του μαθήματος μηχανική των τεμαχιδίων.
- Βασιλική Δ. Καρμάλη (2015), Βελτιστοποίηση Λειτουργίβησης Χαλαζίτη σε Σφαιρόμυλο, Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Γαλετάκης Μ., Βασιλείου Α., Πιπερίδη Χ., Σουλτανά Α., Κομνίτσας Κ., Στειακάκης Ε. και Γκίνος Μ. (2015), Διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής δομικών στοιχείων από λατομική παιπάλη και ανακυκλωμένα αδρανή προερχόμενα από απόβλητα εκσκαφών - κατεδαφίσεων - κατασκευών, 4ο Πανελλήνιο Συνέδριο της ΕΒΙΠΑΡ, Θεσσαλονίκη.
- Ζαχαράκη Δ. (2009), Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων. Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Θωμαΐδης Ε. (2009), Διερεύνηση δυνατοτήτων αξιοποίησης της ερυθράς Ιλύος του Αγ. Νικολάου Βοιωτίας στην παρασκευή δομικών κεραμικών, (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης).
- Ιωάννης Β. Βαγγελάτος (2008), Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στις βιομηχανίες τσιμέντου, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, Οκτώβριος.
- Καλλίθρακας-Κόντος Ν. (2011), Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-Χ, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Καραμπέρη Α.Ε. (2013), Ανάπτυξη σύνθετων δομικών υλικών με χρήση υαλοθραύσματος και υαλοποιημένων απορριμμάτων. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- Καρμάλη Β. (2018), Εμπλουτισμός Λατεριτών με Εκλεκτική Λειτουργίβηση, Διπλωματική εργασία, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κομνίτσας Κ. (2017), Βιομηχανική Οικολογία, Διδακτικές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

- Κωστάκης Γ. (1996), Σύσταση και τεχνολογικές χρήσεις των λιγνιτικών τεφρών των ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. της περιοχής Πτολεμαΐδας – Αμυνταίου, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά.
- Κωστάκης Γ. (2004), Μελέτη της σύστασης της τέφρας λιγνιτικών ΑΗΣ της Δ.Ε.Η. , Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Κωστάκης Γ (1999), Κεφάλαια ακτινοσκοπίας των κρυστάλλων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- Μαργαρίτη Ελπίδα (2006), Ανίχνευση ρυπαντικών ουσιών σε πορώδη γεωυλικά με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος, Τ.Ε.Ι Κρήτης – Παράρτημα Χανίων.
- Πεντάρη Δ. (2018), Σημειώσεις του Εργαστηρίου Γεωχημείας, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Στρατάκης Α. (2014), Εκτίμηση της συμπεριφοράς τήξης των τεφρών των λιγνιτικών ατμοηλεκτρικών σταθμών της Βόρειας Ελλάδας με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης - Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

#### **Διαδύκτιο:**

- [www.redmud.org](http://www.redmud.org)
- [www.larco.gr](http://www.larco.gr)
- [www.novocontrol.de](http://www.novocontrol.de)
- Η μεταλλευτική βιομηχανία στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας (2022), <https://www.oryktosploutos.net>